

THESE DE DOCTORAT

Présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Pour obtenir le titre de :
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Discipline :
Instrumentation et Analyses Avancées

Par

Laurent PACCOU

Développement d'environnements automatisés pour
des applications dans le domaine de l'optique.

Soutenue le 30 juin 2005 devant la commission d'examen

Membres du Jury

O. Parriaux	Professeur Université J. Monnet Saint Etienne	Rapporteur
D. Bormann	Maître de Conférences Université d'Artois	Rapporteur
M. Descamps	Professeur Université de Lille 1	Examineur
E. Fertein.	Ing. Rech. ULCO Dunkerque	Examineur
M. Douay	Professeur Université de Lille 1	Directeur de Thèse : Réseaux de Bragg
A. Hédoux	Professeur Université de Lille 1	Directeur de Thèse : Spectroscopie Raman
Y. Guinet	Maître de Conférences Université de Lille 1	Directeur de Thèse : Spectroscopie Raman

**A Christelle et Antoine
Ainsi qu'à ma famille**

Il y a deux choses que l'expérience doit apprendre :

La première c'est qu'il faut beaucoup corriger ;
La seconde c'est qu'il ne faut pas trop corriger.

Eugène Delacroix.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de deux laboratoires de l'U.F.R de Physique : au Laboratoire Physique des Lasers, Atomes et Molécules d'une part et au Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires d'autre part. J'exprime tout d'abord ma gratitude à chacun des directeurs Monsieur Marc DESCAMPS pour le LDSMM, et Monsieur Jean-Michel ROBBE pour le PHLAM.

Je souhaite remercier vivement Marc DOUAY pour m'avoir encadré au sein de l'équipe photonique tout au long de mon travail sur les réseaux de Bragg. Tout aussi vivement, je remercie Alain HEDOUX et Yannick GUINET pour m'avoir encadré dans mon travail en spectroscopie Raman.

Je remercie également les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail : Messieurs Olivier Parriaux et Denis Bormann rapporteurs, et Messieurs Marc Descamps, et Eric Fertein membres du jury .

Je souhaite également associer à mes remerciements l'ensemble de tous mes collègues au sein de l'UFR qui m'ont accompagné et soutenu durant mes travaux : Jonanthan Courbe, Frédérick Debacker, Patrick Derollez, Jean-Luc Guesquin, Manuel Kerrinck, Matthieu Lancry Jacques Lefebvre, Alain Lecluse, Daniel Lesage, Dominique Prevost, Gilbert Martinelli, Jean Pesez, Jean-luc Régnier,... Ils m'ont apportés beaucoup d'énergie par leurs échanges professionnels et/ou extra-professionnels.

Ces remerciements sont également l'occasion pour moi de remercier Jean-Luc Destombes, Jean-Marc Lapauw et Pierre Viry qui ont largement contribué à ma formation professionnelle.

Enfin ces remerciements ne seraient pas complets, si je n'avais pas une pensée pour tout ceux qui, par leur inertie ou leur obstruction, ont contribué à renforcer ma volonté de poursuivre ma formation. C'est peut-être aussi cela la formation par la recherche...

INTRODUCTION

GENERALE

Concepts Généraux de l'instrumentation :

En instrumentation, on est très souvent amené à effectuer des mesures au cours desquelles est toujours réalisée la même suite d'opérations. Des systèmes ont été conçus dans lesquels sont établis des liaisons, ou des chemins de transferts de l'information entre les différents appareils dans le but d'automatiser les prises de mesures. Toutes les tâches accomplies par un opérateur dans une méthode manuelle classique sont alors réalisées par le système dans une méthode automatique.

L'objectif principal de l'automatisation de procédés est d'obtenir une meilleure reproductibilité des mesures, mais aussi d'atteindre des niveaux de précision hors d'atteinte pour un opérateur humain.

Le travail présenté dans ce mémoire, présente ces deux aspects de l'instrumentation d'expériences scientifiques : d'une part la reproductibilité des mesures avec l'établissement de protocoles expérimentaux pour la spectroscopie Raman, et d'autre part la précision extrême de positionnement dans la réalisation d'un banc d'inscription de réseaux de Bragg.

Aujourd'hui la croissance très importante des communications numériques via Internet ou les réseaux téléphoniques ont nécessité le développement d'infrastructures de télécommunication. Le développement des communications optiques à multiplexage dense en longueur d'onde (WDM) passe par la mise au point de composants à fibre optique adaptés tels que les réseaux de Bragg apodisés de longueur supérieure à 10 cm ou de source laser à fibre DFB. La réalisation de ces composants nécessite le développement de méthodes spécifiques de photo-inscription : des méthodes de type interférométrique contrôlées par informatique.

Les difficultés de cette technique sont de connaître en temps réel la position de la fibre optique afin de l'utiliser dans une boucle d'asservissement. De plus, il faut également que la mesure ne perturbe pas la position. Enfin cette méthode est très sensible aux perturbations mécaniques.

L'objectif a été de réaliser un nouveau banc d'inscription de réseau de Bragg pour ce faire il a fallu :

- Choisir un capteur de position de type interférométrique, capable de fournir l'information sur la position de la fibre optique dans un champ de franges, et déterminer les actionneurs afin de déplacer la fibre optique.

- Concevoir le dispositif mécanique permettant l'assemblage du capteur de position (règle HEIDENHAIN), et des actionneurs (platine de déplacement piézoélectrique Melles Griot et micrométrie Schneeberger).
- Réaliser l'interfaçage des différents éléments du banc d'inscription dans une boucle d'asservissement.
- Démontrer la fonctionnalité du nouveau banc d'inscription par la réalisation de composants par assemblage de réseaux Bragg élémentaires dans de la fibre hydrogénée.

Ce travail est réalisé au Laboratoire de Physique des Laser et Molécules.

L'objectif des études menées au Laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires est d'analyser les situations de métastabilité et les évolutions hors équilibre des matériaux moléculaires désordonnés. Ces analyses portent sur la structure, la microstructure et la dynamique en privilégiant les suivis en temps réel. Les principaux thèmes concernent les cristaux désordonnés et vitreux, les transformations et relaxations de liquides moléculaires (simples et biphasés). Plus récemment, les thématiques ont évolué (en liaison avec les industries pharmaceutique et agroalimentaire) vers l'étude de nouvelles voies d'amorphisation des matériaux que constituent les techniques de broyage mécanique, de déshydratation, ou l'application de hautes pressions. La spectroscopie Raman est une technique parfaitement adaptée à ce type d'analyse. Les caractéristiques du spectromètre du laboratoire (sensibilité, distance focale, analyse micro et macro) permettent l'étude in situ d'évolutions dynamiques, structurales et micro-structurales sous différentes contraintes (température, pression, humidité contrôlée). Cependant l'adaptation de l'environnement échantillon sur le dispositif d'analyse n'était pas réalisée. L'objectif a été de réaliser l'instrumentation des sorties micro et macro-analyse du spectromètre afin de réaliser :

- Le positionnement d'une platine linkam sur la platine motorisée située sur la sortie microscopique.
- Un dispositif mécanique destiné au positionnement précis d'un cryostat OXFORD Instruments (OPTISTAT) destiné à l'analyse d'échantillons macroscopiques.
- L'adaptation sous l'objectif du microscope Raman d'une cellule haute pression ($P > 10$ GPa) et d'un micro cryostat (MICROSTAT) OXFORD Instruments.

Ce travail de doctorat réalisé au sein de deux laboratoires de l'UFR de Physique par la voie de la formation continue (LDSMM et PhLaM) est la démonstration du besoin de plus en plus important du développement de l'instrumentation des expériences.

La réalisation d'un nouveau banc d'inscription de réseaux de Bragg et le développement de l'environnement échantillon du spectromètre Raman ne sont ni un travail sur la photosensibilité ni un travail sur la physique des matériaux mais représente un travail en instrumentation. Il constitue néanmoins le point de départ indispensable pour des travaux futurs.

Ce mémoire est articulé en deux parties principales :

Les réseaux de Bragg

La spectroscopie Raman.

La première partie est consacrée aux réseaux de Bragg, elle se divise en trois chapitres.

Le chapitre I intitulé : « Généralités des Réseaux de Bragg » est un chapitre introductif sur la fibre optique, sa fabrication, la propagation...Il propose un rappel bibliographique concernant les réseaux de Bragg et leur fabrication.

Le chapitre II sous le titre : « Dispositif Expérimental », est la description détaillée des éléments et du montage composant le banc d'inscription. Ce chapitre a également pour objet de présenter la philosophie de l'automatisation du banc d'inscription.

Le chapitre III est la présentation des résultats. Il est l'occasion de décrire les divers essais et d'exposer l'utilisation du banc d'inscription.

La deuxième partie de ce mémoire est spécialement dédiée à mes activités de développements de l'environnement échantillon du spectromètre Raman. Le développement de la partie échantillon du spectromètre a pour objectif principal de permettre des analyses de matériaux en fonction de la température et (ou) de la pression.

Le chapitre IV nommé : « Introduction des études Raman » permet de situer le cadre des études dans les thématiques du Laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires.

Le chapitre V appelé : « Généralités : La spectroscopie Raman et l'appareillage » est l'objet de présenter brièvement les principes de la spectroscopie Raman. Il est aussi l'occasion de présenter les caractéristiques générales des matériaux utilisés afin de justifier le développement de l'instrumentation du spectromètre.

Le chapitre VI sous le titre : « Expérimentations : Spectroscopie Raman » présente en détails les divers éléments composant la chaîne d'instrumentation. De la même manière qu'aux chapitres précédents, il sera proposé un rappel des principales caractéristiques des composés étudiés : le Triphénylphosphite, le Tréhalose et le Cyanoadamantane avec le souhait de les situer dans le cadre des études. La mise en œuvre des divers environnements sera illustrée par des expériences sur ces matériaux tout en comparant nos résultats avec ceux présentés dans la littérature.

Chapitre I

Généralités : Les Réseaux de Bragg

Chapitre I : Généralités, les réseaux de Bragg.

I) Introduction

Ce premier chapitre effectue un rappel sur les réseaux de Bragg. Après un premier paragraphe consacré à rappeler l'origine de l'emploi du nom de Bragg dans les composants optiques, nous présenterons les principales caractéristiques des fibres optiques et de la photosensibilité. Enfin, la plus grande partie de ce chapitre est consacrée à un état de l'art sur les réseaux de Bragg, la méthode d'inscriptions et les paramètres des réseaux de Bragg utilisés dans ce travail.

II) Épistémologie :

Les Réseaux de Bragg sont des composants bien connus dans le milieu des réseaux de télécommunication optique. Mais on peut se demander pourquoi ces composants portent le nom de Sir William Henry Bragg (1862-1942) et de son fils Sir Wiliam Lawrence Bragg (1890-1971).

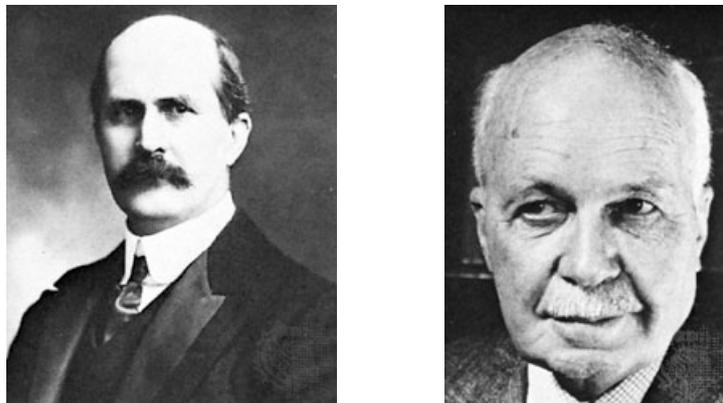


Figure 1: Sir William Bragg (gauche) Sir Lawrence Bragg (droite)

Ils établirent la loi donnant l'agencement des atomes dans un cristal. Cette loi permet de calculer les directions de diffraction des rayons X par les cristaux (Loi de Bragg 1912). Ils ont obtenu le Prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs découvertes des structures cristallines. Le principe de la loi de Bragg considère que l'agencement des atomes dans les cristaux s'effectue suivant une série de plans équidistants. Cette loi exprime la condition permettant

d'observer la diffraction par un réseau cristallin d'une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde λ .

A partir des années 70, quelques équipes de recherche à travers le monde travaillent sur des structures diffractantes du type réseau de Bragg dans les fibres optiques. En 1978, K.O. Hill et al.⁽¹⁾ réalisent les premières structures diffractantes dans les fibres optiques. L'expérience consiste à coupler un laser à argon ionisé ($\lambda = 488 \text{ nm}$ ou $\lambda = 514,5 \text{ nm}$) à une fibre monomode de silice dopée à l'oxyde de germanium .

La fibre présente un filtrage spectral autour de la longueur d'onde du laser utilisée. Le phénomène observé est interprété comme étant la réflexion de l'onde lumineuse sur la face de sortie de la fibre créant une figure d'onde stationnaire par interférence avec l'onde incidente. La structure obtenue dans la fibre optique présente une distribution de l'énergie lumineuse le long de la fibre de périodicité Λ créant un réseau de type « Bragg ».

Le pas Λ du réseau de Bragg est donné par :

$$\Lambda = \frac{\lambda_{laser}}{2n_{eff}} \quad (1-1)$$

L'indice n_{eff} représente l'indice de réfraction effectif pour le mode de propagation guidée.

Le phénomène de photosensibilité était démontré dans les fibres dopées au germanium. Cependant cette méthode d'inscription ne permet pas la large utilisation des réseaux de Bragg dans les réseaux de télécommunication que l'on connaît aujourd'hui. En effet, la longueur d'onde de Bragg du réseau ainsi inscrit est égale à la longueur d'onde du faisceau laser d'inscription ($\lambda = 488 \text{ nm}$ ou $\lambda = 514,5 \text{ nm}$) hors de la fenêtre des longueurs d'onde utilisées dans les transmission par fibres optiques autour de $1,5 \mu\text{m}$. De plus, cette méthode impose des contraintes sur le laser d'inscription. La longueur des réseaux de Bragg inscrits est limitée par la longueur de cohérence du laser. Il faut que la longueur de cohérence du laser soit grande devant la longueur du réseaux de Bragg. Soit pour un réseau de Bragg d'un mètre d'une largeur spectrale de l'ordre de 200 MHz il faut que le laser est une largeur spectrale $\Delta\nu \ll 200 \text{ MHz}$. D'autre part, au cours de l'inscription et l'utilisation d'un réseau de Bragg d'une longueur d'un mètre il faut se placer dans des conditions où le composant ne subira pas des variations de température supérieures à $0,08^\circ\text{C}$ et des variations de longueur supérieures à $0,8 \mu\text{m}$ ⁽²⁾.

L'intérêt pour le filtrage spectral par réseau de Bragg inscrit dans la fibre optique fut relancé en 1989 quand G. Meltz et W. W. Morey ⁽³⁾ réalisent des réseaux de Bragg dont la longueur d'onde est dans la fenêtre des télécommunications.

Ils obtiennent une modulation de l'indice de réfraction du cœur de la fibre optique de pas Λ en effectuant une exposition latérale de la fibre optique par un système de franges d'interférences à deux ondes d'interfranges Λ . L'expérience utilise un laser de longueur d'onde $\lambda = 244$ nm qui correspond à une bande d'absorption très intense de la silice dopée.

La méthode d'inscription de réseau de Bragg par exposition latérale nécessite de retirer la gaine de protection mécanique pour exposer directement la gaine optique et le cœur de la fibre au rayonnement ultraviolet.

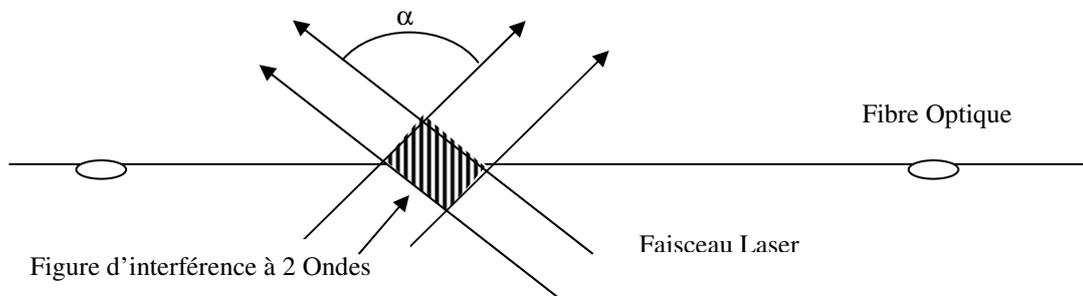


Figure 2: Principe de la photoinscription de réseau de Bragg accordable par méthode interférométrique.

Le phénomène de diffraction autour de la longueur d'onde de Bragg est accordable en choisissant l'angle α .

$$\lambda_{Bragg} = \frac{n_{eff} \lambda_{laser}}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (1-2)$$

Un autre intérêt de la méthode proposée par G. Meltz et W. W. Morey est la longueur d'onde du laser $\lambda = 244$ nm qui présente une bande d'absorption très intense dans l'ultraviolet. La bande d'absorption est due à la présence du dopant germanium de la fibre, ce qui rend la méthode plus efficace que la méthode de K.O. Hill utilisant un laser de longueur d'onde $\lambda = 488$ nm.

Un exemple de spectre de réseau de Bragg est présenté à la figure 3, où la longueur d'onde de Bragg est de 1558 nm.

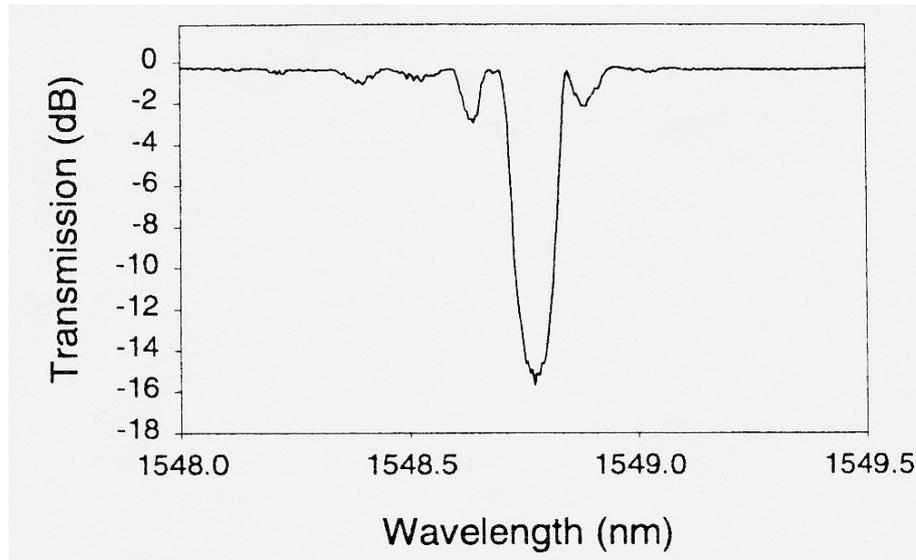


Figure 3: Exemple de spectre de transmission d'un réseau de Bragg.

Ces deux découvertes ont ouvert la voie à de nombreuses recherches et applications. Le réseau de Bragg allait être un élément majeur dans les développements des télécommunications optiques et le développement des capteurs à fibres optiques.

III) Mécanisme de la photosensibilité :

III-1) Principe de la photosensibilité :

L'insolation ultraviolette de la fibre optique germanosilicate provoque un changement permanent de l'indice de réfraction du cœur de la fibre.

Deux modèles principaux permettent d'expliquer les mécanismes de photosensibilité :

1.) Le modèle des centres colorés,
2.) Le modèle de la densification.

D'autres modèles sont également proposés mais semblent décrire des phénomènes d'importance moindre comme la création de dipôles électriques ou la migration ionique ou électrique.

III-1a) Modèle des centres colorés :

La fabrication de la préforme puis le tirage de la préforme en fibre créent des centres de défauts responsables de la photosensibilité des fibres optiques. Ces défauts sont également à l'origine de bandes d'absorption. Les défauts sont le résultat d'une réaction chimique entre la silice SiO_2 et germanium Ge. Les défauts les plus importants dans les verres germanosilicates sont des lacunes d'oxygène : GODC Germanium Oxyde Defect Center, un atome de germanium lié à trois atomes d'oxygène et un atome de silice.

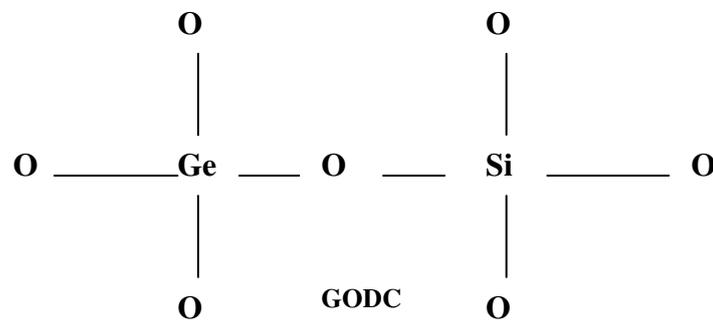


Figure 4: Défaut de type GODC.

Lorsque les défauts GODC sont soumis à une insolation ultraviolette, il se produit un phénomène de blanchiment optique de la bande d'absorption à 240 nm. Cela se traduit par une modification de l'intensité de la bande d'absorption à 240 nm et s'accompagne d'une variation permanente de l'indice de réfraction. La rupture de la liaison Si-Ge du défaut GODC donne naissance à un centre GeE' et un électron. Cet électron va être piégé par un atome de germanium pour donner naissance aux défauts Ge(1) et Ge(2) auxquels correspondent les bandes d'absorption à 281 nm et 213 nm.

Cette modification de l'absorption dans le cœur des fibres germanosilicates a été mesurée par Atkins et al⁽⁴⁾. La variation de l'absorption est présentée sur la figure 5.

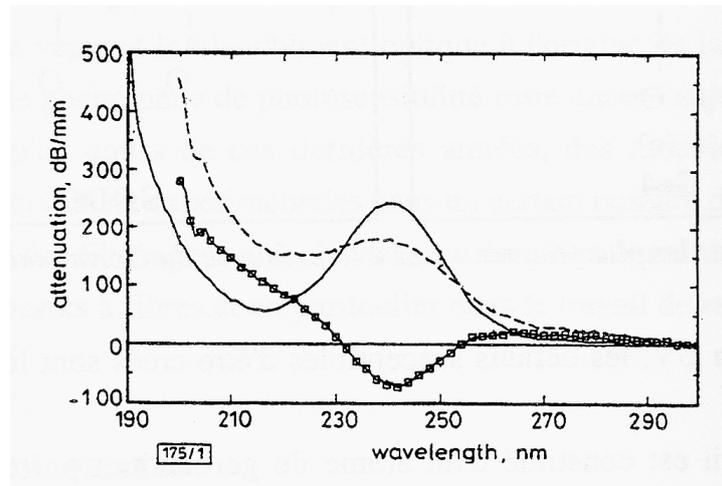


Figure 5: Evolution du spectre d'absorption avant et après irradiation à 240nm d'une fibre germanosilicate d'après Atkins et al ⁽⁴⁾
 — avant inscription, - - - - - après inscription, —□— modification de l'atténuation

Pourtant le modèle des centres colorés ne suffit pas pour expliquer la différence de photosensibilité obtenue pour des irradiations de verres germanosilicates à partir de lasers différents alors que les spectres d'absorption sont identiques. Afin de compléter ce modèle de centres colorés, est introduit le mécanisme de changement structural menant à une densification du verre.

III-1b) Modèle de densification :

L'insolation ultraviolette provoque une densification de la matière qui entraîne une augmentation de l'indice de réfraction⁽⁵⁾. L'irradiation ultraviolette de la fibre germanosilicate entraîne la rupture liaison favorisée par la présence du dopant germanium. La rupture de liaisons provoque un champ de contraintes élastiques permanents et provoque une variation de l'indice de réfraction.

III-2) Chargement en hydrogène :

Comme nous l'avons vu précédemment, les défauts créés par le dopant sont responsables de la photosensibilité des verres germanosilicates. Cependant, il ne faut pas que le nombre de ces défauts soit trop important car leur excès nuit à la transmission optique dans la fibre. Le nombre de ces défauts sera limité au cours de la fabrication (dopage). Pour les fibres optiques standards, le pourcentage de Ge est d'environ 3%.

Cependant la photosensibilité des fibres germanosilicates peut être augmentée en chargeant les fibres optiques en hydrogène. Une méthode a été présentée en 1993 par Lemaire et al⁽⁶⁾. permettant d'atteindre des valeurs de modulation plus importantes de l'indice de réfraction. Le traitement consiste à faire diffuser de l'hydrogène sous haute pression (180 bar) à température ambiante pendant quinze jours. Notre dispositif d'hydrogénation est constitué de tube de diamètre 5 mm et 6 m de long dans lequel sont introduites les fibres optiques. Le tube est rempli d'hydrogène gazeux sous des pressions de 70 ou 140 atmosphères.

L'inscription de réseaux de Bragg dans la fibre hydrogénée permet d'obtenir des variations d'indices de réfraction de l'ordre de 10^{-2} au lieu de 10^{-4} pour les fibres non-hydrogénées.

La figure 6 représente la répartition de l'indice en fonction du diamètre pour une fibre dopée à 3% de Ge après insolation UV avant et après hydrogénation.

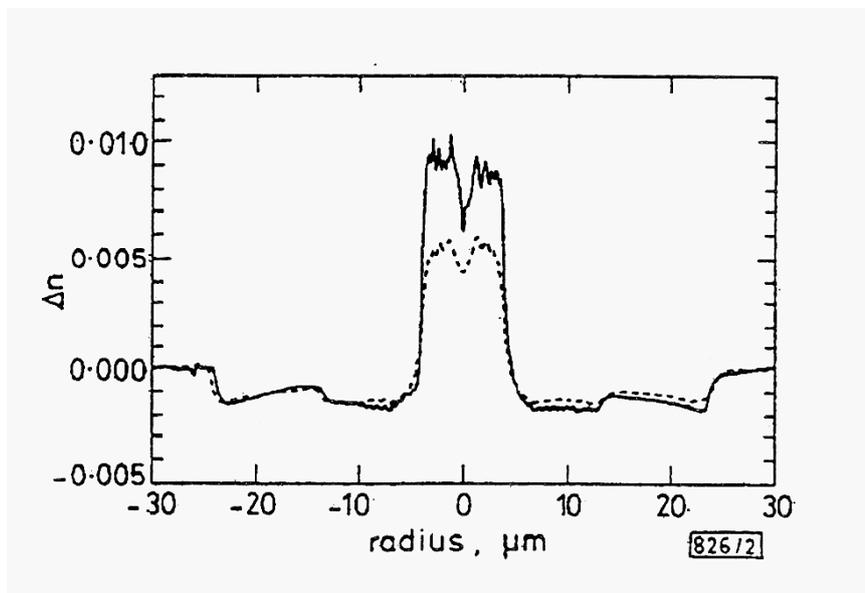


Figure 6 : Répartition de l'indice en fonction de son diamètre pour une fibre dopée à 3% Ge après insolation UV ⁽⁶⁾:----- Fibre non hydrogénée— Fibre hydrogénée (3,3 %)

La diffusion de l'hydrogène dans la fibre optique se fait sans réaction. Le phénomène de chargement en hydrogène est réversible. Lorsque la fibre hydrogénée est retirée de l'enceinte de chargement, le gaz dissout diffuse progressivement hors de la fibre.

L'évolution de la pression au centre du cœur de la fibre est donnée par :

$$P(t) = P(t=0) \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{2 \cdot e^{-D_{H_2} \cdot \alpha_n^2 \cdot t}}{\alpha_n \cdot b \cdot J_1(\alpha_n \cdot b)} \quad (1-3)$$

avec D_{H_2} coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le cœur de la fibre optique , b rayon de la fibre optique (125 μm), α_n solution de $n^{\text{ième}}$ solution de l'équation $J_0(\alpha_n \cdot b) = 0$, J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de l'ordre 0 et 1.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène D_{H_2} (en cm^2/s) est donné par la relation⁽⁶⁾:

$$D_{H_2} = 2,83 \times 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{-40190}{R \cdot T}\right)} \quad (1-4)$$

Avec R constant des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et T la température en Kelvin

La relation (1-3) permet d'obtenir l'évolution de la pression d'hydrogène dans la fibre après hydrogénation.

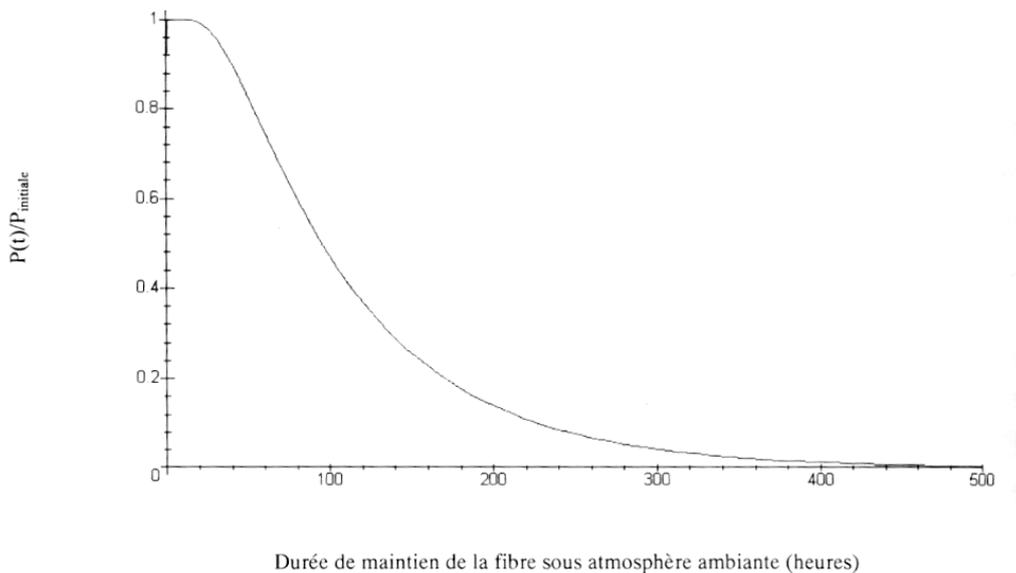


Figure 7: Evolution de la pression d'hydrogénation au cœur d'une fibre optique en silice placée dans l'air.

Afin de limiter cette désorption, les fibres seront conservées dans un congélateur à -18°C .

En plus de présenter des bandes d'absorption permettant d'induire des variations d'indice de réfraction, les centres de défauts sont également à l'origine des phénomènes de luminescence.

III-3) La luminescence :

La fabrication de fibre optique en silice mélangée à du germanium permet d'obtenir des fibres dont l'indice de réfraction du cœur est élevé. Les défauts fibres germanosilicates présentent une bande d'absorption intense autour de 240 nm et à 330 nm moins intense permettant d'induire des variations d'indice de réfraction. Le phénomène d'absorption de la longueur d'onde d'inscription s'accompagne d'un phénomène d'émission de rayonnement dans le domaine visible. Le phénomène de luminescence est directement lié à la variation photo-induite de l'indice de réfraction causé par la réaction des centres de défauts insolés par une irradiation ultraviolette. La luminescence créée pendant l'inscription de réseaux de Bragg, a été étudiée depuis quelques années. Les divers défauts responsables de phénomènes de luminescence ont été identifiés.

En 1989, Kohketsu⁽⁷⁾ a montré la corrélation entre la bande d'absorption à 240 nm et la composition de l'atmosphère (riche ou pauvre en oxygène) sous laquelle la fibre est fabriquée.

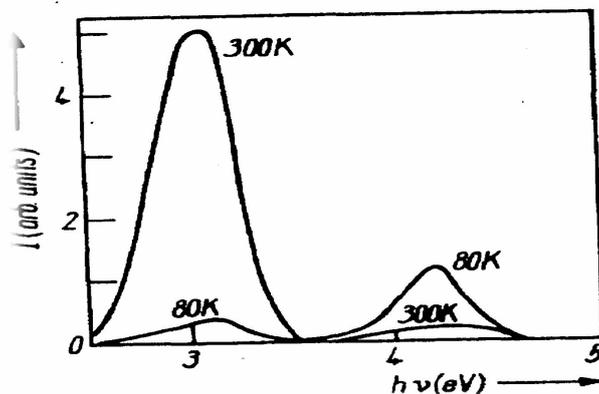


Figure 8: Spectre d'absorption de préformes germanosilicates (90% SiO₂ et 10% GeO₂) (Sukja)

En 1994, Neutruév⁽⁸⁾ propose un modèle expliquant la présence de la bande d'absorption à 240 nm par les déficiences en oxygène représentant les défauts GeODC Germanium Oxygen Deficient Center).

D'autre part en 1992, Hosono⁽⁹⁾ propose un autre modèle reposant sur la division de la bande d'absorption en bandes différentes l'une centrée à 240 nm et l'autre à 245 nm. Il attribue la bande à 240 nm aux défauts de germanium divalent : Germanium Lone Pair Center (GLPC) et la bande à 245 nm aux défauts de type Ge-Si : Neutral Oxygen Vacancy (NOV)

Les fibres germanosilicates que nous utilisons pour l'inscription des réseaux de Bragg, sont hydrogénées afin d'augmenter leur photosensibilité⁽¹⁰⁾. Ce qui se traduit par une bande d'absorption intense de l'irradiation ultraviolette. L'adjonction d'hydrogène dans le matériau se traduit par la création d'un défaut de liaison d'hydrogène: Non-Bridging Oxygen Hole Centers (NBOHC). L'hydrogène H₂ se combine avec l'oxygène du SiO avec création de radicaux hydroxyles OH. Ces défauts sous irradiation ultraviolette se transforment en GeODC. Ce qui aura pour effet de renforcer la bande d'absorption à 240 nm.⁽¹¹⁾

En 1984 Sukja⁽¹²⁾ propose un mécanisme d'émission de la luminescence en deux bandes l'une centrée autour de 290 nm (4,2 eV) et l'autre autour de 400 nm (3,1 eV).

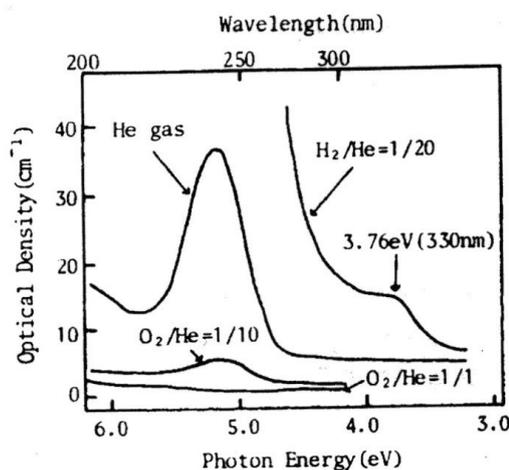


Figure 9 : Spectre de luminescence d'un verre 90% SiO₂ et 10% GeO₂ (Skuja 1984)

La photoluminescence à 400 nm (3,10 eV) résulte d'un défaut GeO. L'atome se trouve dans un état de valence Ge²⁺ où le germanium est uniquement lié à 2 atomes d'oxygène et non à 4 atomes comme dans sa structure stable soit un défaut du nom « Germanium Lone Pair Center » GLPC. L'émission à 400 nm est provoquée par la désexcitation d'un état radiatif triplet T1⁽³⁹⁾. Cet état triplet est peuplé par une transition non-radiative à partir d'un état singlet S1 excité par l'absorption de la longueur d'onde excitatrice à 240 nm. Cet état singlet excité peut également se désexciter par émission d'une luminescence à 290 nm (4,28 eV). D'autre part, l'état triplet peut également être excité par l'absorption d'une longueur d'onde de 330 nm (3,8 eV) non représentée sur la figure10.

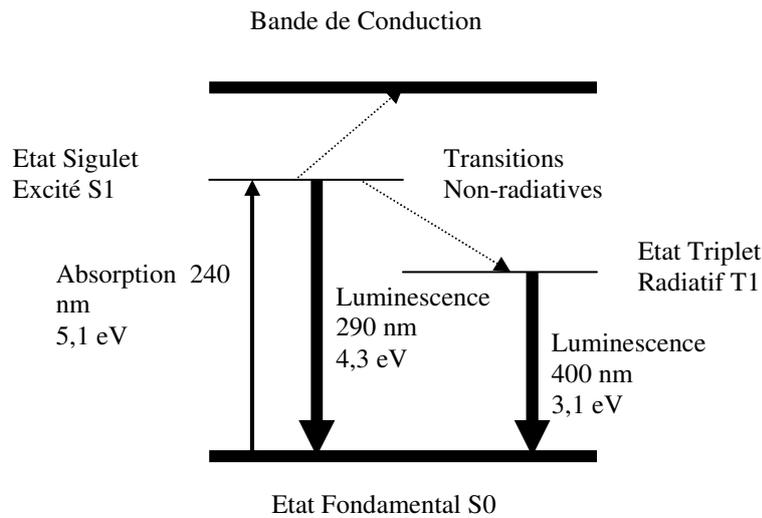


Figure 10 : Mécanisme de Luminescence à 400 nm

La luminescence émise est une conséquence de l'absorption de la longueur d'onde à 240 nm. Cette absorption est également responsable des variations d'indice de réfraction de la fibre. Etablir des corrélations entre l'irradiation UV et la luminescence devient alors intéressant afin de contrôler les variations d'indice de réfraction. Cependant, le comportement de la luminescence autour de 400 nm a fait l'objet de plusieurs publications. En 1992, Mizrahi et Atkins⁽¹³⁾ observaient l'invariance de la luminescence avec la durée de l'insolation UV. En 1993, LaRoche⁽¹⁴⁾, Poirer⁽¹⁵⁾ rapportaient l'observation de décroissance de la luminescence sous insolation UV. Ces observations controversées mériteront une vérification au cours de ce travail de thèse.

IV) Etat de l'art des réseaux de Bragg :

La modulation périodique de l'indice du cœur de la fibre optique représente des réseaux de Bragg. A l'origine les réseaux de Bragg étaient obtenus par des méthodes de polissage optique ou encore d'attaque acide. Ces méthodes ont rapidement été abandonnées au bénéfice de méthodes interférométriques initiées par la découverte de G. Meltz et al.⁽²⁾. Seul le principe du montage d'inscription hybride sur lequel est basé la deuxième partie du travail est présenté. La première partie du travail est basée sur l'utilisation classique du masque de phase.

IV-1) Méthode d'inscription hybride⁽¹⁶⁾ :

Les méthodes holographiques transverses et par masque de phase ont chacune des avantages et inconvénients complémentaires. Le réglage continu du pas du réseau et de la longueur d'onde de Bragg est entaché de réglages précis et une reproductibilité complexe pour les méthodes holographiques. Quant à la méthode du masque de phase, elle supprime les réglages complexes mais ne permet plus d'obtenir des valeurs discrètes du pas du réseau et de la longueur d'onde de Bragg. Une méthode hybride est proposée⁽¹¹⁾ en utilisant les avantages de chacune de ces méthodes en minimisant ses inconvénients. Le montage utilisé présente une grande flexibilité dans le choix des paramètres du réseau notamment pour les réseaux utilisés dans les télécommunications optiques. De plus, il présente des réglages simplifiés ce qui en fait une méthode attractive pour l'industrie. Le principe du montage est celui d'un interféromètre de Sagnac :

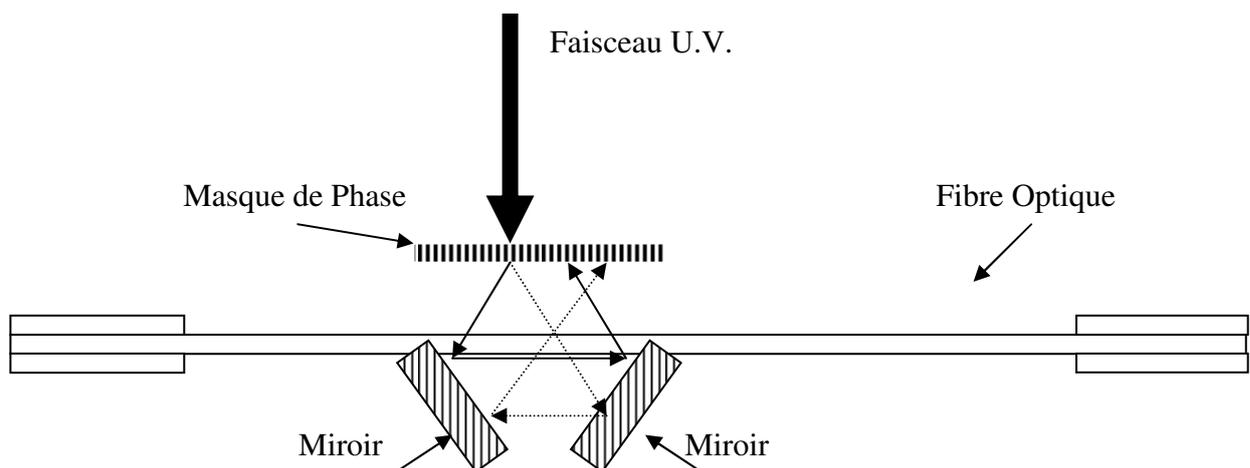


Figure 11 : Schéma de principe du montage hybride : Masque de phase et interféromètre en anneau.

Le faisceau U.V diffracté par le masque de phase passe au dessus de la fibre optique. Les deux miroirs rabattent les faisceaux d'ordre -1 et $+1$ sur la fibre optique où ils forment des interférences dont le pas pourra être réglé par l'inclinaison des miroirs. De plus, ce type de montage présente une grande stabilité face aux perturbations extérieures. Le trajet des faisceaux laser de chacun des deux bras suit le même trajet optique. Une perturbation, par exemple des variations de l'indice de réfraction de l'air, affecte le faisceau de chacun des deux bras de la même façon. Ainsi la figure d'interférence n'est pas modifiée et la montage garde toute sa stabilité.

Les montages à masque de phase sont des montages d'inscription pour des réseaux de Bragg dont la modulation du cœur de la fibre est de l'ordre de 0,500 μm . La création d'un pas de cet ordre de grandeur n'est possible que par la création de champs d'interférences .

Pour certaines applications, le pas du réseau de Bragg nécessaire peut être de quelques centaines de micromètres. L'utilisation de champ d'interférence n'est plus nécessaire. La fibre peut être irradiée de façon directe par le faisceau U.V.

V) Paramètres d'un réseau de Bragg

L'insolation d'une fibre germanosilicate par un champ d'interférences crée une variation périodique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre optique.

La répartition axiale de l'indice de réfraction suit l'équation :

$$\Delta n(z) = \Delta n_{\text{moy}} + \Delta n_{\text{mod}} \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} z\right) \quad (1-5)$$

Comme nous l'avons vu précédemment le réseau de Bragg est une modification périodique, de pas Λ , de l'indice de propagation du cœur de la fibre. Cette modulation de l'indice crée de la diffraction autour d'une longueur d'onde appelée longueur d'onde de Bragg.

$$\lambda_{\text{Bragg}} = 2 n_{\text{eff}} \Lambda \quad (1-6)$$

n_{eff} est l'indice effectif de propagation, il représente l'indice de réfraction pour la propagation du mode guidé dans la fibre. L'utilisation de l'indice effectif tient compte du fait que le mode guidé n'est pas uniquement confiné dans le cœur de la fibre. Typiquement 10 % de la puissance optique se propage dans la gaine optique. L'indice effectif (n_{eff}) caractérise la vitesse effective de propagation qui doit être comprise entre l'indice de réfraction de la gaine (n_g) et l'indice de réfraction du cœur (n_c).

$$n_g < n_{\text{eff}} < n_c \quad (1-7)$$

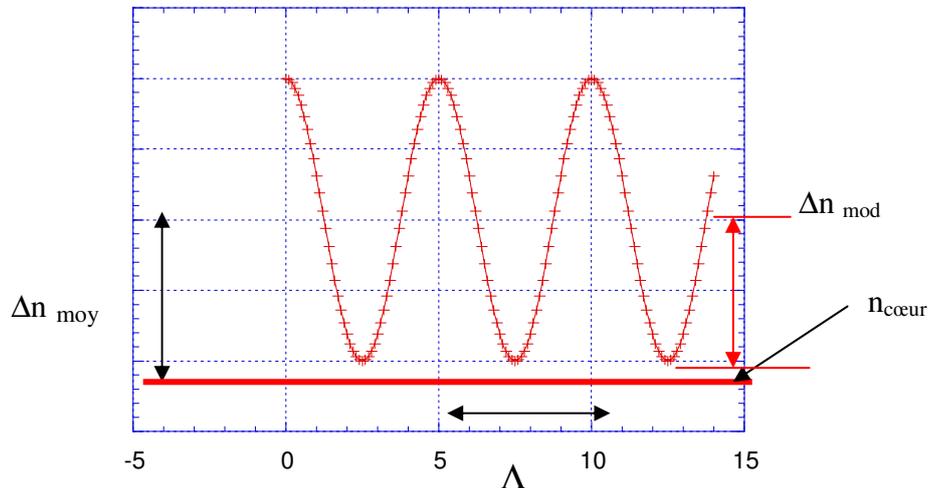
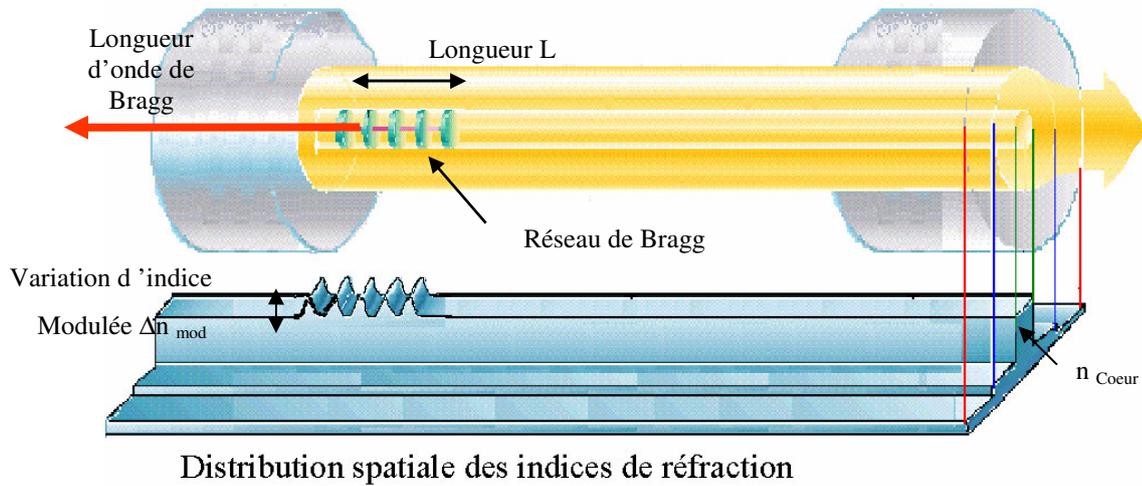


Figure 12: Schéma de la répartition spatiale des indices dans la fibre optique.

Dans une fibre monomode à saut d'indice la valeur de n_{eff} est donnée par la formule empirique⁽¹⁷⁾ :

$$n_{eff}^2(\lambda) = \frac{n_g^2 + \lambda^2}{4\Pi^2 a^2 (1,1428 x V(\lambda) - 0,9960)^2} \quad (1-8)$$

$V(\lambda)$ est la fréquence normalisée. Elle est donnée à partir de la constante de propagation k , le rayon du cœur de la fibre optique a , et de l'ouverture numérique O.N. L'ouverture numérique représente le sinus de l'angle maximum du cône d'entrée (i_0) sous lequel les faisceaux incidents se présentent afin d'être propagés.

$$O.N. = n_0 \sin(i_0) = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (1-9)$$

$$k = \frac{2\Pi}{\lambda} \quad (1-10)$$

Pour une fibre monomode Alcatel on a les caractéristiques suivantes:

$$V(\lambda) = \left(\frac{2\Pi}{\lambda} \right) a \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (1-11)$$

- $a = 4,125 \mu\text{m}$, $n_g = 1,457$; $n_c : 1,462$

La variation de l'indice effectif (δn_{eff}) peut être évaluée à partir du déplacement de la longueur d'onde de résonance de Bragg. Ce déplacement est défini comme la différence entre la longueur d'onde de Bragg à un instant t et la première longueur d'onde de Bragg mesurable à la naissance du réseau. La variation de l'indice effectif (δn_{eff}) est donnée par :

$$\frac{\delta \lambda_{B1}(t)}{\lambda_{B1}(t)} = \frac{\delta n_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}} \quad (1-12)$$

La variation de l'indice effectif (δn_{eff}) permet d'obtenir la variation d'indice moyen Δn_{moy} donnée par :

$$\delta n_{\text{eff}} = \Delta n_{\text{moy}}(t) \cdot \left(1,1428 - \frac{0,996}{V} \right) \text{ avec } 1,5 \leq V \leq 2,4 \quad (1-13)$$

avec V la fréquence normalisée du mode dans le cœur de la fibre optique.

La variation de l'indice de modulation peut être déterminée à chaque instant à partir du coefficient de réflexion maximum du réseau d'indice. Expérimentalement, ce n'est pas la réflexion du réseau qui est mesurée mais la transmission.

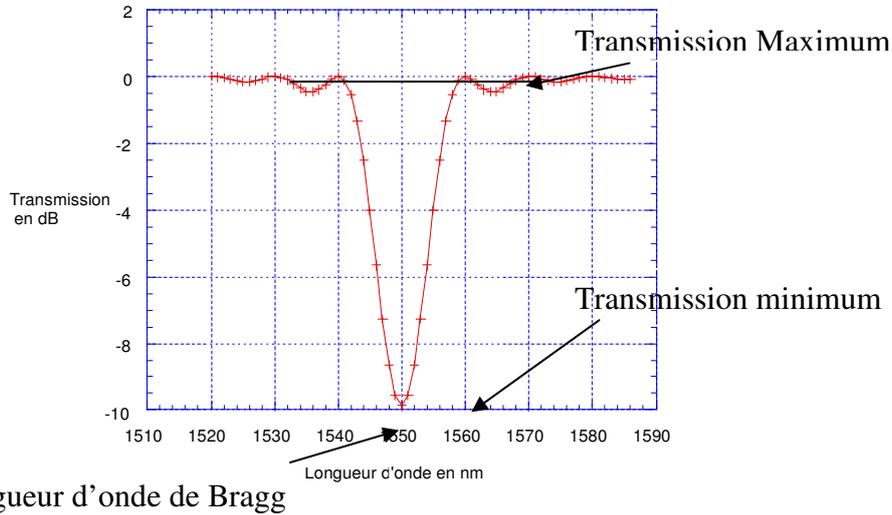


Figure 13:Exemple théorique de spectre de transmission d'un réseau de Bragg.

De ce spectre de transmission d'un réseau de Bragg on tire

- la transmission maximum (T_{max})
- la transmission minimum (T_{min})
- la longueur d'onde de Bragg (λ_{Bragg})

Ce qui permet de calculer le facteur de transmission du réseau (T):

$$T = \frac{T_{Max}}{T_{min}} \quad (1-14)$$

Il est possible d'obtenir le facteur de réflexion :

$$R + T = 1 \quad (1-15)$$

R s'exprime également à partir de Δn_{mod} :

$$R = \frac{\tanh^2(\pi \eta \Delta n_{mod} L)}{\lambda_{Bragg}} \quad (1-16)$$

L représente la longueur de réseau, η est l'efficacité de recouvrement des modes de propagation, on la prendra égale à 0,7.

Il apparaît directement l'expression de Δn_{mod} que l'on peut calculer à partir des paramètres obtenus sur l'enregistrement du spectre du réseau de Bragg.

$$\Delta n_{\text{mod}} = \frac{\lambda_{\text{Bragg}}}{(\pi \eta L) \text{Arc tanh } \sqrt{R}} \quad (1-17)$$

avec la longueur d'onde de Bragg. : $\lambda_{\text{Bragg}} = 2 n_{\text{eff}} \Lambda$ (1-6)

D'un point de vue pratique, le réseau de Bragg peut être caractérisé par la détermination Δn_{mod} et Δn_{moy} par des mesures sur le spectre de transmission (transmission et longueur d'onde de Bragg)

VI) Conclusion :

L'état de l'art présenté dans ce premier chapitre n'a pas pour objet de tracer toute la bibliographie autour de la photosensibilité et des réseaux de Bragg. Cependant il veut être un point de rappel nécessaire à partir duquel le travail effectué de Doctorat s'est effectué.

- ⁽¹⁾ K. O. Hill, D. C. Johnson, et B. S Kawasaki, « Photosensitivity in optical fiber waveguides : application to reflection filter fabrication », *Appl. Phys. Lett.*, 32 : 647-649 , 1978
- ⁽²⁾ Legoubin Sandra, -Etude expérimentale et théorique de la réponse spectrale de composants photo-inscrits dans la fibres optiques-, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1994
- ⁽³⁾ G. Meltz, W. W. Morey, et W. H. Glenn, « Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method » *Opt. Lett.*, 14 : 823-825, 1989
- ⁽⁴⁾ R.m. Atkins, V. Mizrahi : « Observations of changes in UV absorption bands of singlemode germaosilicate core optical fibres on writing and thermal erasing refractive index gratings », *Electron. Lett.*, 28, pp1743-1744, 1992.
- ⁽⁵⁾ Fiori C., Devine R.A.B. Ultraviolet irradiation induced compaction and photobleaching in amorphous thermal SiO₂, *Mat. Res. Soc., Symp.61*, pp188-195, 1986.
- ⁽⁶⁾ P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi, W.A.Reed, High pressure H₂ loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity and thermal sensitivity in GeO₂ doped optical fibres, *Electron. Optics*, Vol. 29, N° 13, pp1191-1193, 1993.
- ⁽⁷⁾ Kohkestu M., Awazu K., Kawazoe H., and Yamane M., Photoluminescence Centers in VAD SiO₂ glasses sintered under reducing or oxidizing atmospheres, *Japan Journal of Applied Physics*, vol 28, pp 615-621, 1989
- ⁽⁸⁾ Neustruev V.B., Colour centres in germanosilicates glass and optical fibres, *Journal Physics : Condensed Matter*, vol 6, pp 6901-6936, 1994.
- ⁽⁹⁾ Hosono H., Abe Y., Kinser D.L., Weeks R.A., Muta K., Kawazoe H., Nature and origin of the 5eV band in SiO₂-GeO₂ glasses, *Physical Review B*, Vol 46, pp 11445-11451, 1992
- ⁽¹⁰⁾ Lemaire P.J., Atkins R.M., Mizrahi V., and Reed W.A., High pressure H₂ loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity and thermal sensitivity in GeO₂ doped optical fibers, *Electron. Lett.* 29, pp 1191, 1993
- ⁽¹¹⁾ Grobosky V., Photosensitivity of germanium doped silica glass and fibers and its applications, PhD of University of Southern California, p78, 1999
- ⁽¹²⁾ Skuja L., Trukhin A.N., Plaudis A.E., Luminescence in germanium doped glassy SiO₂, *Physics Status Solidi A*, Vol. 84, pp431-436, 1984.
- ⁽¹³⁾ Mizrahi V., Atkins R.M., Constant fluorescence during phase grating formation and defect band bleaching in optical fiber under 5.1 eV laser exposure, *Elect. Lett.* Vol 28, pp2210-2211 , 1992
- ⁽¹⁴⁾ LaRochelle S., Ouelette F., Lauzon J., Two photon excitation and bleaching of 400 nm luminescence band germanium doped silica optical fiber, *Canadian journal Physics*, vol. 71, pp 79-84, 1993.

⁽¹⁵⁾ Poirier M., Thibault S., Lauzon J., Ouelette F., Dynamic and orientational behavior of UV induced luminescence bleaching in Ge-doped silica optical fiber, Optics Letter, Vol. 3, pp 870-872, 1993.

⁽¹⁶⁾ G. W. Yoffe, J. W. Arkwright, B. C. Smith, « Flexible and stable interferometer for fabrication fiber Bragg gratings », Bragg Gratings, Photosensitivity, and poling in Glass Waveguides : Technical Digest, Optical Society of America, pp144-146

⁽¹⁷⁾ L. Jeunhomme, « single mode fiber optics, principles and applications », Marcel Dekker, New York, 1990

Chapitre I : Généralités : Les réseaux de Bragg

Chapitre II :
Dispositif expérimental

Chapitre II : Présentation et études du dispositif expérimental

I) Introduction :

Ce second chapitre est dédié à la présentation du dispositif expérimental. Dans une première partie est présentée une situation du sujet ainsi que la méthode proposée pour réaliser des composants optiques de grande longueur dans la fibre optique. Dans une deuxième partie est exposé le principe d'automatisation de l'expérience. Le principe de l'expérience étant posé, nous nous attacherons à présenter les différents éléments et appareils spécifiques utilisés pour réaliser le nouveau banc d'inscription. Dans chaque présentation, nous expliquerons les principales raisons qui nous ont guidés dans notre choix. Enfin le banc d'inscription sera décrit ainsi que le mode opératoire.

II) Situation du sujet

Le développement des télécommunications optiques à multiplexage dense en longueur d'onde (WDM) passe par la mise au point de composants à fibre optique adaptés tels que les réseaux de Bragg apodisés ou de réseaux de Bragg à pas chirpés de longueur supérieure à 10 cm ou de source laser à fibre DFB. La réalisation de système interférométrique ou à masque de phase de longueur de l'ordre de 10 cm est très onéreuse voir impossible :

- Pour la méthode interférencielle, il faut que la longueur de cohérence spatiale et temporelle du laser doit être au moins égale à la longueur de réseau de Bragg.
- Pour la méthode par masque de phase, il faut que le profil du faisceau laser soit parfaitement homogène sur toute la longueur du masque.

La réalisation de ces composants nécessite le développement de méthodes spécifiques de photo-inscription. Une méthode consiste à juxtaposer ou superposer avec un décalage de nombreux réseaux élémentaires « parfaits » de petites tailles.

Diverses méthodes basées sur la juxtaposition de réseaux élémentaires^{(18) (19) (20) (21) (22) (23) (24)}^{(25) (26)} où la translation de la fibre est contrôlée par un interféromètre à comptage de franges, sont référencées dans la littérature, ou encore d'autres méthodes basées sur le contrôle de la

position du réseau dans le champ de franges⁽²⁷⁾ du type franges de Moiré. Plusieurs méthodes seront présentées dans ce mémoire, elles consistent à effectuer une concaténation de réseaux de Bragg le long de la fibre photosensible par déplacement de la fibre photosensible, et par déplacement de la fibre dans le champ de franges tout en contrôlant la phase des réseaux concaténés. L'un des avantages de la méthode réside dans le fait qu'il est possible d'inscrire les réseaux avec un masque de phase de dimension standard aussi bien qu'avec un montage interférométrique. Elle est également moins coûteuse à mettre en œuvre qu'une mesure de la position par interféromètre à comptage de franges.

III) Méthode proposée :

La méthode proposée consiste à contrôler la translation de la fibre optique dans un champ de franges par la mesure de la position donnée par une règle interférométrique. La valeur de la position est la grandeur d'asservissement. Cette grandeur permet la réaction de boucle d'asservissement sur la position de la fibre optique ou du champ de franges. Le déplacement de la fibre optique est réalisé par l'intermédiaire d'une table de translation. Le déplacement du champ de franges est obtenu par l'intermédiaire d'un positionneur piézoélectrique. L'utilisation d'un positionneur piézoélectrique offre également la possibilité de réaliser du brouillage de franges afin d'inscrire des composants par la méthode d'apodisation.

III-1) Domaine des grandeurs mis en jeu :

Afin de fixer les ordres de grandeur de la stabilité mécanique du système, prenons le cas de l'inscription d'un réseau de Bragg par la méthode du masque de phase. Le masque de phase utilisé présente un pas de $1,057 \mu\text{m}$. Le réseau de Bragg obtenu a une longueur d'onde de Bragg $\lambda_B = 1531 \text{ nm}$ et un pas $\Lambda = 528,5 \text{ nm}$. Afin d'obtenir la possibilité de juxtaposer deux réseaux il est admis en pratique que la stabilité de la fibre doit être inférieure à $\Lambda/100$, soit encore une stabilité mécanique de la fibre dans le champ de franges meilleure de 5 nm . Examinons les causes possibles des instabilités mécaniques.

 III-1-a) Variation de longueur de la fibre due aux variations mécaniques du support :

La fibre est posée sur des supports métalliques. Elle est maintenue par un système de pinces et d'aimant sous une tension imposée de 20 grammes. Les supports de maintien de la fibre distants de $L = 150$ mm se dilatent sous l'effet de la température et provoquent des variations de longueur de la fibre. Si le déplacement atteint la valeur d'un demi pas $\Lambda_{1/2} = 264$ nm, l'amplitude de la variation d'indice devient nulle et il n'y a plus d'inscription de réseau de Bragg. Pour des valeurs de réseaux de Bragg classique ($\Lambda = 528,5$ nm, $L = 150$ mm) la dilatation doit être très inférieure à :

$$\frac{\Delta L_{\max}}{L} = \frac{1}{2} \frac{\Lambda}{L} = 1,76 \times 10^{-6} \quad (2-1)$$

L'ordre de grandeur du coefficient la dilatation comparé à la valeur du coefficient de dilatation linéaire α_T de divers matériaux nous permet d'effectuer des choix sur les matériaux à employer et d'environnement.

Matériau	α_T
Duralumin	$23 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Fer ou Acier	$12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Invar	$2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Super Invar	$0,2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Silice Pure	$0,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

Tableau 1 : Coefficient de dilatation linéique pour différents matériaux

La comparaison des différentes grandeurs montre que le choix du matériau devrait se porter sur l'Invar. Cependant pour répondre aux critères de facilité d'usinage et de réalisation d'un prototype, nous utiliserons le Duralumin. Il apparaît aussi clairement que la stabilité thermique de l'environnement est importante. Pour cette raison, le laboratoire sera stabilisé en température à $0,5^\circ\text{C}$ et le montage sera protégé dans une enceinte en plexiglas.

Le tableau nous permet également de tirer des conclusions sur le type de fixation à employer pour maintenir la fibre sur le support métallique. En utilisant des supports de fibre en acier, cela présente encore une dilatation de plus de 20 supérieure à celle de la silice. Cette constatation impose qu'au moins un des points d'encrage de la fibre sur son support soit

couissant. La fibre optique posée dans les supports avec une pression constante de 20 grammes est encreée par un pincement à une extrémité et une fixation par aimantation à l'autre permet une dilatation libre de chacun des éléments. La fibre peut glisser sur le support métallique sans trop de contraintes.

III-1-b) Stabilité thermique de la fibre.

L'irradiation laser d'une fibre optique provoque un phénomène d'absorption de lumière. Cela se traduit par un échauffement local et de la dilatation thermique de la fibre optique. Ce phénomène est mis en évidence par la variation de la longueur de Bragg de l'ordre de 0,1 nm après la fin de l'irradiation. La variation de la longueur d'onde de Bragg d'un réseau libre de toute contrainte a été expérimentalement⁽²⁾ déterminée et vaut :

$$\frac{\Delta \lambda_B}{\lambda_B} \approx 10^{-5} / ^\circ C \quad (2-2)$$

Les données expérimentales ont permis de déduire une élévation de température maximale de 5°C pour une irradiation ultraviolette d'une puissance de 100 mW (Laser Fred COHERENT S.A). Pour un réseau de Bragg élémentaire typique ($\lambda_B = 1531$ nm et un pas $\Lambda/2 = 528,5$ nm et $L = 10$ mm) nous obtenons une variation de longueur de :

$$\Delta L = \alpha_T \times L \times \Delta T = 0,5 \cdot 10^{-6} \times 10 \cdot 10^{-3} \times 5 = 0,025 \mu m \quad (2-3)$$

L'allongement $\Delta L = 25$ nm est très inférieur au pas typique d'un réseau de Bragg $\Lambda = 528,5$ nm. Nous pouvons conclure que la dilatation due à l'échauffement de la fibre par irradiation laser ne perturbe pratiquement pas l'inscription d'un réseau de Bragg dans le cœur de la fibre.

III-1-c) Etat de stabilité du montage :

Avant d'envisager des modifications sur le montage utilisé jusqu'à présent, il apparaît clairement qu'une estimation de la stabilité de l'environnement est nécessaire.

La mesure de la stabilité est réalisée avec une règle interférométrique Heidenhain. Le principe de fonctionnement de ce matériel sera exposé dans le paragraphe Schéma expérimental :
-Description du matériel. Les données sont obtenues suivant le schéma expérimental suivant :

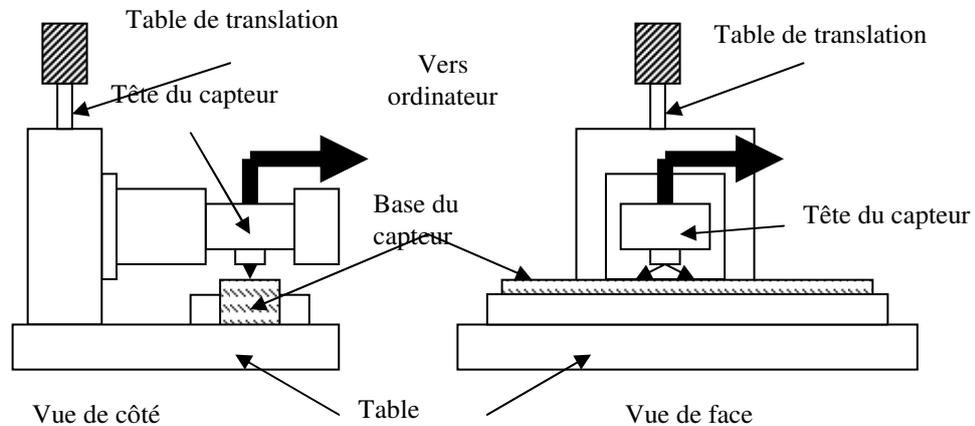


Figure 1: Schéma de principe de la mesure de la stabilité de l'environnement.

Il s'agit ici d'obtenir un ordre de grandeur de la stabilité d'un montage mécanique simple représentant la base du banc d'inscription de réseaux de Bragg avec capteur de position. Le montage se compose d'une platine de translation (Micro-contrôle) bridée sur une table optique isolée des vibrations mécaniques par un système pneumatique pendulaire (Melles Griot). La platine de translation supporte la tête de lecture du capteur de déplacement. La base du capteur est fixée sur la table optique. Les données sont enregistrées par un ordinateur. L'ensemble du dispositif est placé dans un caisson de plexiglas afin de minimiser les perturbations dues aux déplacements d'air. L'expérience est réalisée dans un laboratoire climatisé.

En utilisant ce protocole expérimental nous obtenons une courbe de déplacement relatif par rapport au temps représenté sur la figure 2.

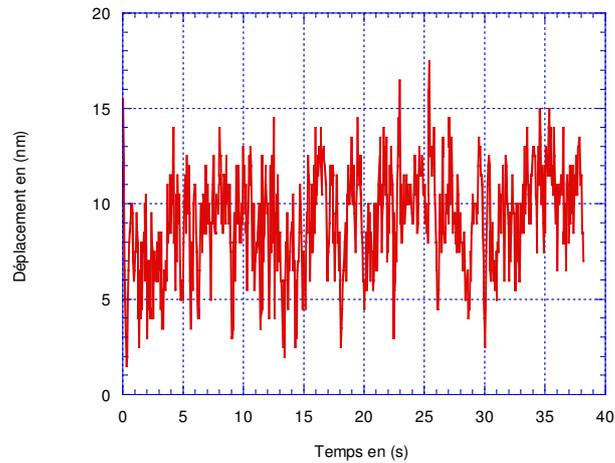


Figure 2: dérive rapide de la position au cours du temps.

Sur la figure 2, il est possible d'observer deux comportements distincts :

- 1) Des variations rapides ± 5 manomètres à hautes fréquences.
- 2) Une variation continue de l'ordre 10 nanomètres durant 30 secondes.

Les variations rapides sont des vibrations mécaniques dues à la circulation d'eau dans le laser d'inscription, et aux vibrations transmises par la table optique provenant de ventilateurs de refroidissement des appareils électriques du laboratoire (ordinateurs, générateurs...)

La dérive continue est due à la dilatation thermique des matériaux utilisés dans le montage. L'amplitude de cette dérive est sensible aux diverses sources de chaleur.

Pour évaluer la dérive du montage à long terme, nous avons réalisé un enregistrement pendant plus de 30 minutes (temps caractéristique d'inscription d'un composant) représenté sur la figure 3. L'enregistrement est représentatif de la dérive de la position de notre prototype réalisé en Duralumin.

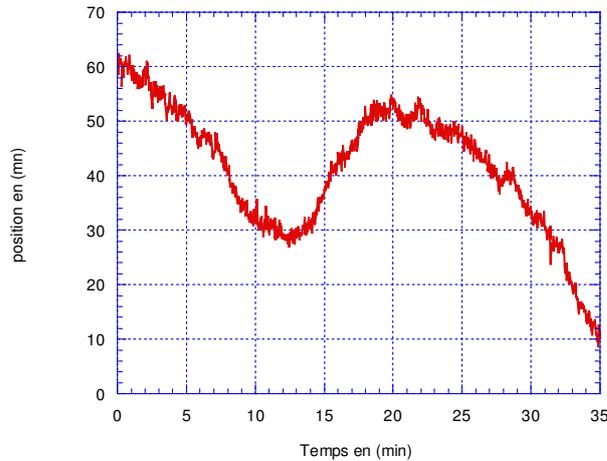


Figure 3: dérives lentes de la position au cours du temps

La variation totale de la position à très longue durée est de l'ordre de 50 nanomètres.

Le comportement représenté sur la figure 3 n'est pas caractéristique du montage d'inscription de réseaux de Bragg compact (montages usuels au laboratoire) utilisé pour l'inscription de réseaux élémentaires. Il représente uniquement la mesure de la position par le capteur qui sera utilisé dans la chaîne d'asservissement pour le montage mécanique du nouveau banc d'assemblage de réseaux de Bragg. L'amplitude de la dérive de la position est fortement tributaire des conditions d'équilibre thermique dans le laboratoire.

L'ordre de grandeur des dérives de la position est important, il reste dans un intervalle supérieur à $\Lambda_{\text{réseau}}/100 \approx 5$ nm, il est trop important pour des techniques d'écriture de réseaux par assemblage.

Malgré une dérive de la position à long terme, le montage présente des caractéristiques convenables pour une inscription de réseaux de Bragg en statique sans asservissement de la position (pendant quelques secondes) tout à fait comparable aux montages compacts usuels. Les composants sont réalisés par une irradiation unique pendant quelques secondes. Malheureusement si cette dérive de la position est tout à fait acceptable pour des composants réalisés par simple irradiation elle devient excessive pour des méthodes d'inscription par assemblage de réseaux de Bragg élémentaires. Pour les divers essais d'inscription de réseaux de Bragg par juxtaposition, nous avons estimé que le positionnement de la fibre dans le champ de franges doit être obtenu avec une précision meilleure que 5 nm. Les divers comportements du montage étant établi, il apparaît clairement que l'asservissement du montage d'inscription de réseaux de Bragg devra se faire avec la maîtrise et le contrôle de la

position de la fibre dans le champ de franges à court et moyen terme (isolation mécanique) et à long terme (isolation thermique)

Contrairement au montage d'inscription de réseaux de Bragg par insolation unique, les méthodes de concaténation ne permettront plus à l'opérateur de contrôler le montage. Le banc d'inscription devra être automatisé.

IV) Automatisation

La première question à se poser avant d'automatiser un système est de savoir pourquoi on réalise l'automatisation et ensuite quelle méthode simple permet de la réaliser.

Tant que le champ de franges et la fibre optique ne bougent pas, les conditions d'inscription de réseaux de Bragg sont maîtrisées pour une irradiation unique pendant un temps court. La réalisation de composant par irradiations multiples se fera sur le même principe répété plusieurs fois. Ce qui en terme d'automatisation sera défini comme le *processus*. Dans l'organisation de l'automatisation, le banc d'inscription correspond à la *partie opérative*. L'automatisation du banc d'inscription consiste à placer entre l'opérateur et la *partie opérative* une *partie commande*. Cette *partie commande* est destinée à prendre certaines décisions à l'aide d'*informations* fournies par des *capteurs* et commande des *actionneurs* pour ramener la *grandeur de contrôle* dans une gamme définie par la *consigne*.

Le but de la partie commande est de prendre en compte toutes les tâches répétitives simples. L'opérateur prendra en charge la gestion des phénomènes à la probabilité faible. La démarche d'automatisation consiste à mettre en place un système de décision substitué à l'homme. Le travail d'automatisation consiste dans notre cas à inscrire des réseaux de Bragg dans des fibres optiques par insolutions successives, à partir de la connaissance et le maintien de la position de la fibre dans le champ de franges.

Les données de systèmes à automatiser étant définies, regardons en détail l'articulation de chacune.

IV-1) Le processus :

Le processus consiste à articuler, à organiser les différentes variables entre elles. En effet chaque variable du procédé ne joue pas le même rôle.

Les variables de l'expérience se regroupent en 3 catégories :

- 1) Les variables objectives : ce sont les variables qui correspondent aux objectifs de l'opération. Elles correspondent au maintien de la position demandée.
- 2) Les variables de commandes : ce sont les variables du procédé qui sont manipulables par des actionneurs. Elles ont un effet réel sur le procédé et notamment sur les variables objectives. Elles correspondent au déplacement de la fibre dans le champ de franges.
- 3) Les variables perturbatrices : ce sont les variables dont l'évolution influe sur les variables objectives ou sur le comportement du procédé. Le rôle d'un automatisme est de réduire les effets néfastes de ces variables. Elles correspondent aux variations de positions de la fibre optique dans le champ de franges dues à la transmission des vibrations mécaniques, à la dilatation thermique du montage,...
- 4) Les variables d'état : lorsqu'une variable perturbatrice évolue ou qu'une commande est réalisée, de nombreuses variables du procédé sont modifiées. Certaines sont reliées aux objectives, d'autres sont simplement une conséquence des liens entre les variables du procédé. Ce sont les variables d'état. Elles correspondent à la position en temps réel de la fibre dans le champ de franges.

Les différentes variables étant définies, l'étape suivante est de développer une stratégie simple pour articuler les variables entre elles de façon plus rationnelle.

IV-2) L'architecture de l'asservissement :

La stratégie retenue pour la mise en place de notre automatisation est la commande en boucle fermée sur l'objectif. Dans cette stratégie, le choix de la variable de commande est très important. La variable de commande doit être très sensible à toutes actions. De plus, afin d'améliorer la stabilité de l'asservissement, une structure de boucle en cascade permet d'éviter des oscillations du système.

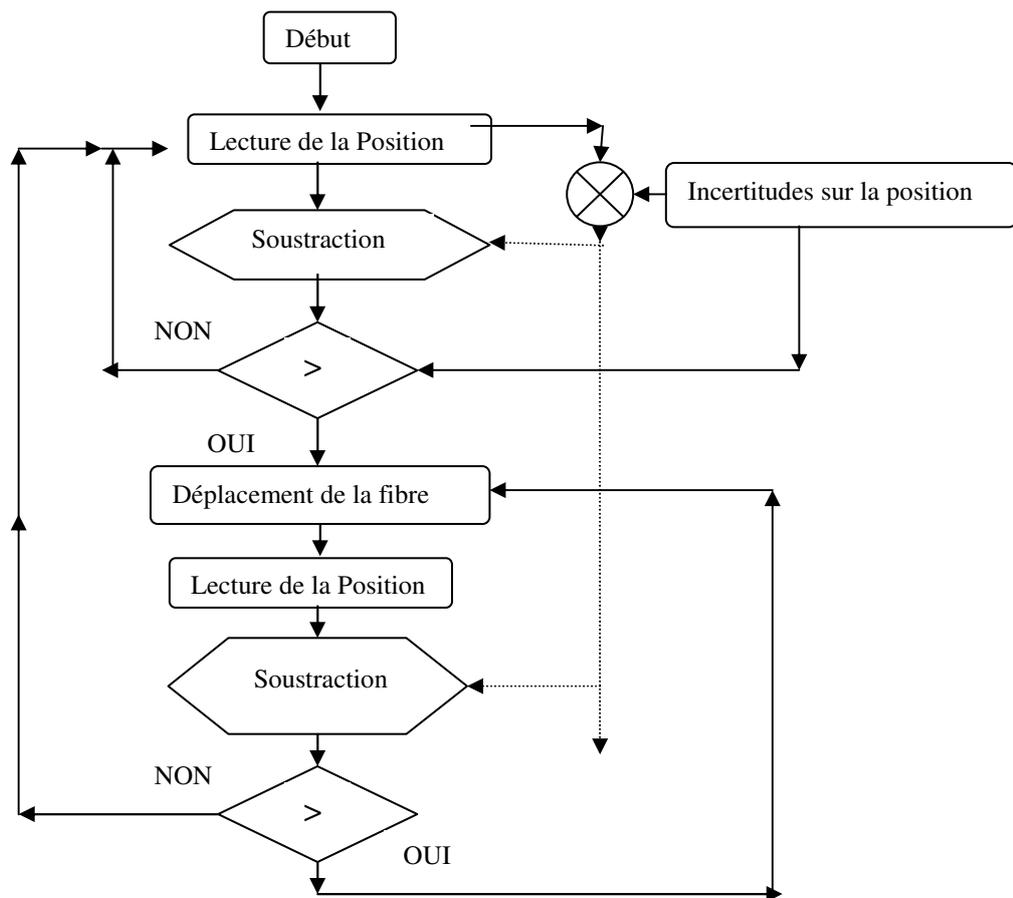


Figure 4: Organigramme simplifié de l'asservissement.

L'organisation de l'asservissement est représentée sur la figure 4. Cet organigramme présente de façon simplifiée et schématique l'organisation des différentes boucles élémentaires. L'architecture de l'asservissement ainsi réalisé permet de diviser les étapes en opérations élémentaires. Par exemple, il est possible de diviser l'opération « déplacer la fibre » en deux étapes élémentaires de déplacement suivant l'amplitude du déplacement à réaliser représenté sur la figure 5.

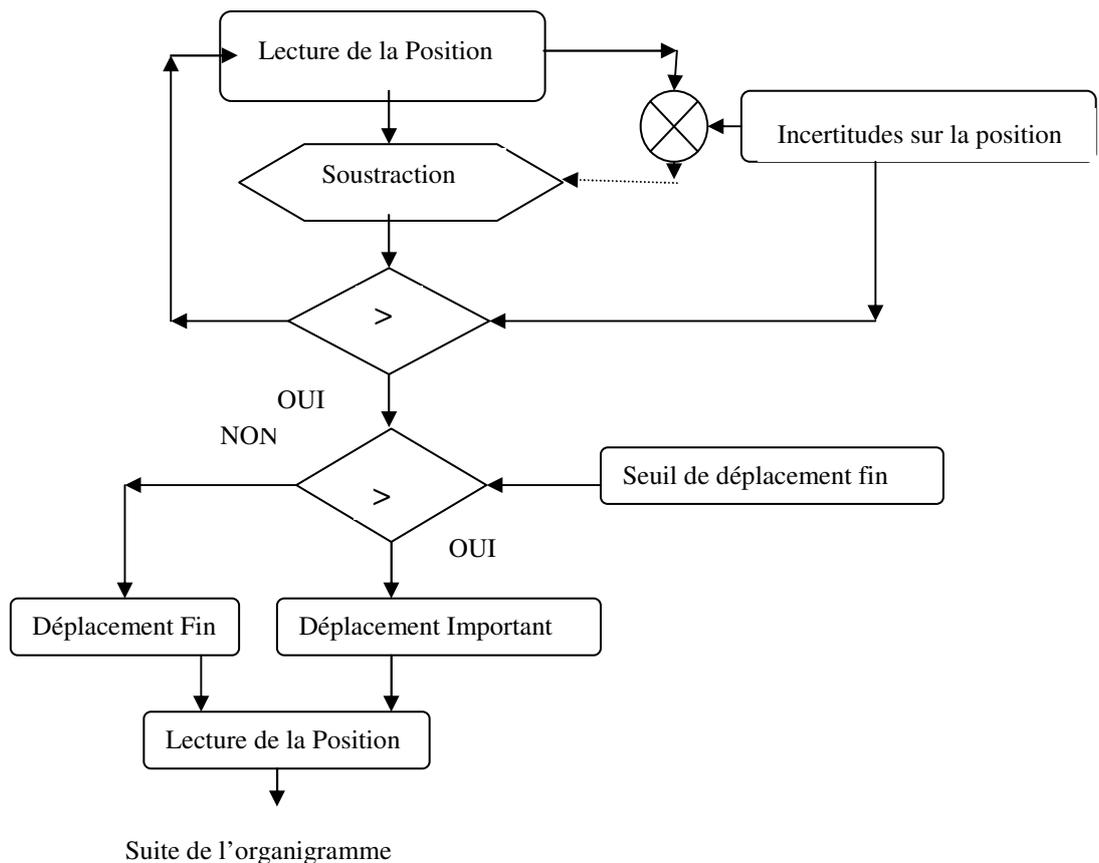


Figure 5: Division d'une opération en étapes élémentaires.

Les divisions d'opérations en étapes élémentaires permettent de diminuer le nombre de boucles à réaliser dans le programme. Ce qui revient à gagner du temps sur la durée de réaction de l'asservissement.

Le cahier des charges de l'asservissement est établi, il convient de s'intéresser au matériel qui nous permettra de réaliser l'ensemble de ces fonctions.

Dans le paragraphe IV) Le matériel utilisé : seuls seront présentés les matériels utilisés pour réaliser l'asservissement de la position en vue d'effectuer la juxtaposition de réseaux de Bragg.

V) Le matériel utilisé :

Le produit autour duquel l'ensemble de l'expérience va s'articuler est le logiciel. Ce logiciel devra être capable de d'acquérir des données provenant de capteurs, de les traiter, et d'envoyer une commande vers l'expérience. Il existe sur le marché actuellement plusieurs types de logiciels tel que C++, HP VEE, ou en LabVIEW. Notre choix s'est porté sur le logiciel LabVIEW.

V-1) La platine de translation et la carte de contrôle moteur

Le principe de l'expérience étant de translater une fibre optique dans un champ de franges, un élément important de l'expérience est le dispositif de translation. Le dispositif à utiliser doit permettre un micropositionnement sur des longueurs importantes avec une grande précision et une grande fiabilité. Le marché propose plusieurs produits pouvant répondre à ces critères. Notre choix s'est porté sur du matériel réalisé et vendu par la société Schneeberger.

V-1a) La platine de translation et son moteur:

Les tables de translation motorisées TMF sont des modules de déplacement linéaire utilisant la technologie du guidage à rouleaux croisés. Cette conception se traduit par une précision élevée, une fiabilité exemplaire et une forte capacité de charge garantissant d'excellentes rectitudes de trajectoire, même sous effort important. Le guidage à rouleaux croisés autorise des capacités de charges 2 fois supérieures à celles du guidage à billes que l'on trouve généralement dans ces unités de translation et garantit une durée de vie 10 fois supérieure à charge équivalente. Les rails de guidage linéaire utilisés dans la table TMF sont du type R. L'entraînement est transmis par un système vis à billes.



Figure 6: La platine de translation.

La platine permet une course de 280 millimètres et peut transporter des charges jusqu'à 20 kg.

Les caractéristiques de notre platine sont :

- Résolution maximum de 0,04 μm .
- Précision au niveau du chariot 5 $\mu\text{m}/100\text{ mm}$.
- Répétabilité bidirectionnelle < 0,5 μm (entraînement direct).
- Tangage < 100 $\mu\text{radians}$.
- Lacet < 100 $\mu\text{radians}$.

Ce type de platine peut être composé de deux types de motorisations différentes, pas à pas ou à courant continu. Les platines sont à entraînement direct, c'est-à-dire sans aucun système de réduction, ce qui évite les problèmes liés à l'usure et au jeu des pignons. De cette façon les erreurs de positionnement causées par le vieillissement sont réduites. De plus notre choix s'est porté sur une motorisation par moteur à courant continu. Une motorisation à courant continu sera préférée dans les applications qui demandent des accélérations importantes, de grandes dynamiques vitesse/résolution et des mouvements exempts de vibrations. Elle permet d'éviter l'utilisation d'électronique de puissance pour piloter le moteur. La commande sera directement réalisée par l'intermédiaire d'une carte de commande installée dans l'ordinateur.

V-1b) La carte de contrôle DC2-PC100

SCHNEEBERGER propose une gamme complète d'ensembles permettant de contrôler les axes motorisés. Ces ensembles sont construits à partir de la famille de contrôleurs: les cartes DC2 . Les systèmes utilisant la carte DC2 sont dédiés au contrôle et à l'asservissement de 1 ou 2 axes. Cette carte peut être installée directement dans un micro-ordinateur PC ou compatible, ou être intégrée dans un coffret de commande autonome. Elle permet l'alimentation directe de moteurs à courant continu jusqu'à 1,5 ampères grâce à ses amplificateurs PWM, ou l'utilisation d'un signal de consigne + 10 volts pour les moteurs de plus forte puissance. La carte est vendue avec le logiciel d'interface WINDOWS MCAPI. Le logiciel d'interface WINDOWS MCAPI est un ensemble de "Dynamic Link Libraries" (DLL) qui communique avec un driver de la carte de contrôle. Ces DLL permettent la programmation sous des environnements de développement évolués comme LabVIEW.

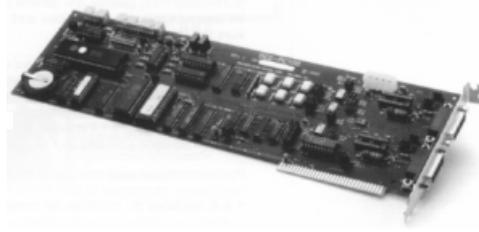


Figure 7: La carte DC2 PC100.

La carte DC2 PC100 utilise un microprocesseur 16 bits. La boucle d'asservissement PID (Proportionnel / Intégral / Dérivé) est entièrement programmable pour les deux axes à courant continu. La position et la vitesse sont codées sur 32 bits. La sortie analogique propose une tension de 10 volts sur DAC 12 bits. Le microprocesseur de la carte fonctionne avec 16 bits ROM, RAM 32 kbytes. La carte permet de repérer la position par interpolation linéaire et circulaire. Dans l'objectif de piloter le moteur par une boucle d'asservissement, la carte est fournie avec une bibliothèque de plus de 100 commandes. Les caractéristiques techniques de la platine de translation Schneeberger sont une résolution de 40 nanomètres et une répétabilité inférieure à 500 nm pour les entraînements directs.

Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'une platine Schneeberger à moteur courant continu car la technologie développée pour le guidage est un guidage sur des rouleaux plutôt que sur des roulements à billes. Ainsi les déplacements de la table de translation sont plus réguliers et moins sujet aux perturbations lors du changement d'élément de roulement. Ensuite le choix du moteur à courant continu est également justifié par le souci de régularité dans le déplacement. Le moteur à courant continu est soumis à un courant constant sur l'ensemble de son déplacement alors que le déplacement par moteur pas à pas se fait par saut de pas élémentaires. Enfin la platine par l'intermédiaire de la carte DC2-PC100 permet d'être directement interfacée avec le logiciel LabVIEW.

Malheureusement ces caractéristiques ne sont pas suffisantes pour obtenir un positionnement manométrique. La platine de translation Schneeberger sera employée pour des déplacements supérieurs à 100 micromètres. La technologie employée pour des déplacements manométriques est le positionnement par céramique piézo-électrique.

V-2) Le capteur de position et sa carte d'interfaçage:

La grandeur à mesurer dans notre expérience est la position avec une sensibilité de quelques nanomètres, sur une plage d'une dizaine de centimètres, permettant des mesures à des fréquences de l'ordre du kilohertz. Dans cette gamme de grandeurs, il existe deux types de mesures possibles : La mesure par montage interférométrique et comptage de franges.

La mesure par règle interférométrique par encodeur linéaire.

La première solution présente l'inconvénient d'une mise en œuvre lourde avec un coût important. Nous avons retenu la solution de la mesure de position par une règle interférométrique en utilisant la règle LIP 382 de la société Heidenhain.

V-2a) La règle interférométrique Heidenhain :

Ce capteur de position (encodeur) est issu du développement technologique sub-micronique de la fabrication mécanique.

Le principe mis en œuvre par le capteur est le principe des franges de Moiré. Lorsque deux structures transparentes composées de graduations rectilignes de périodes voisines (ou égales) sont placées face à face, apparaît une structuration périodique de la lumière transmise appelée effet Moiré.

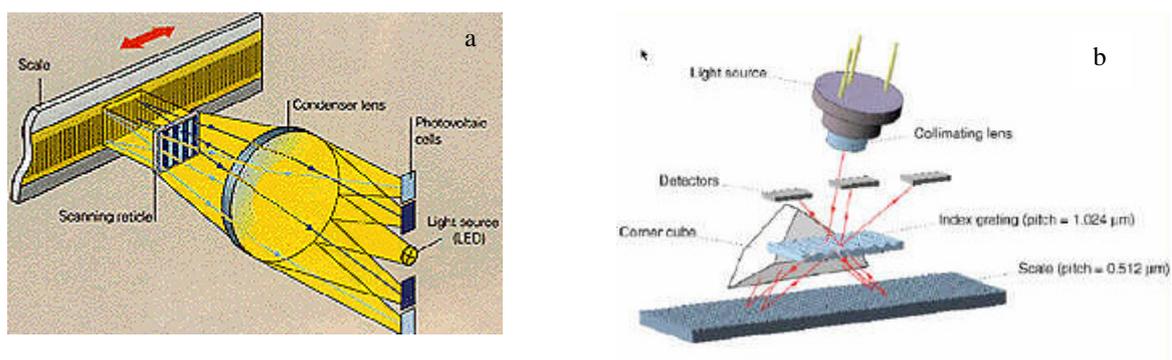


Figure 8:a) Schéma de principe du capteur

b) Principe de lecture de la position de la règle Heidenhain.

Un faisceau collimaté incident arrive sur un réseau d'indice (pas 1024 nm) où il est diffracté en trois ordres. L'ordre 0 est arrêté, seul les ordres ± 1 arrivent sur la règle. La règle est formée

d'un réseau gravé (pas 512 nm) où ils sont diffractés sous un arrangement Littrow. Ces deux ordres interfèrent sur le réseau d'indice. Les interférences sont mesurées par deux détecteurs. Les détecteurs donnent un signal électrique en quadrature. Dans le capteur utilisé, un coin de cube est ajouté entre le réseau d'indice et la règle. Il permet une double diffraction de chaque ordre ce qui a pour effet de donner au signal une périodicité du quart de la périodicité du réseau de la règle c'est à dire une période de $c = 128$ nm. La diffraction par la règle donne aux fronts d'onde d'ordre n un déphasage $\Omega = 2\pi n x/c$, quand la règle bouge d'une grandeur x dans la direction de mesure. De la même manière, quand la règle bouge d'une quantité égale à la période, le front d'onde de l'ordre de diffraction $+1$ se déplace d'une longueur d'onde dans le sens positif et l'ordre de diffraction -1 se déplace de la même quantité mais dans le sens opposé. Quand les faisceaux interfèrent à la sortie du réseau d'indice, l'onde a subi un déplacement relatif de deux longueurs d'onde. Les signaux obtenus permettent d'obtenir le déplacement par interpolation. Ils présentent un déphasage de 90° et s'écrivent :

$$S_1 = A \sin \Omega \text{ et } S_2 = A \cos \Omega \quad (2-1)$$

avec le déphasage $\Omega = 2\pi n x/c$

Indépendamment de l'amplitude des signaux, la valeur d'interpolation Ω résulte du rapport des deux signaux S_1/S_2 .

$$\tan \Omega = \frac{S_1}{S_2} \text{ ou } \Omega = \arctan \frac{S_1}{S_2} \quad (2-2)$$

on obtient immédiatement le déplacement x :

$$x = \frac{c}{2\pi} \arctan \frac{S_1}{S_2} \quad (2-3)$$

avec c la périodicité du signal.

De façon à augmenter la sensibilité du capteur, un traitement informatique du signal par un facteur 128 permet de ramener l'échelle dans une gamme de mesure de $c = 1$ nanomètre.

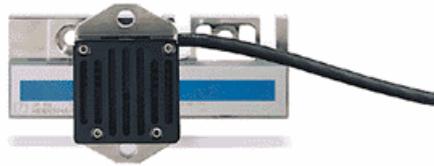


Figure 9: La règle Heidenhain LIP 382 de longueur 70 mm

Les caractéristiques de la règle que nous avons retenues, sont une longueur totale de 270 mm, une précision sur la gravure du réseau de $\pm 0,5 \mu\text{m}$, des pas de mesures recommandés de $0,001 \mu\text{m}$ et une amplitude des signaux de sortie de 1Vpp.

La figure 10 montre l'erreur absolue mesurée sur toute la longueur de la règle. La mesure a été réalisée par référence à interféromètre sous vide. L'erreur de positionnement sur toute la longueur de 270 mm est de $\pm 40 \text{ nm}$. La figure 10 représente la différence entre la position mesurée par la règle Heidenhain et la position obtenue avec un interféromètre.

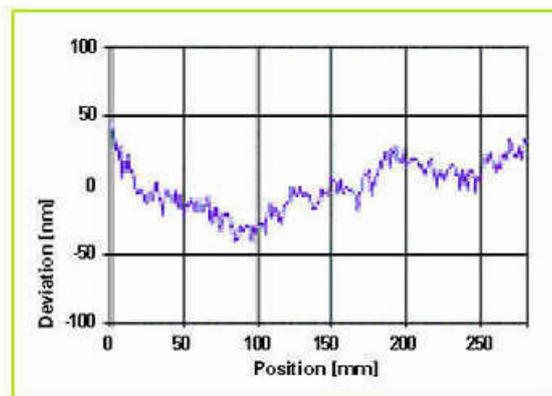


Figure 10: Erreur de positionnement sur la longueur totale de la règle. (Donnée constructeur)

V-2b) La carte d'interfaçage :

La carte d'interfaçage est la carte IK220 de la société Heidenhain. La carte IK 220 est une carte compteur pour les mesures linéaires et angulaires. Deux types d'encodeur peuvent être connectés sur la carte : l'encodeur utilisant comme signal un courant ($\sim 11 \mu\text{App}$) et l'encodeur fonctionnant en tension (1 Vpp).

La carte s'insère directement sur un port PCI de l'ordinateur. La carte échantillonne le signal de l'encodeur en 4096. Soit un nombre total de 8192 mesures peut être dans la mémoire de la carte et être transféré en un seul bloc, mais elles peuvent être envoyées en continu à un programme de traitement des données. La valeur de la position est déterminée à partir des données des encodeurs par un logiciel d'application fourni par le constructeur.

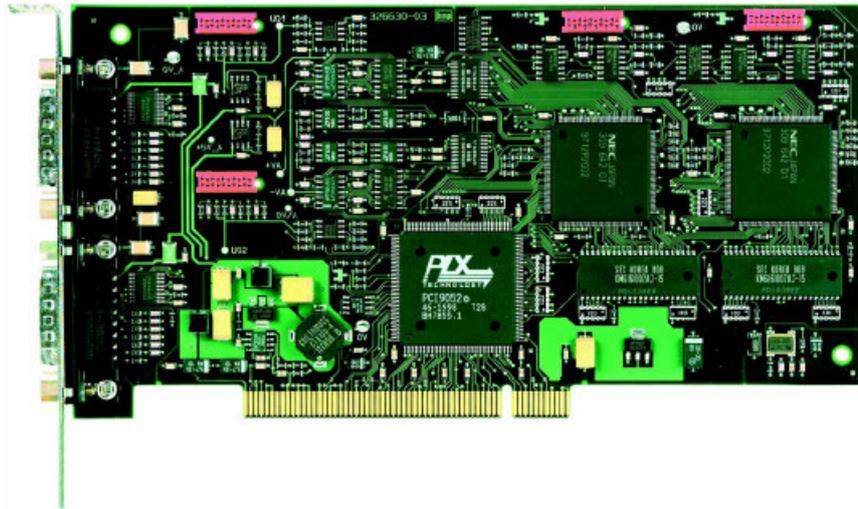


Figure 11: La carte IK 220.

Il n'existe cependant pas de pilote sous l'environnement LabVIEW, mais le fournisseur livre une bibliothèque DLL « Dynamic Link Libraries » permettant l'écriture d'une application. Il existe également des pilotes de la carte permettant de l'installer dans le système d'exploitation de l'ordinateur (Windows 95/ 98/ NT/ 2000/ XP). Le choix de la règle Heidenhain comme capteur position est exclusivement justifié par la grande précision de détermination de la position (1 nm) à un faible coût. L'originalité du montage présenté dans ce mémoire réside dans le contrôle de la position à partir du matériel détaillé ci dessus. Les autres fonctions du montage sont réalisées à partir d'éléments des anciens bancs d'inscription. Les éléments présentés ci-après sont des éléments constituant le banc d'inscription. L'objet des paragraphes ne se justifie que pour rappeler les caractéristiques des divers éléments.

V-3) Le Laser :

Le laser d'inscription est un laser ultraviolet dont la longueur d'onde est 244 nm. Il s'agit du modèle Innova 300 FreD commercialisé par la société COHERENT. Il s'agit d'un laser à argon ionisé complété par un système à cristal doubleur de fréquence intra-cavité. Le laser

fonctionne en mode continu sur un nombre discret de raies laser. Ces raies couvrent une gamme de longueur d'onde de 229 à 264 nm. Les principales caractéristiques du laser sont présentées dans le tableau 2.

Longueur d'onde en nm	244
Puissance de sortie en mW	100
Divergence angulaire en mrad	0.6
Diamètre en mm	1.5
Polarisation	Verticale
Largeur de la raie en GHz	2
Longueur de cohérence en cm	10

Tableau 2: Caractéristiques du laser d'inscription.

Le faisceau laser est ensuite mis en forme par deux télescopes. Le premier télescope sphérique afocale étend le faisceau transversalement à sa direction de propagation. De plus le premier télescope remplit le rôle de filtre spatial. Au foyer focal du télescope il est placé un trou de filtrage de diamètre 200 micromètres. Le deuxième télescope cylindrique afocale étend le faisceau transversalement suivant la direction de propagation. Ensuite le faisceau laser est dirigé vers le dispositif de réalisation d'interférences.

V-4) Le dispositif de contrôle des caractéristiques des composants :

L'analyse des caractéristiques spectrales de composants consiste à mesurer la puissance transmise par le composant en fonction de la longueur d'onde. La détermination de la transmission spectrale du composant repose sur l'utilisation d'une source laser accordable et une mesure de la puissance transmise. Le principe de la mesure est représenté sur la figure 12.

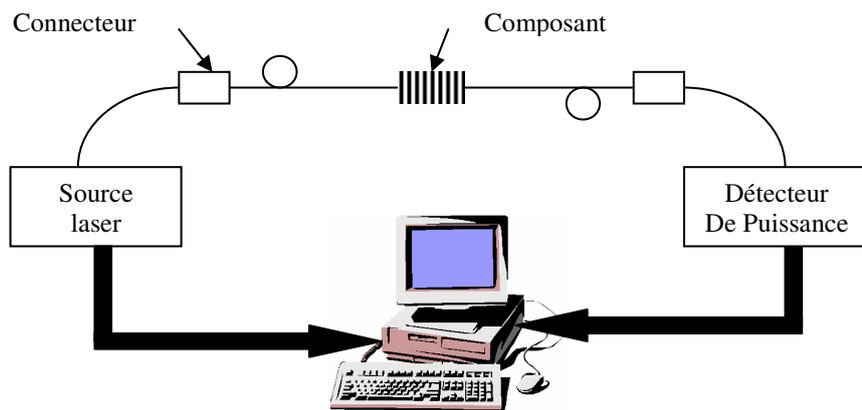


Figure 12: Dispositif d'analyse de la transmission spectrale.

V-4a) Le laser accordable :

La source laser accordable utilisée est TUNICS 1550 développée par la société NETTEST.



Figure 13: TUNICS 1550.

La source est composée d'une diode laser montée dans un dispositif de cavité externe permettant l'accordabilité de la longueur d'onde dans une gamme 1480-1560 nm sans saut de mode.

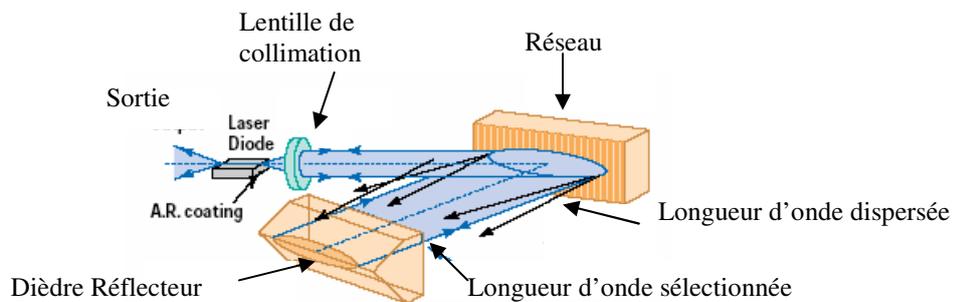


Figure 14: Schéma de principe de la cavité externe du TUNICS

La conception de la cavité externe repose sur l'utilisation du dièdre retro-rélecteur obtenue à partir d'un prisme à 180° opérant comme un coin de cube. Cette conception permet de corriger les petits désalignements optiques. De plus, la tête du laser est entièrement réalisée en Invar (métal à très faible dilatation thermique $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$). La source laser présente une précision absolue de $\pm 0,004 \text{ nm}$. Cette précision est obtenue grâce à l'utilisation d'une référence interne.

Les caractéristiques de la source laser accordable TUNICS sont détaillées dans le tableau 4.

Gamme de longueur d'onde	1480 nm – 1560 nm
Précision absolue en longueur d'onde	$\pm 0,016 \text{ nm}$
Largeur de la raie d'émission	$\pm 2 \text{ GHz}$
Stabilité en Puissance	$\pm 0,01 \text{ dB}$

Tableau 3: Caractéristiques du TUNICS.

V-4b) Le mesureur de puissance :

Le mesureur de puissance utilisé est le RIFOCS 575 L distribué par la société RIFOCS Corporation. Le détecteur intégré dans le mesureur de puissance est une photodiode InGaAs. Les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant.

Type de détecteur	InGaAs
Réponse à 1500 nm	$0,9 \mu\text{A}/\mu\text{W}$
Linéarité	$\pm 0,05 \text{ dB}$
Gamme de mesure	600 – 1600 nm
Nombre de mesure par seconde	10

Tableau 4: Caractéristiques du RIFOCS 575 L.

VI) Le Montage Expérimental :

Dans ce paragraphe est présenté l'assemblage des éléments mécaniques pour réaliser le banc d'inscription de réseau de Bragg. La difficulté du montage réside dans la détermination de la position relative de la fibre dans le champ de franges.

L'expérience est construite autour de la règle Heidenhain afin d'indiquer la position entre la règle interférométrique et la tête de lecture. La tête de lecture est solidaire du masque de phase et la règle est solidaire de la fibre optique. Cela revient à déterminer la position entre le masque de phase (le champ de franges) et la fibre optique la direction x.

Le montage expérimental est représenté sur la figure 15.

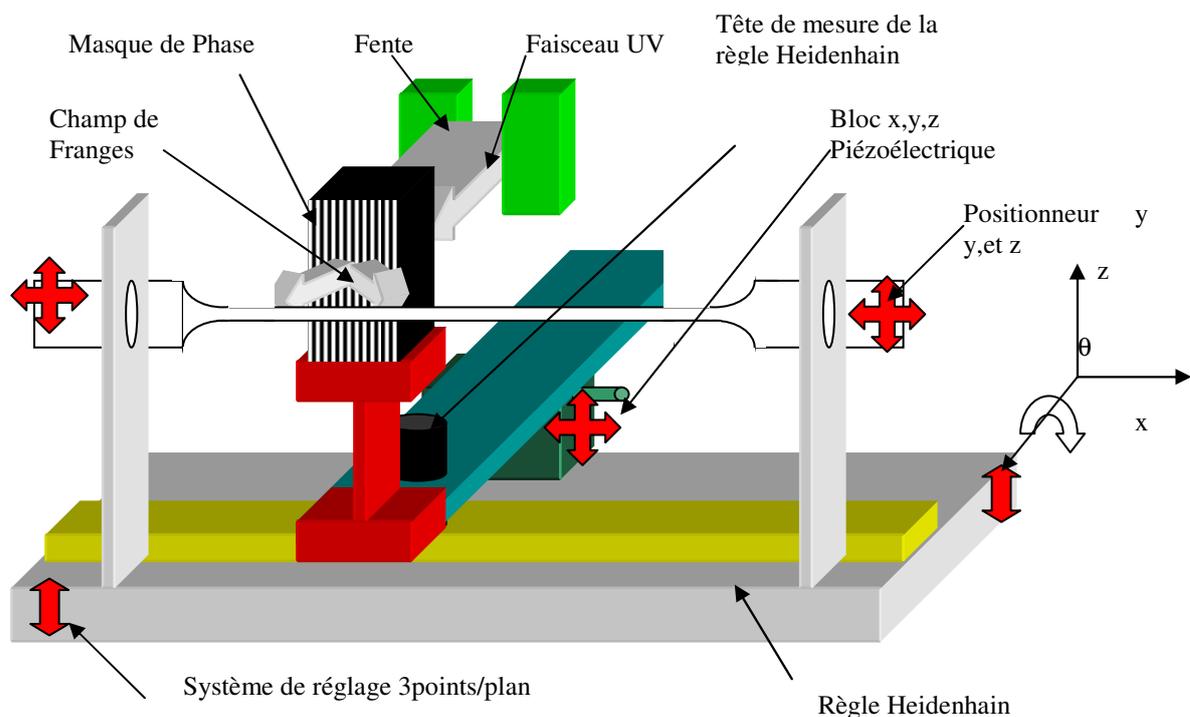


Figure 15 : Schéma de l'expérience.

La détermination de la position nécessite un écart constant entre la tête de lecture et la règle dans la direction z (0,3 mm). Afin de pouvoir satisfaire à cet impératif de montage la règle est montée sur un dispositif trois points/plan permettant de régler le parallélisme entre le plan défini par la règle et celui défini par la tête de lecture (réglage suivant θ). De plus, pour

permettre un meilleur positionnement de la tête de lecture, celle-ci est placée sur un bloc de micropositionnement piézoélectrique dans les trois directions x, y, et z.

De la même façon, la position de la fibre dans le champ de franges est ajustée par deux platines de translation suivant y et z.

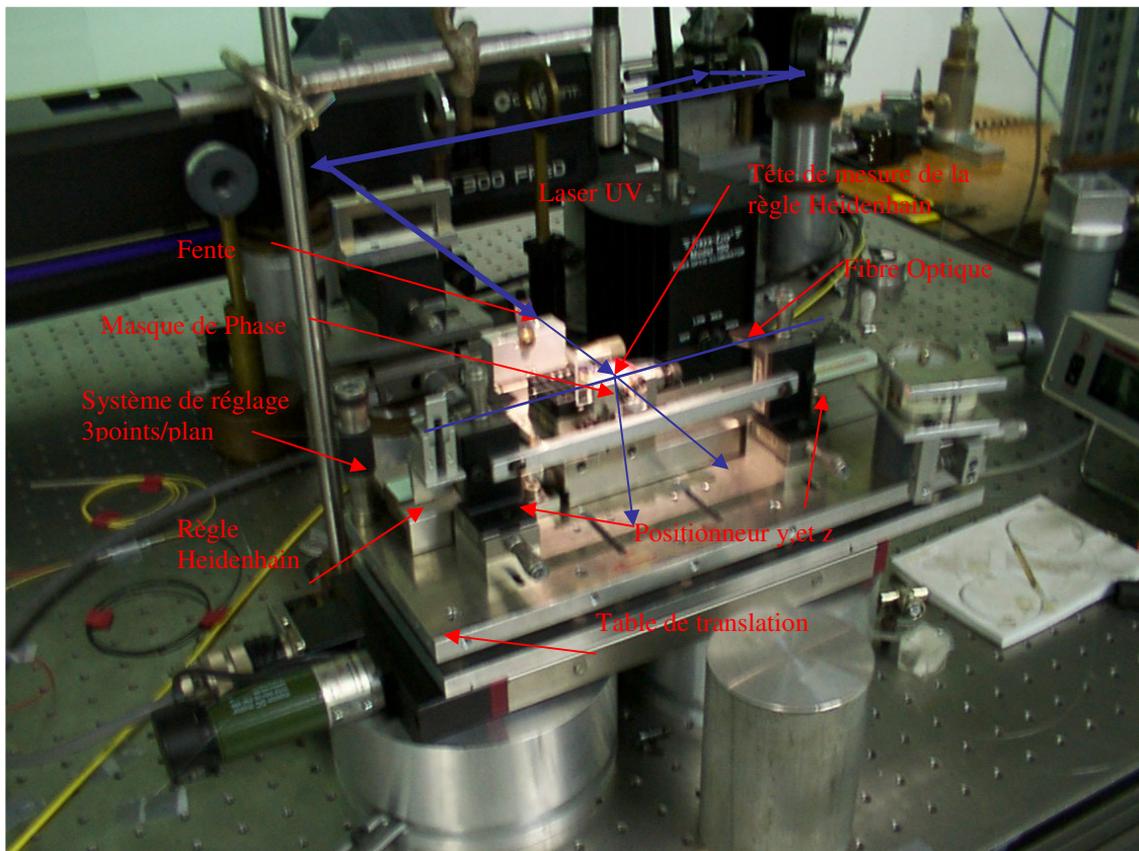


Figure 16: Illustration de l'expérience.

Une autre originalité du montage est de permettre des déplacements de petite amplitude avec une grande précision ou des déplacements de grande amplitude tout en conservant la même précision sur la détermination de la position. Dans le cas de petits déplacements réalisés par le bloc piézoélectrique, la tête de lecture est mobile et la règle fixe. Pour les déplacements de grandes amplitudes, la règle solidaire de la platine de translation est mobile alors que la tête de lecture est fixe. Le rôle de référence et d'indicateur de la position est alternativement rempli par les deux éléments du capteur de position.

Cependant même si la détermination de la position fournie par le capteur de position est obtenue avec une bonne précision, il faut pouvoir placer la fibre dans le champ de franges de

façon très précise et reproductible. La fibre est dénudée sur une longueur d'une dizaine de centimètres. La fibre dénudée est placée à une distance de l'ordre de 80 micromètres parallèlement au plan du masque de phase et perpendiculairement à la direction des traits gravés du masque de phase. L'écart entre la fibre optique et le masque de phase, ainsi que le parallélisme est contrôlé à l'aide d'une visée au moyen d'un microscope suivant l'axe z. L'écart entre la fibre et le masque est ajusté de façon à ce que la distance entre la fibre et le masque soit égale à un diamètre de la fibre. Le parallélisme est obtenu en ajustant cet écart aux deux extrémités du masque de phase soit sur une distance de 30 millimètres.

Un autre positionnement important est la position de la fibre au maximum d'intensité des franges d'interférences du masque de phase. Les franges d'interférences devront présenter un éclairement constant. La symétrie du faisceau laser est circulaire avec une distribution d'intensité gaussienne. Afin de rendre le plus homogène la densité de puissance des franges nous utilisons une fente ou trou calibré pour limiter spatialement la zone du faisceau laser. La largeur de la fente représente la largeur du réseau de Bragg élémentaire. Cette limitation est réalisée de façon à prendre en compte la surface de faisceau où l'intensité est maximum et varie peu. Lorsque le faisceau est diffracté par le masque de phase, il est possible d'observer les différents ordres d'interférences sur un écran. La figure observée est la succession des spots d'ordre ± 2 , ± 1 et 0 avec une répartition de l'intensité théorique de 1%, 37% et 5% . Quand ces différents faisceaux rencontrent le cœur de la fibre optique il se produit un phénomène de diffraction de la lumière. Le cœur dopé de la fibre (germanosilicate) absorbe l'onde UV et se comporte comme un écran de hauteur proche du diamètre du cœur de la fibre (a) et la longueur est égale à la largeur du faisceau UV. L'intensité lumineuse de chaque spot se définit comme l'intensité complémentaire (Théorème de Babinet) d'une fente de largeur a et de longueur infinie.

Elle s'écrit :

$$I = a \left(\frac{\sin(u)}{u} \right)^2 \quad (2-4)$$

on pose :

$$u = \frac{\pi a i}{\lambda} \quad (2-5)$$

avec i angle de diffraction égale à $i = \tan \frac{x}{L}$ avec x distance de l'axe optique au point d'observation dans le plan d'observation et L distance de l'objet diffractant à l'écran.

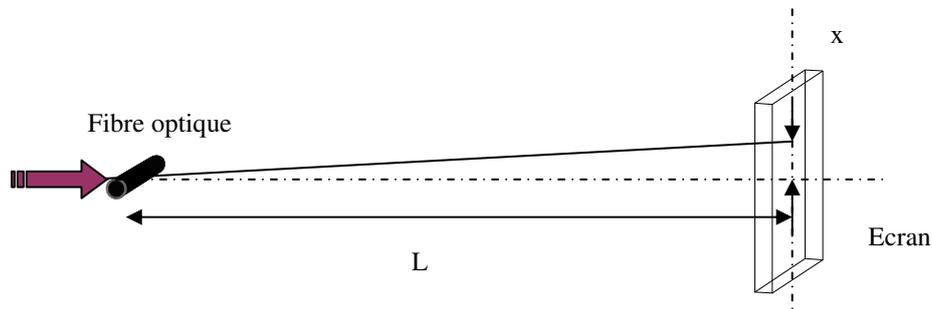


Figure 17: Schéma de la diffraction par la fibre.

Si L est suffisamment grande devant x , l'angle de diffraction peut s'écrire :

$$i = \frac{x}{L} \quad (2-6)$$

a est la largeur de l'objet diffractant, et λ est la longueur d'onde utilisée.

Le positionnement de la fibre sera optimum quand la figure de diffraction selon l'axe vertical z présente un minimum d'intensité au centre comme représenté sur la figure 18.

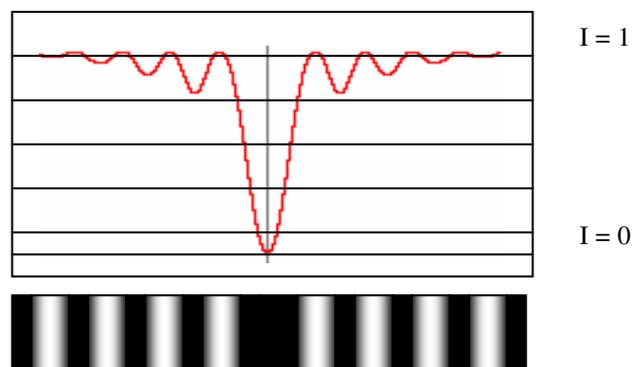


Figure 18: Figure de diffraction d'un fil

L'utilisation d'une fente ou d'un trou pour limiter spatialement le faisceau laser à une surface la plus uniforme possible entraîne des phénomènes de diffraction de bords d'écran de type franges d'Airy.

Les variations longitudinales de l'éclairement se traduisent par une surmodulation de l'intensité du champ de franges d'interférences. La distribution de l'intensité lumineuse qui éclaire la fibre optique n'est pas parfaitement sinusoïdale. (voir figure 19)

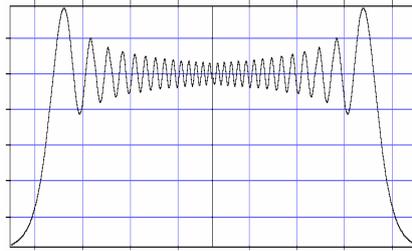


Figure 19: Profil d'éclairement du flux incident sur la masque de phase.

Cette surmodulation est d'autant plus faible que la dimension des fentes (des réseaux élémentaires) est faible.

VII) Conclusion :

Dans ce chapitre, est décrit l'ensemble du matériel utilisé pour réaliser le nouveau banc d'inscription de réseau de Bragg.

Ce chapitre est également l'occasion de dresser un état des contraintes de l'expérience que nous menons ainsi que la méthode que nous avons décidée de mettre en œuvre pour réaliser le banc d'inscription. Tout d'abord, il est important de situer le domaine de grandeurs dans lequel l'expérience est conduite, notamment l'absolue nécessité d'un environnement contrôlé en température et isolé des perturbations mécaniques extérieurs. Un ordre de grandeur des perturbations dont il faut s'isoler pour atteindre le domaine de 10 nanomètres sont :

- La perturbation mécanique d'un ventilateur d'appareil électrique .
- La perturbation thermique d'un nouvel opérateur entrant dans la salle pendant l'expérience.

Ce chapitre est aussi le moyen de présenter la stratégie d'automatisation mise en place autour du logiciel LabVIEW.

Plus qu'une description sommaire des appareils, ce chapitre présente les caractéristiques spécifiques des divers éléments justifiant ainsi le choix de leur utilisation.

Enfin ce chapitre permet de présenter le protocole de mise en place de la fibre optique dans le champ de franges. Cette étape très délicate est fondamentale pour espérer obtenir des résultats reproductibles dans l'inscription de réseaux de Bragg.

⁽¹⁸⁾ Cole et al., report concatenations using a moving fiber/phase mask scanning technique, Elec. Lett. 31, n°17,1995

⁽¹⁹⁾ Kashyap et al.,Elec Lett 32, n°19,1996

⁽²⁰⁾ Ibsen et al. ECOC'97

⁽²¹⁾ Laming et al. WFOPC'98

⁽²²⁾ Kashyap et al Electron. Lett. Vol. 35 n°21 1999

⁽²³⁾ Brennan et al BGPP'99 ThD2-1 September 1999

⁽²⁴⁾ Kashyap BGPP 99 ThD3-1, September 1999

⁽²⁵⁾ Fonjallaz et al. ACFAS'2000

⁽²⁶⁾ Véronique Verdrager, Etude et réalisation de compensateurs de dispersion chromatique utilisant des réseaux de Bragg photo-inscrits dans des fibres optiques-, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002

⁽²⁷⁾ R. Rourke et al. BGPP 99 ThD1-1, september 1999

Chapitre III :

Expérimentation : Réseaux de Bragg

Chapitre III :Expérimentations

I) Introduction :

Ce chapitre « Expérimentations » est consacré aux résultats expérimentaux concernant l'inscription de réseaux de Bragg contrôlés en position dans le champ de franges pendant l'inscription. Ce chapitre a pour objet de rendre compte de l'ensemble des étapes et des résultats obtenus mais également de les situer dans le contexte de travail de la communauté scientifique travaillant dans ce domaine.

Une première partie est consacrée à la définition des conditions des expériences d'inscription des réseaux de Bragg. Ensuite, nous développerons les expériences d'inscription de réseaux dans les fibres optiques lors de l'irradiation à 244 nm. Enfin un dernier paragraphe sera consacré aux diverses perspectives de développement de ce travail.

II) Conditions de l'expérience :

II-1) La fibre optique :

Dans ce mémoire, les inscriptions de composants optiques se font dans de la fibre SMF 28 Corning. Il s'agit d'une fibre monomode devenue standard pour la communication optique dans le domaine de la téléphonie, des communications sous marines et le câble de télévision. La fibre SMF 28 est spécialement développée pour une fenêtre de transmission autour de 1310 nm et 1550 nm. Les paramètres optogéométriques sont présentés dans le tableau 1.

Désignation	ϕ_{coeur}	ϕ_{gaine}	ϕ_{ext}	ON	λ_{ccf}
SMF 28	8,2 μm	125 μm	245 μm	0,14	1260 μm

Tableau 1: Caractéristiques Opto-géométriques

La fibre SMF 28 est fabriquée suivant le processus OVD (Outside Vapor Deposition) produit une fibre ultra-pure.

La composition chimique de la fibre est donnée dans le tableau 2.

(%)	Germanium	Oxygène	Silicium	Chlore
Cœur	1,4	66,6	31,85	0,06
Gaine	0,04	66,6	32,29	0,05

Tableau 2: Composition chimique.

La composition chimique de la fibre permet de présenter un minimum d'atténuation.

Gamme en nm	Atténuation en dB/km
1285-1330	< 0,05
1525-1575	< 0,05

Tableau 3: Atténuation en fonction de la gamme de longueur d'onde.

L'atténuation de la fibre SMF 28 est également représentée sur la figure 1 en fonction de la longueur d'onde.

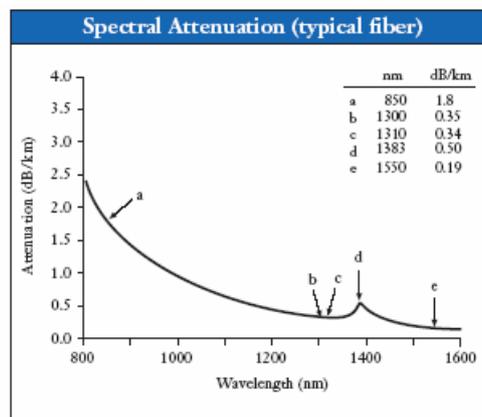


Figure 1: Atténuation en fonction de la longueur d'onde.

Sur le graphique, ci dessus il est clairement représenté le pic d'atténuation autour de 1383 nm correspondant au pic d'absorption des liaisons chimiques O-H dans le matériau. L'ensemble de ces caractéristiques sont des données du constructeur.

De façon à augmenter la photosensibilité de la fibre optique dopée à l'oxyde de germanium, nous utilisons la méthode de chargement en hydrogène.

II-2) Les conditions d'inscription :

Le dispositif d'inscription des réseaux de Bragg est représenté sur les figures 15 et 16 du chapitre II. Les réseaux élémentaires ont une longueur de 500 μm définie par la largeur de la fente positionnée devant le masque de phase. La fibre optique employée est la SMF 28 Corning dont les caractéristiques sont présentées dans le paragraphe II-1 ; elle est hydrogénée à une pression de 140 et 70 atm. L'insolation est réalisée à l'aide du laser FRED de la société Coherent avec une densité de puissance de 15 W/cm^2 .

II-3) Caractérisations des composants :

II-3a) Analyses spectrales du réseau de Bragg :

Les réseaux obtenus durant l'expérimentation sont analysés au cours de l'inscription par une analyse spectrale suivant le schéma expérimental présenté figure 12 décrit dans le paragraphe V-4a) du chapitre II. Le montage permet d'obtenir la transmission spectrale au cours du temps pendant toute la durée de l'inscription.

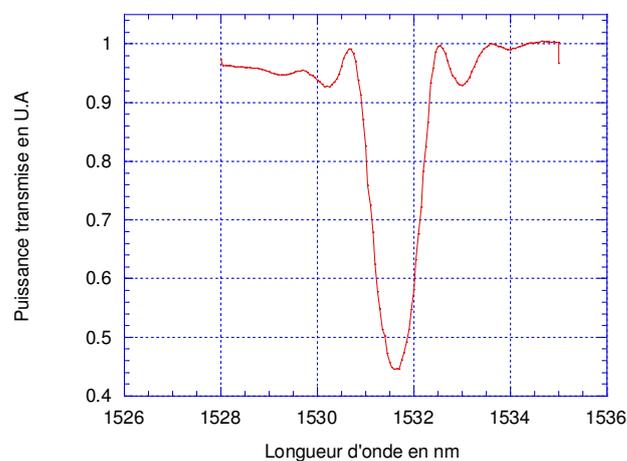


Figure 2: Spectre de la transmission de réseau de Bragg.

La source TUNICS dont la longueur d'onde peut se déplacer dans la gamme spectrale (1480-1560 nm) par pas de 0,01 nm minimum (les caractéristiques sont détaillées dans le paragraphe V-4a) du chapitre II) effectue un balayage en boucle sur une gamme de longueur d'onde choisie. Ce qui permet d'obtenir la cinétique de la croissance du composant pendant toute la durée de l'expérience.

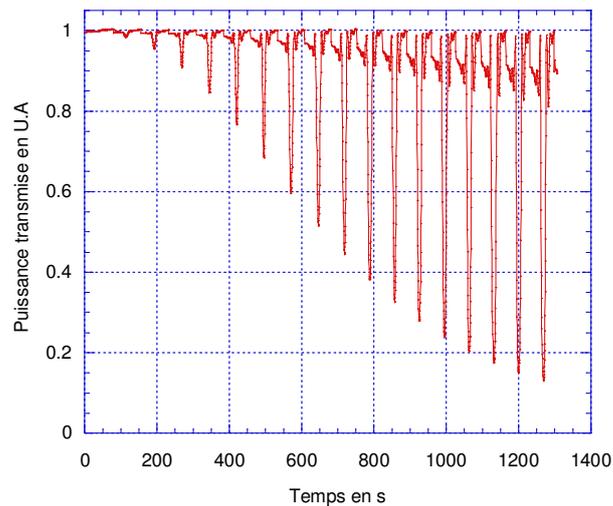


Figure 3: Cinétique de la croissance du réseau de Bragg.

Pour chaque balayage en longueur d'onde, il est possible de déterminer l'amplitude du coefficient de transmission (comme indiqué au paragraphe V) et à la figure 13 chapitre I. A partir du coefficient de transmission T, on obtient le coefficient de réflexion R.

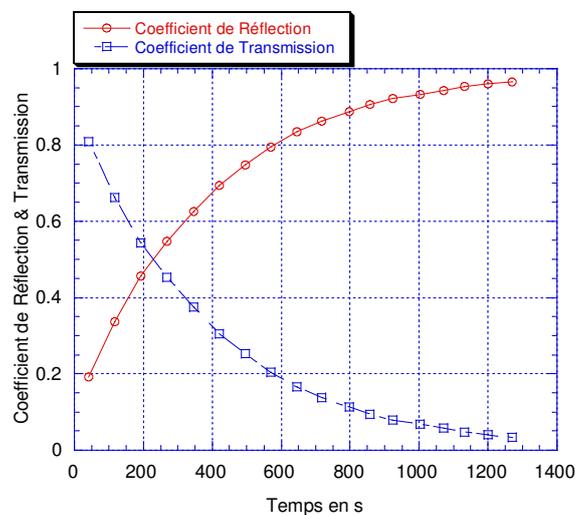


Figure 4: Cinétique des coefficient T et R.

Il apparaît clairement que l'évolution du coefficient de transmission ne suit pas une loi de variation linéaire. L'évolution monotone de la cinétique d'inscription correspond à la photosensibilité de Type I. Ce type de comportement a été mis en évidence pour la première fois dans les fibres faiblement dopées en germanium par Patrick et al. ⁽²⁸⁾ en 1993. En utilisant

la formule $\Delta n_{\text{mod}} = \frac{\lambda_{\text{Bragg}}}{(\pi \eta L) \text{Arc tanh } \sqrt{R}}$ (1-17) du chapitre I il est possible de déterminer la

variation de Δn_{mod} à partir de la connaissance de R et λ_{Bragg}

L'évolution de Δn_{mod} est décrite suivant la loi :

$$\Delta n_{\text{mod}} = \Delta n_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha} \right) \quad (3-2)$$

avec $\Delta n_0 = 2,65 \cdot 10^{-3}$, τ paramètre fonction linéaire de la densité de puissance Ir en W/cm^2 à une pression d'hydrogénation donnée ($1/\tau = k \cdot Ir$) $\tau = 1 \cdot 10^{-3}$ et $\alpha = 0,8$. Cette relation fut établie par Bruno Leconte⁽²⁹⁾ dans son mémoire de thèse de doctorat.

La figure 5 présente la comparaison entre la cinétique de la variation de Δn_{mod} théorique et expérimentale. On peut remarquer un accord satisfaisant des courbes.

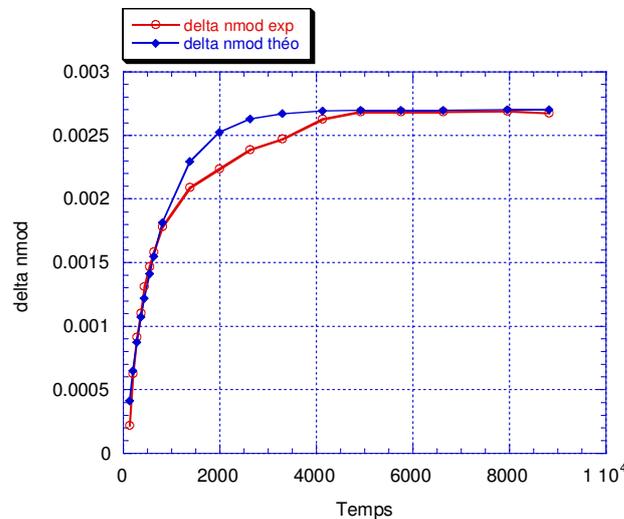


Figure 5: Comparaison de la cinétique de Δn_{mod} expérimental et théorique.

A partir de la caractérisation spectrale il est également possible d'obtenir la variation de δn_{eff} à partir de la formule $\lambda_{\text{Bragg}} = 2 n_{\text{eff}} \Lambda$ (1-6) et d'un calcul d'erreur relative on obtient δn_{eff} donnée par la relation (1-12).

Il apparaît clairement que la mesure en dynamique des paramètres longueur d'onde de Bragg $\lambda_{\text{Bragg}}(t)$ et coefficient de transmission $T(t)$ d'un composant durant la durée t d'inscription, permet le contrôle dynamique de l'inscription. Cependant l'analyse spectrale d'un réseau de Bragg ne permet pas de connaître les modifications spatiales de la variation d'indice de réfraction induite dans la fibre pendant l'inscription. Les composants réalisés devront subir une analyse complémentaire afin de connaître ces variations d'indice de réfraction photoinduit le long de l'axe de la fibre. Plusieurs méthodes permettant d'obtenir l'information relative à la variation longitudinale de l'indice de réfraction ont été décrites dans la littérature scientifique^{(30) (31)}.

La méthode la plus simple à mettre en œuvre et développée au laboratoire est la méthode de diffraction latérale décrite par P. Krugg⁽³⁰⁾ et al en 1995.

II-3b) Caractérisation de l'amplitude de modulation de l'indice photoinduit.

La détermination de la variation de l'amplitude de modulation photoinduite est obtenue à partir de la diffraction latérale d'un faisceau laser Hélium-Néon du réseau de Bragg.

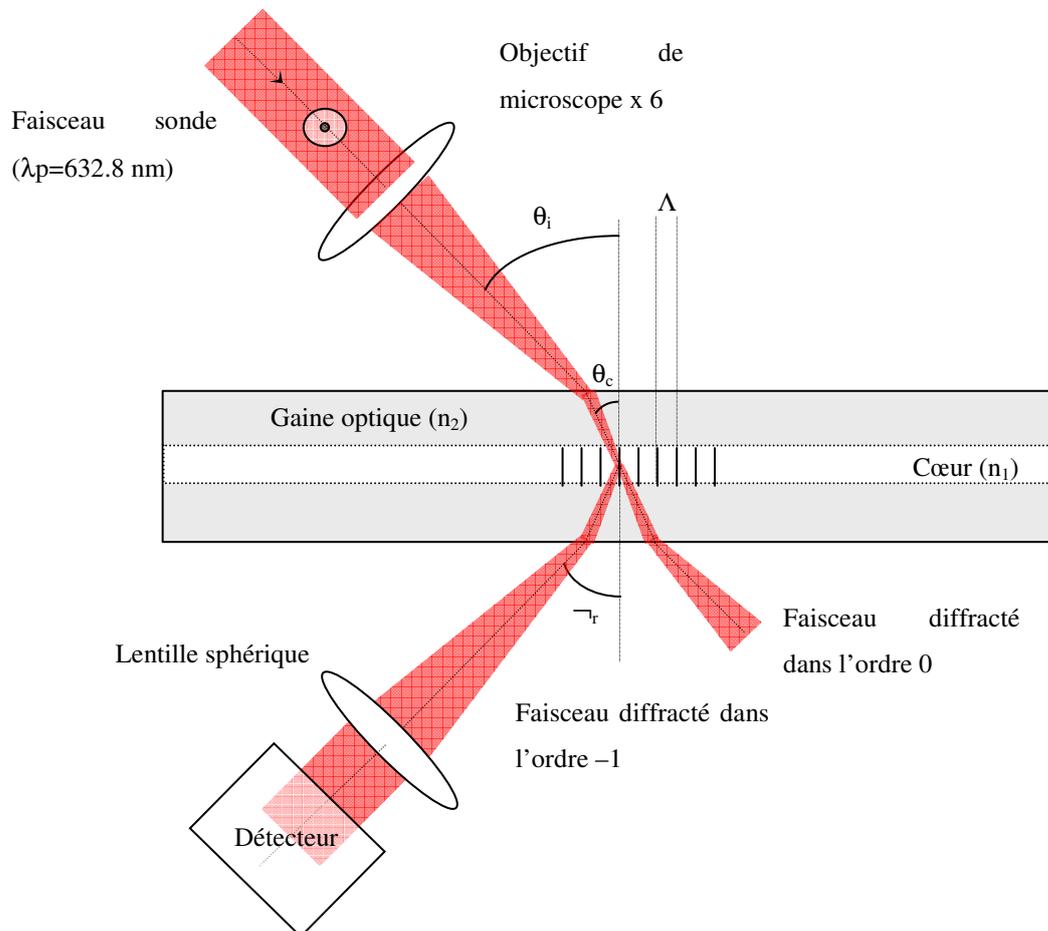


Figure 6: Principe de la caractérisation de la modulation d'indice de réfraction. Méthode de Krug.

Le faisceau sonde d'un laser Hélium-Néon polarisé à une longueur d'onde de $\lambda_s = 632,8$ nm est focalisé par un objectif de microscope (X6) sur la fibre optique où est inscrit un réseau de Bragg. Le faisceau laser arrive sous une incidence θ_i avec un diamètre de faisceau de 10 μm . Après une première réfraction à l'entrée de la fibre (air/gaine) le faisceau est réfracté à l'entrée du cœur (gaine/cœur) où est inscrit le réseau de Bragg. Le faisceau laser est diffracté par le réseau de Bragg de périodicité Λ de l'ordre 530 nm. La diffraction produit un faisceau transmis (ordre 0 de la diffraction) et un rayon diffracté (ordre -1) qui sortiront de la fibre sous une incidence θ_r , après avoir subi deux réfractions aux interfaces des différents milieux. (cœur/gaine et gaine/cœur).

La diffraction du faisceau sonde se produit uniquement dans l'ordre -1 en accord avec la propriété du régime de diffraction de Bragg pour une structure diffractante de type « épais ». Cette propriété est vérifiée par la valeur du facteur Q permettant de définir le régime de diffraction.

$$Q = \frac{2\pi d \lambda_s}{n \Lambda^2} \quad (3-3)$$

avec d épaisseur de la structure diffractante $d = 8,2$ μm , λ_s longueur d'onde du laser de sonde $\lambda_s = 632,8$ nm, n indice de réfraction du cœur de la fibre optique $n = 1.4682$ fibre SMF 28 Corning, et Λ périodicité de la structure diffractante $\Lambda = 530$ nm avec ces valeurs numériques $Q = 79,05$.

$Q \gg 1$ cela correspond bien au régime de diffraction de Bragg quand $Q \ll 1$ le régime de diffraction est celui de Raman-Nath⁽³²⁾.

La variation de l'amplitude de modulation photoinduite est déterminée à partir de la mesure de l'intensité diffractée par le réseau. Elle sera maximale quand l'efficacité de diffraction $\eta_{(-1)}$ du réseau d'indice dans la fibre optique dans l'ordre -1 est maximale. L'efficacité de diffraction $\eta_{(-1)}$ est définie comme étant le rapport entre l'intensité du faisceau diffracté I_d et l'intensité du faisceau sonde I_s .

$$\eta_{(-1)} = \frac{I_d}{I_s} \quad (3-4)$$

L'efficacité de diffraction $\eta_{(-1)}$ est maximale quand les vecteurs d'ondes incident \vec{k}_i et diffracté \vec{k}_d du réseau \vec{K} vérifient la relation suivante :

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i - \vec{K} \quad \text{avec} \quad \|\vec{K}\| = \frac{2\Pi}{\Lambda} \quad \text{et} \quad \|\vec{k}_i\| = \|\vec{k}_d\| = \frac{2\Pi}{\lambda_s} \quad (3-5)$$

ou encore quand $\sin(\theta_c) = \frac{\lambda_s}{2\Lambda}$, ce qui donne $\theta_c = 36,65^\circ$

La variation de l'amplitude de modulation photoinduite est donnée par la relation (3-5) dans le cas du réseau sinusoïdal :

$$\Delta n_{\text{mod}} = \lambda_{\text{HeNe}} \times \cos(\theta_c) \times \sqrt{\frac{W_0 \eta_{(-1)}}{13,28 \times \Pi \times a^3}} \quad (3-6)$$

avec λ_{HeNe} longueur d'onde de la sonde $\lambda_{\text{HeNe}} = \lambda_s = 632,8 \text{ nm}$, θ_c angle d'incidence sur le réseau, W_0 waist du faisceau focalisé sur le réseau, $\eta_{(-1)}$ efficacité de diffraction et a rayon du cœur de la fibre.

Dans cette relation, on remarque l'importance des paramètres θ_c et W_0 qui dépendent directement du réglage de la position du réseau de Bragg dans le faisceau laser de sonde.

La valeur de l'angle d'incidence sur le réseau θ_c est ajustée à partir de la valeur de l'angle d'incidence sur la fibre θ_i par la loi de Descartes pour la réfraction.

$$n_{\text{air}} \sin \theta_i = n_{\text{gain}} \sin \theta_c \quad (3-7)$$

ce qui nous donne pour les valeurs classiquement utilisées $n_{\text{gain}} = 1,4736$ on obtient une valeur de $\theta_i = 61,6^\circ$. Cette valeur est ajustée par l'intermédiaire d'une platine de rotation sur laquelle est montée une platine de translation motorisée dont l'axe de translation est parallèle à l'axe de la fibre optique. L'ajustement de l'angle est réalisé lorsque le faisceau sonde rencontre le réseau de façon à obtenir le maximum d'intensité.

L'ajustement de la position de la fibre au point de focalisation de l'objectif de microscope est indispensable. La dimension du « waist » W_0 (ceinture du faisceau) au point de focalisation de l'objectif de microscope est mesurée par une technique de déplacement d'une fente calibrée devant un détecteur de puissance. La mesure permet de déterminer $W_0 \approx 10 \mu\text{m}$. Le réglage de la position de la fibre au « waist » est ajusté par un système de platine de translation. Le réglage de la position consiste à ajuster l'horizontalité de la fibre optique et la focalisation sur la fibre optique. Ces deux ajustements sont obtenus en observant l'ombre de la fibre optique dans le faisceau laser transmis sur un écran.

Cette méthode de caractérisation est très sensible, elle permet de mesurer des variations de modulation d'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} . La puissance optique mesurée dans la direction du faisceau diffracté par le réseau de Bragg ne doit provenir que des variations de l'indice de réfraction. Il faut donc éliminer toute cause de diffusion de la lumière telle que les grains de poussière. Cette cause de diffusion peut être éliminée par un nettoyage soigné de la fibre optique dans un bain d'éthanol aux ultrasons. Cependant l'amplitude de la variation de puissance optique reste faible et pour extraire le signal de mesure du bruit électronique de la chaîne de mesure, le faisceau sonde est modulé en tout ou rien et la détection est réalisée à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone.

La méthode de Krug est une méthode de mesure absolue de l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction cependant l'expérience nécessite un calibrage du banc de mesure. Pour calibrer le montage, on utilise un réseau à profil d'amplitude de modulation d'indice photoinduite constant sur la partie insolée. La réflectivité du composant est fixée à 50%. A partir des paramètres d'analyses spectraux et en utilisant la relation

$$\Delta n_{\text{mod}} = \frac{\lambda_{\text{Bragg}}}{(\pi \eta L) \text{Arc tanh } \sqrt{R}} \quad (1-17) \text{ du chapitre I, on détermine par calcul la valeur de } \Delta n_{\text{mod}}.$$

Puis le composant est placé sur le banc de caractérisation suivant la méthode de Krug. Dans un premier temps, l'analyse du réseau de Bragg permet de vérifier la constance du profil d'indice photoinduit pendant l'inscription.

Enfin il ne reste plus qu'à ajuster la valeur de l'intensité du faisceau sonde I_s dans la relation

$$\Delta n_{\text{mod}} = \lambda_{\text{HeNe}} \times \cos(\theta_c) \times \sqrt{\frac{W_o \frac{I_d}{I_s}}{13,28 \times \Pi \times a^3}} \quad (3-8)$$

qui est utilisée dans le logiciel de pilotage du banc de caractérisation pour obtenir la même valeur de Δn_{mod} que celle obtenue par analyse spectrale.

La linéarité de la chaîne de détection et de mesure permet de garantir la mesure absolue de l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction dans une gamme de 10^{-5} à 10^{-3} avec une erreur relative de l'ordre de 10%.

La figure 8 présente la variation de l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction en fonction de la position sur l'axe de la fibre. Le réseau caractérisé a été inscrit avec le laser

ultraviolet (FRED) et le masque de phase (Lasiris 1073 nm) dans une fibre optique SMF28 (Corning). La figure montre des variations de la modulation d'indice au sommet.

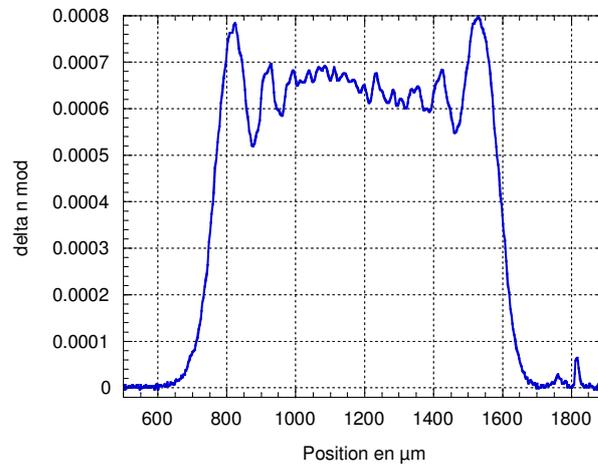


Figure 7: Mesure de l'amplitude de modulation d'indice par la méthode de Krug

Ces variations sont dues à l'utilisation d'une fente devant le masque de phase. En effet la fente provoque une diffraction de bord d'écran du type franges d'Airy.

La mesure de l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction permet également de placer la fente à une position où les effets de diffraction de bords de fente sont les moins importants.

Des études ont été menées et ont montré que la position, où la fente présentait une perturbation minimale, est à une distance la plus proche possible du cœur de la fibre. Cette distance est de l'ordre de 3 mm.

III) Expérience d'inscription de composants optiques dans la fibre optique asservie en position :

III-1) Expérience de positionnement par le règle optique Heidenhain :

L'expérience est réalisée suivant le montage représenté sur la figure 15 du chapitre II. Le dispositif expérimental consiste à inscrire un assemblage de réseaux de Bragg élémentaires.

Le dispositif d'obtention du système de franges est le masque de phase (Lasiris 1073 nm).

Le contrôle de la position est assuré par la règle interférométrique Heidenhain. La valeur de la position mesurée par la règle Heidenhain correspond à la position relative entre le support du

système de franges et le montage mécanique portant la fibre optique. Il s'agit dans cette configuration d'une mesure « déportée » de la position de la fibre dans le champ de franges. Le protocole expérimental d'inscription de réseaux de Bragg par concaténation consiste à inscrire un premier réseau Bragg élémentaire pendant une durée d'insolation fixe. Dans les conditions expérimentales de notre montage avec une densité de puissance de $15\text{W}/\text{cm}^2$ le temps d'insolation pour un réseau élémentaire est fixé à 75 secondes. Dans ces conditions le premier réseau de Bragg élémentaire est inscrit et son spectre de transmission est représenté sur la figure 8.

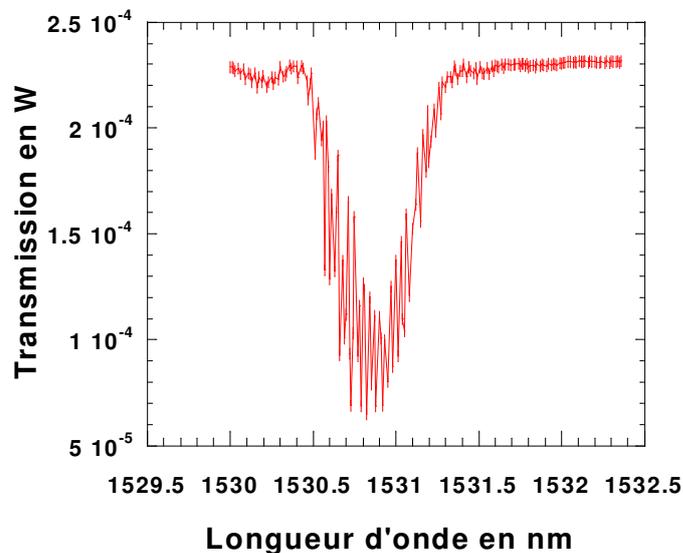


Figure 8: Spectre de transmission du premier Réseau de Bragg élémentaire.

Ensuite la fibre est déplacée d'un nombre entier de pas $53,65 \mu\text{m}$ grâce à la platine de translation et d'une céramique piézoélectrique suivant les informations de positions mesurées par la règle Heidenhain.

Puis cette nouvelle position est maintenue fixe par asservissement de la position sur les informations fournies par la règle interférométrique Heidenhain pour subir une seconde irradiation pendant 75 secondes et ainsi de suite jusqu'à des longueurs totales de composants de 1mm. L'assemblage des différents réseaux élémentaires est obtenu par chevauchement d'une partie de chacun d'eux comme représenté sur le schéma figure 9.

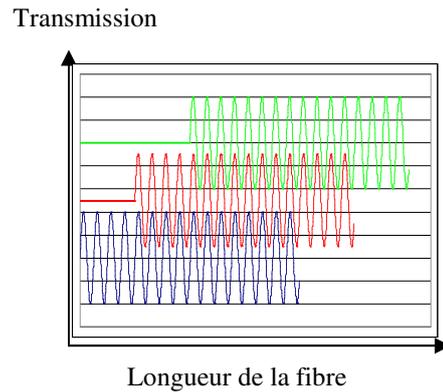


Figure 9: Illustration du principe d'assemblage par concaténation

Le déplacement élémentaire ne représente qu'une fraction de la longueur totale du réseau élémentaire défini par la largeur de la fente. La partie correspondant au chevauchement est insolée à nouveau ce qui a pour effet de créer une modification supplémentaire de l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction et d'indice moyen. L'amplitude totale des modifications engendrées est directement liée aux nombres de chevauchements réalisés.

Les modifications d'indice de réfraction dans la fibre optique engendré par concaténation de réseaux de Bragg élémentaires sont représentées sur la figure 10 pour une longueur élémentaire de $100 \mu\text{m}$ et une variation de $\Delta n_{\text{mod}} = 0,33 \cdot 10^{-3}$ et une longueur totale de composant de $300 \mu\text{m}$

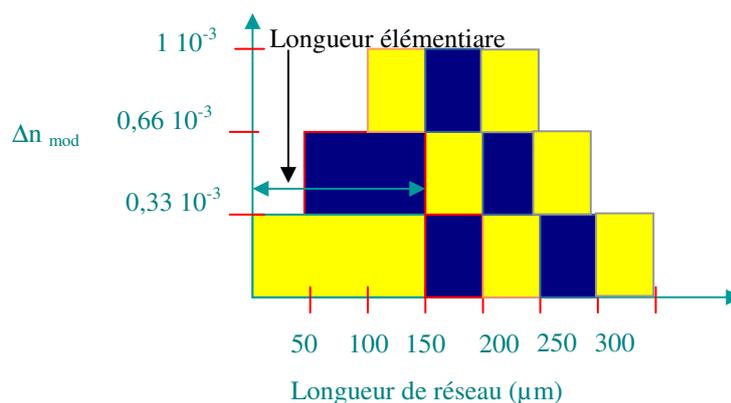


Figure 10: Représentation des modifications d'indice par concaténation.

L'objectif de ce protocole expérimental est de concaténer un nombre N de réseaux de Bragg possédant des caractéristiques d'amplitude de modulation de l'indice de réfraction et d'indice moyen fixé. La détermination de l'évolution du premier réseau de Bragg élémentaire peut être déterminée en utilisant une analyse spectrale. Cependant la détermination de l'influence de chaque réseau de Bragg élémentaire suivant n'est plus possible en examinant le spectre de transmission de la fibre optique. Le spectre de transmission observé est le résultat de toutes les inscriptions réalisées. Les spectres de chaque réseau élémentaire se chevauchent.

L'ajustement des caractéristiques d'amplitude de modulation de l'indice de réfraction et d'indice moyen sera obtenu en ajustant la durée d'insolation des réseaux de Bragg élémentaires et la longueur de la zone de recouvrement.

Après quelques concaténations, nous observons une déformation du spectre. Le spectre correspondant à 6 concaténations est représenté en ligne pleine rouge sur la figure 11. La déformation observée sur le spectre est caractéristique d'un saut de phase signe pouvant correspondre à un mauvais assemblage des réseaux élémentaires. Autrement dit un mauvais déplacement de la fibre dans le champ de franges.

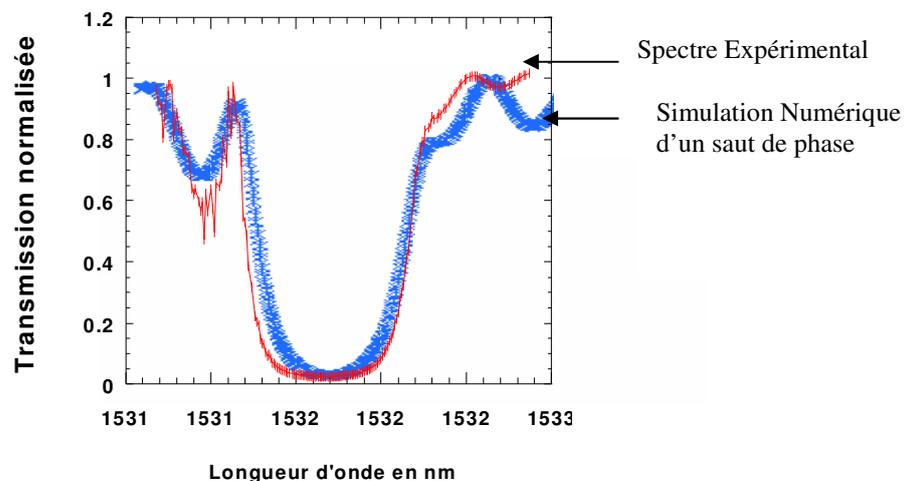


Figure 11: Comparaison du spectre expérimental de 6 concaténations et de la simulation numérique d'un saut de phase.

Afin de vérifier que le défaut apparu correspond à un saut de phase, nous réalisons la simulation numérique d'un saut de phase par le logiciel *IFO Gratings*. Le résultat de la modélisation d'un saut de phase est représenté sur la figure 11 en trait épais.

En observant la comparaison du spectre expérimental et celui correspondant à un saut de phase, on remarque une bonne concordance dans les résultats.

L'existence du saut de phase est donc maintenant clairement établi, il reste à en rechercher les causes afin de les corriger pour permettre le positionnement de la fibre dans le champ de franges avec une bonne précision autorisant l'inscription de réseaux de Bragg.

En effet, le saut de phase est difficilement évitable dans ce montage expérimental. Le dispositif permet d'obtenir une position avec une précision de l'ordre du nanomètre, l'information sur la position correspond à la position relative entre la règle interférométrique et la tête de lecture. Le masque de phase est relié à la tête de lecture et la fibre à la règle interférométrique par des systèmes d'assemblages mécaniques et à l'échelle manométrique, les éléments du montage ne peuvent conserver cette précision.

De plus pour déterminer le déplacement de la fibre optique d'un nombre entier de franges, nous utilisons la valeur de la période du masque de phase. Cette valeur est déterminée avec une précision de $\pm 0,3$ nm due à la réalisation de la gravure du masque de phase. Ce qui donne une incertitude du pas du système de franges de $\pm 0,15$ nm. L'incertitude sur le déplacement élémentaire de la fibre est donc égale à l'incertitude du pas du système de franges. Les effets de cette incertitude sont d'autant plus importants que pour une inscription de réseaux de Bragg par concaténation chaque inscription élémentaire est entachée de cette erreur de position. Pour le réseau de rang N; l'incertitude de position générale est alors N fois l'incertitude de position élémentaire et elle devient très vite de l'ordre de grandeur de l'incertitude maximale admissible pour l'inscription par des techniques assemblages (± 5 nm). La détermination de la distance de déplacement de la fibre optique dans le champ de franges ne peut plus être déterminée à partir du pas des franges ni de la mesure de la position par la règle interférométrique Heidenhain. La règle Heidenhain ne joue plus un rôle de détermination de la position pour un verrouillage de la position avec une précision maximale de l'ordre de ± 5 nm.

Au regard des résultats obtenus par cette méthode, on peut conclure qu'il n'est pas possible d'envisager de réaliser de la concaténation de réseaux de Bragg sans contrôle de la position de la fibre. Dès lors une seule solution apparaît :

- mesurer de façon précise la position de la fibre optique dans le champ de franges.

Différentes expériences utilisant cette technique sont reportées par Fonjallaz⁽³³⁾ ou encore par Cole et al⁽³⁴⁾ à Southampton.

Le dispositif expérimental étant particulièrement onéreux, nous décidons de développer d'autres techniques. Dans les méthodes d'assemblage de réseaux de Bragg, on trouve également la référence au phénomène de luminescence induite dans la fibre optique lors de

son irradiation ultraviolette à 244 nm (paragraphe III-3 chapitre I). Cette technique d'assemblage a été présentée pour la première fois par Rourke et al⁽³⁵⁾.

Rappelons que la luminescence émise dans la fibre optique est une conséquence de l'absorption de la longueur d'onde à 244 nm. Cette absorption est responsable des variations d'indice de réfraction de la fibre.

III-2) Utilisation de la luminescence induite dans les fibres optiques :

III-2a) Situation bibliographique du positionnement à partir de la luminescence bleue:

L'origine de la luminescence à 400 nm est clairement identifiée (voir paragraphe III chapitre I) comme étant un transfert d'énergie d'une transition du défaut GeO excitée par une longueur d'onde à 244 nm. Sous l'effet de l'insolation par le laser continu (244 nm) utilisé pour inscrire les réseaux, la fibre optique émet et transmet un signal de luminescence dont la longueur d'onde centrale se situe à 410 nm. Pour vérifier le comportement du matériau employé dans la fibre SMF 28 (Corning), le spectre de luminescence du cœur de 2 lames de préforme de fibres germanosilicates est enregistré. La figure 12 représente le spectre de luminescence. Le graphe présente le spectre de luminescence pour deux lames de préforme dont une des lames est chargée en hydrogène. Le spectre a été enregistré 1480 s après le début de l'insolation.

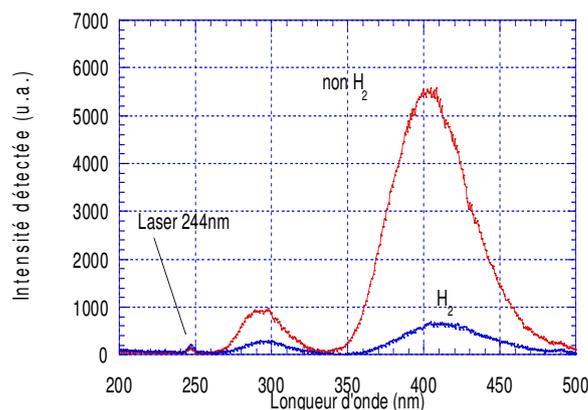


Figure 12: Spectre de luminescence du cœur de 2 lames de préforme de fibres germanosilicates

En 1996, Komukai⁽³⁶⁾ et al présentent une méthode de fabrication de réseaux de Bragg à partir du contrôle de la luminescence à 400 nm du défaut GeODC généré par une irradiation laser ultraviolette à 244 nm. La méthode proposée s'appuie sur une méthode de balayage du faisceau UV à travers un masque de phase⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾. Dans cette technique d'inscription,

l'intensité du faisceau ultraviolet d'inscription arrivant dans le cœur de fibre doit impérativement être constante sur l'ensemble du trajet du faisceau pour obtenir une amplitude de la variation d'indice constante pour le composant réalisé. En effet, si l'intensité reçue par la fibre n'est pas constante, le composant présentera différentes longueurs d'onde réfléchies diminuant les performances du composant. Ce paramètre est d'autant plus important que pour une inscription à grande vitesse de balayage (10 mm/min) le faisceau laser UV d'inscription doit être focalisé afin d'obtenir une densité de puissance suffisante pour créer des variations d'indice. Les variations de densité de puissance deviennent alors très sensibles aux problèmes d'alignement de la fibre sur le masque de phase et de focalisation.

L'originalité de la méthode repose sur l'usage de la photoluminescence à 400 nm créée par l'irradiation ultraviolette à 244 nm. Cette luminescence a été attribuée au défaut GeODC dans la silice dopée au germanium⁽³⁹⁾. La luminescence à 400 nm est guidée dans la fibre optique et peut être observée aux extrémités de la fibre. L'intensité de la luminescence est proportionnelle à l'intensité du faisceau laser d'inscription absorbée par le cœur de la fibre. L'asservissement de l'intensité de la luminescence bleue à son maximum permet d'obtenir une intensité du faisceau laser d'inscription absorbée maximale.

A partir de cette méthode, un enregistrement de la variation de l'intensité de la luminescence en fonction du déplacement de la fibre devant le point de focalisation du laser ultraviolet d'inscription est présenté sur la figure 13. Le faisceau est focalisé avec une ceinture à $1/e^2$ de l'ordre de 20 μm . Sur la figure, il est indiqué que si la déviation du faisceau laser d'inscription dans le cœur de la fibre est de $\pm 5 \mu\text{m}$ alors l'intensité absorbée par la fibre diminue d'un facteur 2. Cette courbe permet de mettre en évidence l'importance d'un alignement rigoureux du faisceau laser UV d'inscription et de la fibre optique sur une grande longueur.

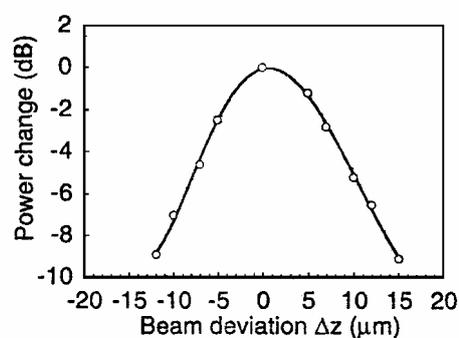


Figure 13: Variation d'intensité de la luminescence bleue fonction de la déviation du faisceau UV⁽³⁶⁾.

Autrement dit si la luminescence bleue est asservie, elle permet au cœur de la fibre optique d'être irradiée de façon constante et maximale. Cela a pour effet de créer une variation de l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction maximale et uniforme.

En s'appuyant sur ce principe, un banc d'inscription est réalisé, son principe est représenté sur la figure 14.

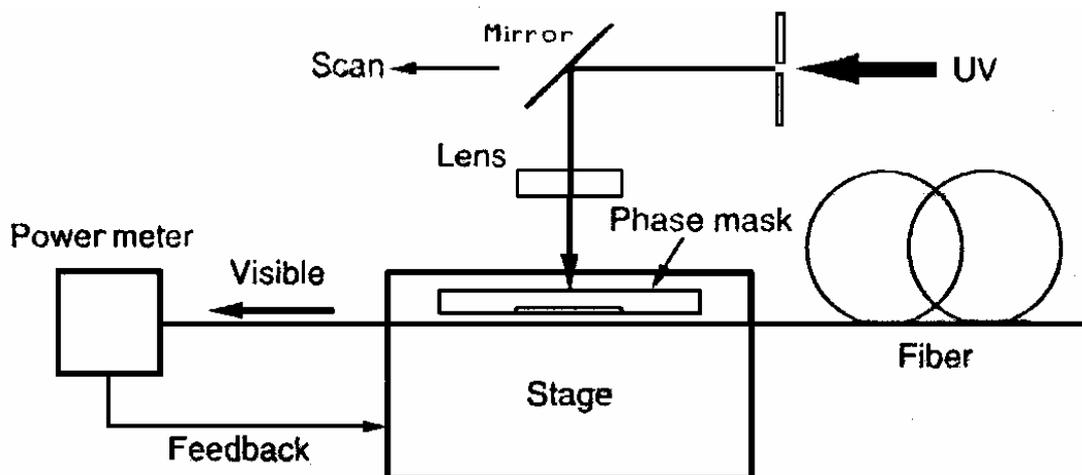
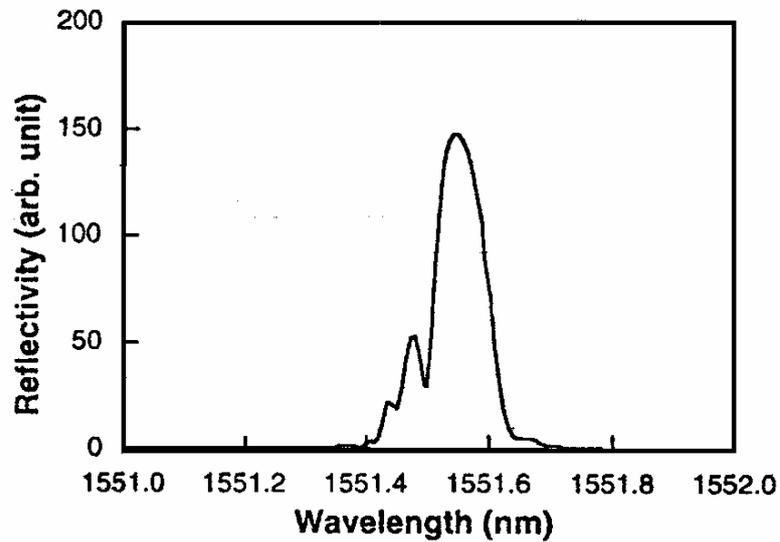


Figure 14: Schéma de principe du banc d'inscription.⁽³⁶⁾

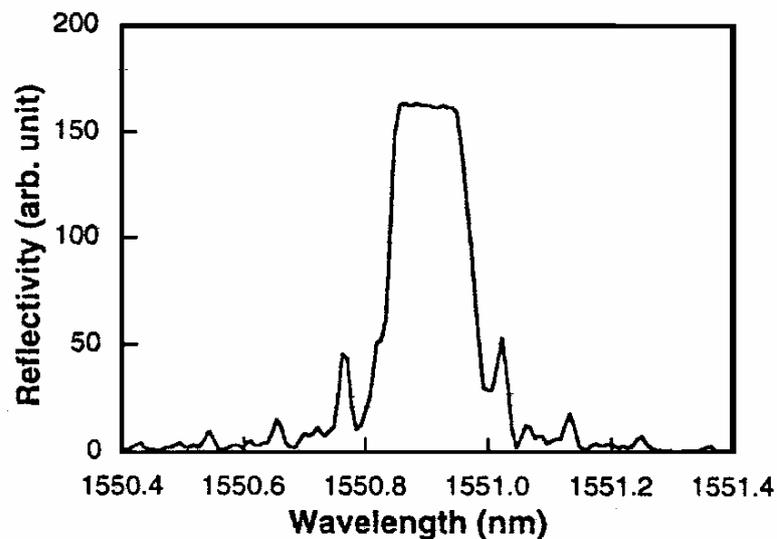
La source laser ultraviolet est un laser argon ionisé doublé en fréquence à 244 nm. Le faisceau UV est étendu par un télescope puis filtré spatialement par une fente. La partie centrale du faisceau est réfléchié par un miroir mobile, puis focalisée par une lentille cylindrique enfin elle traverse le masque de phase. Le faisceau UV d'inscription est déplacé le long de la fibre avec une vitesse lente de 50 $\mu\text{m/s}$. La luminescence bleue générée par l'irradiation est mesurée par un mesureur de puissance.

Elle permet l'ajustement de la position de fibre devant le faisceau laser. L'asservissement de la position permet de fixer l'intensité de la luminescence bleue à une valeur constante et maximale.

Le montage expérimental a permis de réaliser des composants dont un exemple est illustré sur la figure 15.



(a)



(b)

Figure 15: Comparaison des spectres de réflexion obtenue avec asservissement b) et sans asservissement a)⁽³⁶⁾.

Les caractéristiques sont obtenues pour des réseaux de Bragg de 35 mm de long et une réflectivité d'environ 80 %. La figure 15a) montre le spectre d'un réseau fabriqué sans asservissement. Les pics secondaires observés du côté des courtes longueurs d'onde sont

caractéristiques du déplacement de la longueur de Bragg pendant l'inscription du réseau. La figure 15b) montre le spectre du réseau fabriqué avec asservissement de la position sur un maximum d'intensité d'irradiation. Les pics secondaires sont identiques du côté des courtes et grandes longueurs d'onde. Cette symétrie est caractéristique de la stabilité de la longueur d'onde de Bragg.

En 1999 Rourke et al.⁽³⁵⁾ ont présenté une méthode de fabrication de réseaux de Bragg extrêmement longs dans de la fibre optique par une méthode d'asservissement de la phase. Le principe du contrôle de la position est basé sur une méthode de type franges de Moiré permettant de définir la position d'un réseau de Bragg inscrit dans une fibre optique en référence à celle du masque de phase d'inscription. La méthode consiste à effectuer un déplacement uniforme du masque de phase devant la fibre optique et à insoler ce dernier avec un faisceau U.V. Le mouvement de la fibre s'effectue parallèlement au masque dans une direction perpendiculaire aux traits du masque. Le schéma de l'expérience est représenté sur la figure 16.

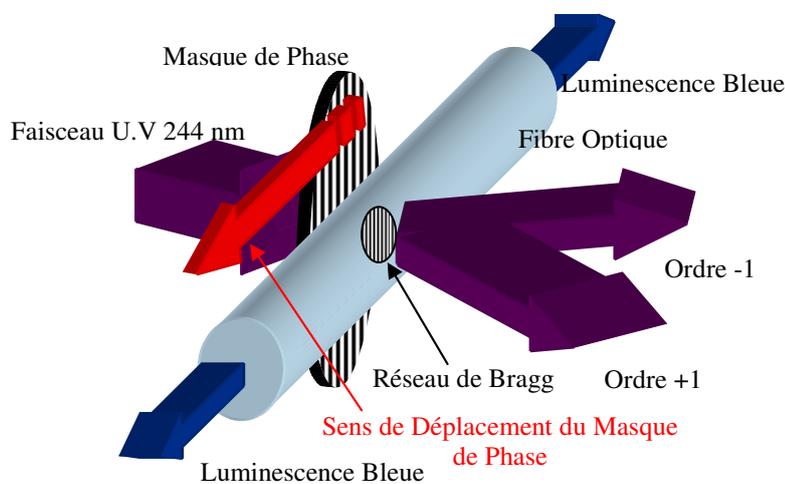


Figure 16: Schéma de principe de la méthode de Rourke

La méthode utilise la différence de luminescence entre les franges du réseau qui ont une plus petite intensité de luminescence que les parties non-exposées au faisceau laser d'inscription entre les franges du réseau, ce qui permet de déterminer les conditions de phase du réseau inscrit. En effectuant un petit déplacement du masque de phase devant la fibre cela se traduit par des variations périodiques du signal de luminescence, le maximum de lumière correspond

à la coïncidence entre les franges brillantes du réseau de Bragg et celles du champ d'interférences produites par le masque.

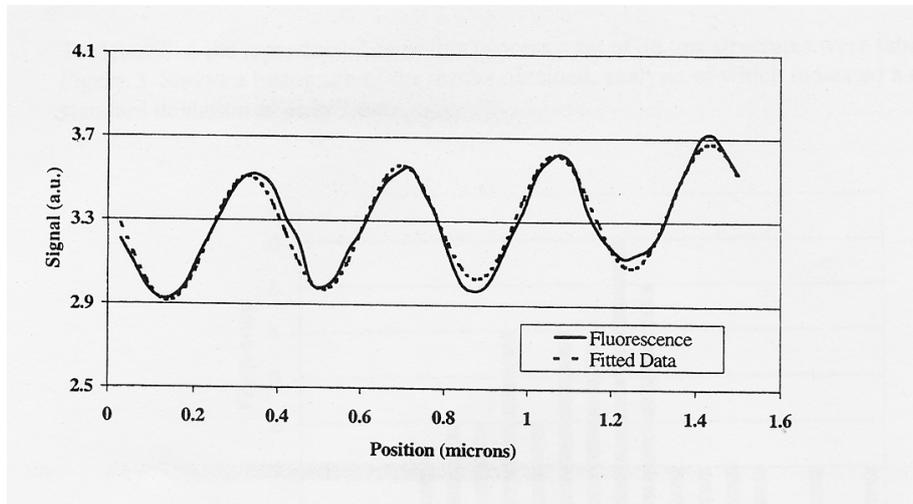


Figure 17: Comparaison du signal de phase du réseau et de sa courbe théorique⁽³⁵⁾.

L'asservissement sur un maximum d'intensité de la luminescence permet un positionnement précis. Afin de vérifier la validité de leur méthode, les auteurs ont réalisé un réseau de Bragg uniforme avec un saut de phase de Π en son centre. Ce genre de composant est particulièrement sensible aux erreurs d'assemblage et de phase. Le spectre en réflexion du composant est représenté sur la figure 18.

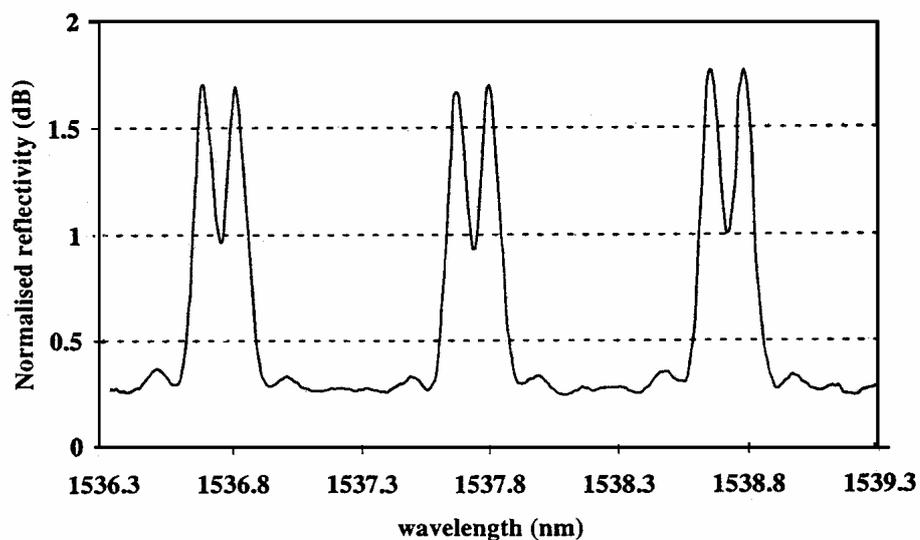


Figure 18 : Spectre de la réflexion du réseau de test⁽³⁵⁾.

A partir de l'inscription de ce composant, les auteurs ont estimé que l'erreur sur la position entre l'assemblage des réseaux élémentaires est inférieure à 5 nanomètres. De plus, des essais de reproductibilité ont été menés sur 36 composants. Un traitement statistique des résultats a permis de déterminer une erreur moyenne inférieure à 1 nm et une déviation standard de 7 nm.

Même si les résultats présentés sont très intéressants, la méthode proposée présente des inconvénients majeurs par rapport au banc d'inscription couramment développés dans le milieu industriel. En effet, la méthode de Rourke est testée à partir de fibre optique non-hydrogénée. Mais surtout la détermination de la position se fait à partir du niveau d'intensité maximum de la luminescence particulièrement sensible aux fluctuations de puissance du laser.

A partir des résultats présentés dans la littérature, nous allons présenter nos expériences. Le premier objectif est de reproduire les conditions de Rourke pour les fibres non-hydrogénées. Les variations d'indice de réfraction obtenues dans des fibres non hydrogénées sont trop faibles pour intéresser les industriels. C'est pourquoi nous tenterons d'appliquer la méthode de Rourke aux fibres optiques hydrogénées. L'objectif final est d'obtenir une méthode d'asservissement de la position de la fibre dans le champ de franges et également de déterminer une nouvelle méthode de relecture de profil d'indice.

III-2b) Exploitation de la luminescence :

Le travail présenté dans ce mémoire est basé en partie sur l'utilisation de la luminescence induite dans les fibres optiques lors de l'irradiation par un laser ultraviolet à 244 nm. Les expériences menées autour de la luminescence s'articulent en plusieurs parties. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux questions relatives à la cinétique de la luminescence dans la fibre optique en observant particulièrement l'influence des paramètres tels que la puissance du laser d'irradiation et la pression d'hydrogénation. L'évaluation de l'action de ces paramètres est particulièrement importante pour la reproductibilité des expériences. Ensuite, nous utilisons l'intensité de luminescence induite dans les fibres optiques lors de l'inscription comme une grandeur de caractérisation.

III-2b1) Etudes de la cinétique de la luminescence :

La cinétique de la luminescence reste toujours controversée. (voir paragraphe III-3 chapitre I). Il paraît fondamental d'estimer les variations de la luminescence dans les conditions d'inscription usuellement utilisées au laboratoire. Les fibres utilisées sont des fibres SMF 28 (Corning), chargées en hydrogène à une pression de 70 ou 140 atmosphères. Les réseaux de Bragg ont une longueur de 1 mm, 500 μm ou 225 μm . Cette longueur est déterminée par la largeur d'une fente placée devant le masque de phase. Les réseaux de Bragg sont inscrits en insolant un masque de phase (pas : 1057 nm Lasiris) par un faisceau laser pompe de longueur d'onde 244 nm correspondant à un laser continu à argon ionisé doublé en fréquence (FrED Coherent). La densité de puissance du laser est fixée à 15W/cm². Le montage expérimental est identique à celui présenté au paragraphe VI chapitre II complété par un dispositif d'enregistrement de la luminescence par l'intermédiaire d'un tube photomultiplicateur.

La figure 19 ne représente que les éléments constituant la partie acquisition des données correspondant à l'analyse spectrale du réseau de Bragg et des données relatives à la luminescence bleue. Les éléments correspondant à l'asservissement sont présentés dans le paragraphe V chapitre II.

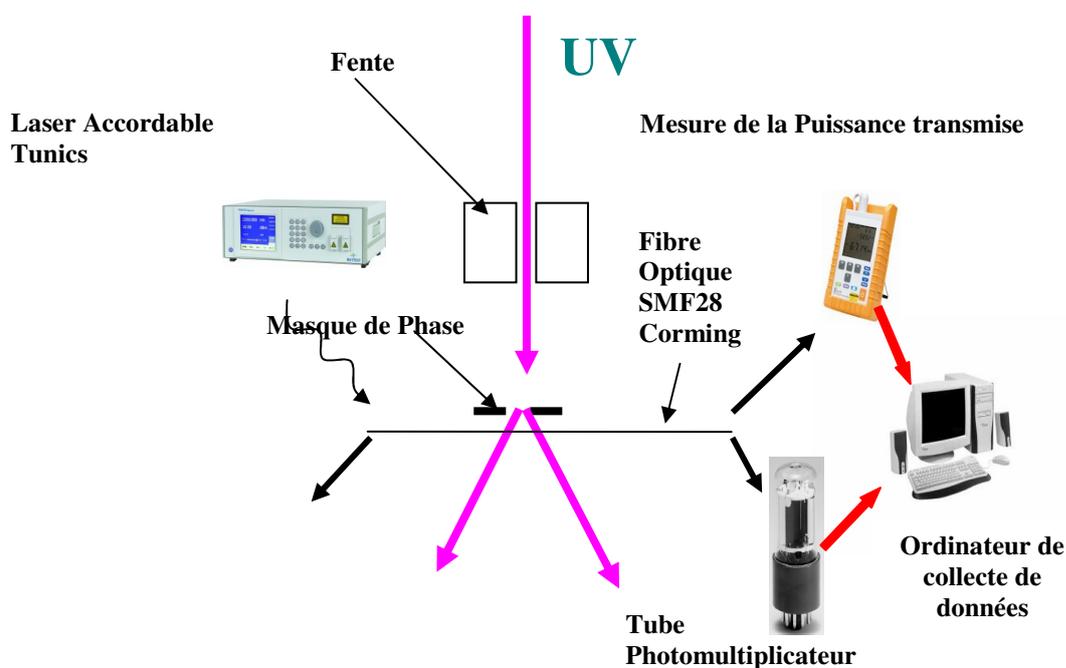


Figure 19: Schéma de l'expérience de l'étude de la cinétique de la luminescence bleue.

Le tube photomultiplicateur utilisé fonctionne dans la gamme spectrale de 160 à 900 nanomètres. Il est référencé sous le code R955 (Hamamatsu). Il est important de noter que le photomultiplicateur et la source accordable utilisée pour l'analyse spectrale n'ont pas de recouvrement de leur fenêtre d'analyse spectrale. Ainsi les informations relatives à l'inscription du composant et celle de la luminescence sont indépendantes. La figure 20 représente la réponse spectrale typique pour le tube photomultiplicateur.

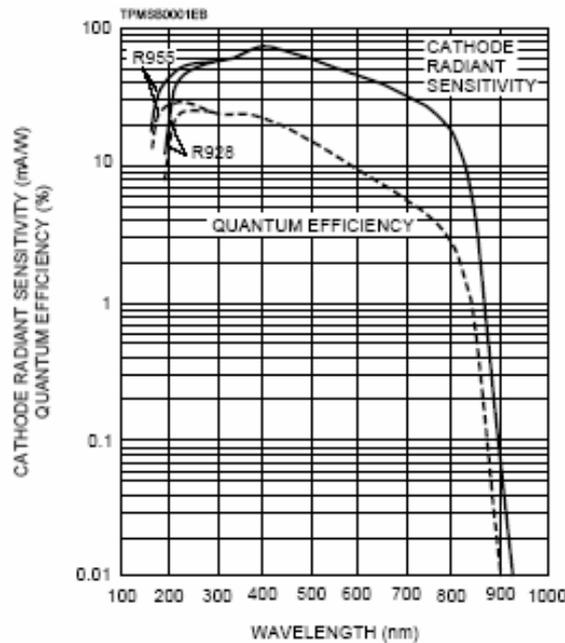


Figure 20: Réponse spectrale du tube photomultiplicateur R955.

Le PM R955 possède une fenêtre en silice fondue pour obtenir une sensibilité de 2500 $\mu\text{A/lumen}$ dans la gamme de basse longueur d'onde. Les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.

Parameter	Description/Value	Unit
Spectral Response		
R928	185 to 900	nm
R955	160 to 900	nm
Wavelength of Maximum Response	400	nm
Photocathode		
Material	Multialkali	—
Minimum Effective Area	8 X 24	mm
Window Material		
R928	UV glass	—
R955	Fused silica	—
Dynode		
Secondary Emitting Surface	Multialkali	—
Structure	Circular-cage	—
Number of Stages	9	—
Direct Interelectrode Capacitances		
Anode to Last Dynode	Approx. 4	pF
Anode to All Other Electrodes	Approx. 6	pF
Base	11-pin base JEDEC No. B11-88	—
Weight	Approx. 45	g
Suitable Socket	E678-11A (option)	—
Suitable Socket Assembly	E717-21 (option)	—

Tableau 4: Principales caractéristiques du tube photomultiplicateur.

Dans ces conditions, des cinétiques de la luminescence non dispersée centrée à 400 nm sont enregistrées sous une irradiation à 244 nm. L'acquisition de l'intensité de la luminescence donnée par le tube photomultiplicateur est enregistrée à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone. L'enregistrement des données est réalisé sous le logiciel LaBVIEW. L'usage de l'amplificateur à détection synchrone permet une acquisition du signal de luminescence en s'affranchissant des problèmes de bruit électronique. Dans un premier temps un enregistrement de l'évolution de la luminescence est enregistré pour une fibre SMF 28 non-hydrogénée.

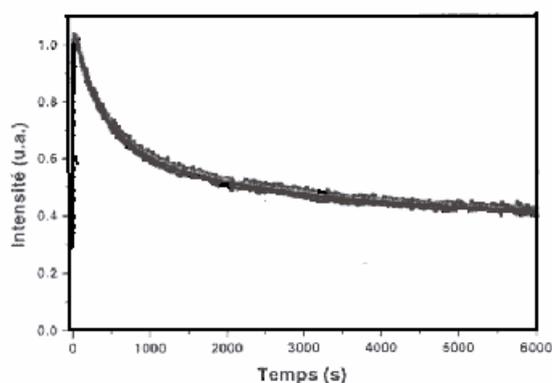


Figure 21: Evolution de la luminescence bleue pour une fibre non-hydrogénée.

Le même enregistrement est réalisé pour la même fibre SMF 28 ayant subi une hydrogénation à 140 atmosphères.

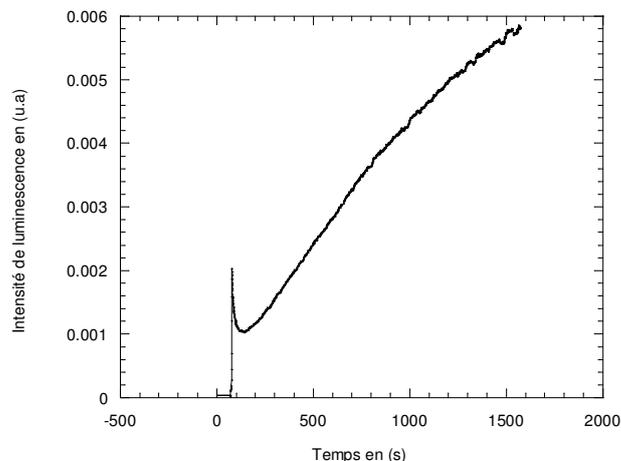


Figure 22: Evolution de l'intensité de la luminescence bleue au début de l'inscription pour une fibre hydrogénée à 140 atm..

Dans la suite de l'étude seules seront considérées les fibres hydrogénées présentant un intérêt pour des applications industrielles. L'enregistrement du début de la cinétique de la luminescence bleue présente une décroissance rapide pendant environ 50 secondes, puis l'intensité de la luminescence présente une croissance monotone en fonction de la durée d'insolation. L'intensité de la luminescence est directement liée avec l'intensité de l'irradiation reçue par la fibre optique. Afin de le vérifier, nous avons réalisé des insulations de la fibre optique en interposant des filtres de densité entre le laser et la masque de phase. L'évolution de l'intensité de luminescence est représentée sur la figure 23 pour une pression d'hydrogénation donnée.

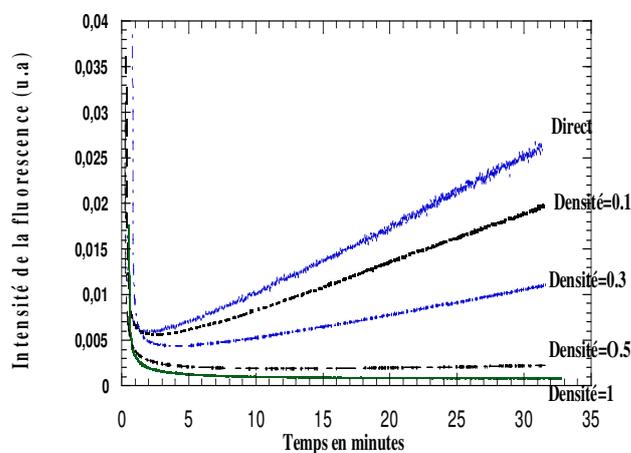


Figure 23: Evolution de l'intensité de la luminescence bleue pour des intensités d'irradiation différentes.

La différence dans les cinétiques met clairement en évidence l'importance de la puissance reçue par la fibre optique. En effet, plus la densité de puissance reçue par la fibre est importante, plus l'évolution de la cinétique de la luminescence bleue est rapide. Autrement dit la cinétique des variations d'indice de réfraction causées dans la fibre sera importante. L'évolution de la cinétique pour une puissance d'insolation donnée pour deux fibres identiques est représentée sur la figure 24. La figure présente bien une cinétique semblable pour les deux fibres identiques. En plus d'une évolution identique, on remarque que le niveau du signal d'intensité détecté est le même. La reproductibilité des cinétiques observées signifie que les fibres optiques sont positionnées de façon strictement identiques dans le faisceau laser. Le positionnement de la fibre dans le faisceau laser d'inscription doit être réalisé avec la plus grande précision possible comme signalée au paragraphe VI du chapitre II. Cependant le positionnement manuel ne permet pas de vérifier que la fibre se trouve au centre du faisceau laser et au point de focalisation. L'asservissement de l'intensité de luminescence bleue permet de s'assurer de vérifier cette condition.

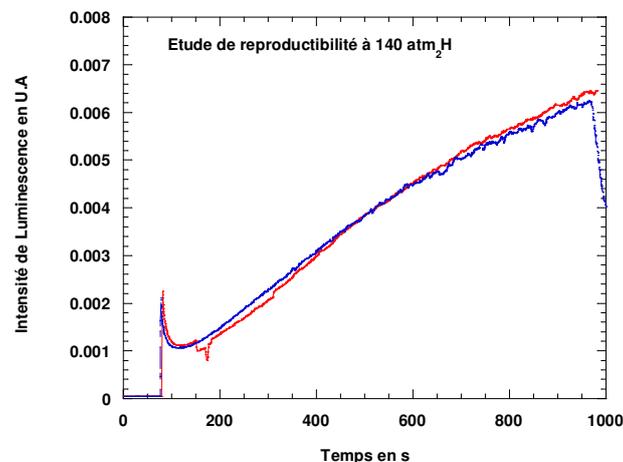


Figure 24: Reproductibilité de l'intensité de luminescence bleue.

De la même façon que le paramètre densité puissance reçu par la fibre, nous observons l'influence de la pression d'hydrogénation sur la cinétique de la luminescence. La figure 25 présente une comparaison entre la cinétique à une pression d'hydrogénation de 70 et 140 atmosphères.

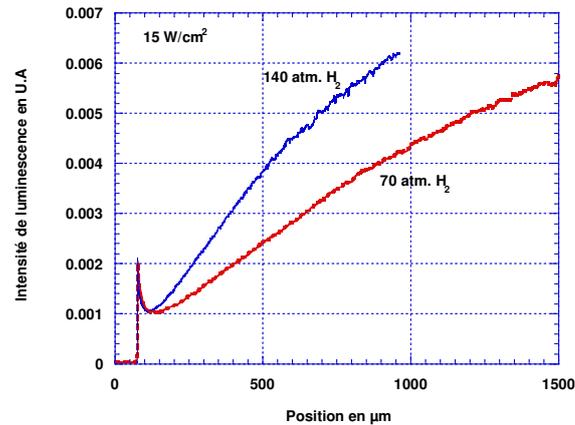


Figure 25: Comparaison de la cinétique pour 70 et 140 atm. H₂.

Le graphe fait clairement apparaître que la cinétique de la luminescence bleue est plus rapide pour une pression d'hydrogénation de 140 atm. que pour 70 atm. Comme pour le paramètre densité de puissance reçue par la fibre, l'intensité de luminescence rend compte de l'augmentation de la variation d'indice suivant la pression d'hydrogénation ceci pour une même densité de puissance reçue. Notre hypothèse sur la relation entre l'intensité de la luminescence bleue et les variations d'indice dans la fibre est étudiée dans un paragraphe suivant.

La sensibilité de l'intensité de la luminescence bleue aux paramètres densité de puissance reçue par la fibre optique et la pression d'hydrogénation étant démontrée, il semble intéressant de confronter la cinétique de la luminescence bleue au modèle présenté dans la littérature..

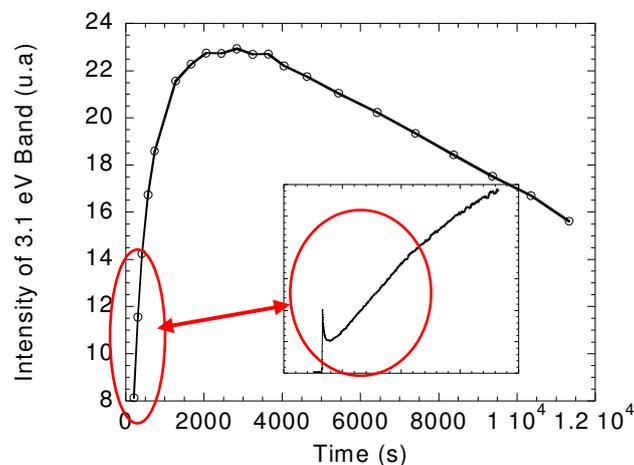


Figure 26: Cinétique de la luminescence sur une longue durée.

Pour effectuer cette comparaison nous avons enregistré l'évolution de la luminescence sur une durée importante de 3h 20 min. La figure 26 présente l'enregistrement de l'intensité de la luminescence sur une longue durée. Le comportement de la luminescence est identique à des cinétiques présentées précédemment. L'encart présente un agrandissement du début de l'enregistrement. Cependant après une évolution quasi monotone, le signal présente un maximum suivi d'une décroissance.

III-2b2) Modélisation de la cinétique de luminescence :

Le comportement de la cinétique est semblable à l'évolution de deux mécanismes d'émission de la luminescence bleue. Le premier mécanisme correspondant à la destruction des espèces responsables de la luminescence bleue et un deuxième mécanisme représentant la création d'une autre espèce émettant également de la luminescence dans la même gamme. Les deux mécanismes se produisent à des vitesses de réaction très différentes.

Ce comportement est identique à celui présenté et modélisé par Canning⁽⁴⁰⁾ en 2000, pour rendre compte de la contribution des centres colorés dans la variation d'indice de réfraction.

Soit une espèce A (à l'origine de la luminescence bleue sous insolation UV et pour des fibres hydrogénées) donne naissance à une espèce B qui se transforme à son tour en une espèce C avec émission de luminescence à une longueur d'onde voisine de celle émise par A. La réaction est représentée par la réaction :



La variation de chaque espèce est donnée par les relations suivantes :

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_1[A] \quad (3-10)$$

$$\frac{d}{dt}[B] = k_1[A] - k_2[B] \quad (3-11)$$

$$\frac{d}{dt}[C] = k_2[B] \quad (3-12)$$

"A" indique la concentration de l'espèce A, k_1 et k_2 sont les constantes des réaction 1 et 2.

Si $A_{\geq 0}$ est la concentration de l'espèce A à l'instant initial $t = 0$ alors la concentration de l'espèce $A_{\geq t}$ à un instant t est donnée par :

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (3-13)$$

En utilisant la forme de $A_{\geq t}$ dans la formule (3-11) donnant la variation de concentration de l'espèce B on obtient l'équation différentielle sous la forme :

$$\frac{d}{dt}[B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B] \quad (3-14)$$

La solution de cette équation s'écrit sous la forme :

$$[B] = [B_1] e^{-k_2 t} + [B_2] e^{-k_1 t} \quad (3-15)$$

Les grandeurs $B_{\geq 1}$ et $B_{\geq 2}$ sont des constantes d'intégration déterminées à partir des conditions initiales. Elles sont obtenues en utilisant la concentration A_{\geq} dans (3-14) par la forme de la solution.

$$-k_2 [B_1] e^{-k_2 t} - k_1 [B_2] e^{-k_1 t} + k_2 [B_1] e^{-k_2 t} + k_2 [B_2] e^{-k_1 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (3-16)$$

soit encore en effectuant:

$$-k_1 [B_2] e^{-k_1 t} + k_2 [B_2] e^{-k_1 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (3-17)$$

A l'instant initial $t = 0$ l'équation devient :

$$-k_1 [B_2] + k_2 [B_2] = k_1 [A]_0 \quad (3-18)$$

soit aussi :

$$[B_2] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \quad (3-19)$$

L'espèce "B₂" est le résultat de la destruction de l'espèce "A". On peut donc considérer que sa concentration est nulle à l'instant initial t=0. De plus, sur la figure 26 on remarque qu'il n'existe pas d'intensité de luminescence autour de 400 nm avant le début de l'irradiation ce qui renforce la considération "B₂₀ = 0, cela conduit à :

$$\begin{aligned} [B]_{t=0} = 0 &\Rightarrow [B_1] + [B_2] = 0 \\ &\Rightarrow [B_1] = -[B_2] \end{aligned} \quad (3-20)$$

En reportant le résultat de (3-19) et en utilisant la relation (3-20) dans la fonction (3-15) on obtient la loi de variation de la concentration de l'espèce "B₂" soit :

$$[B_2] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \{ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \} \quad (3-21)$$

A partir de la loi de variation de l'espèce "B₂" (3-21) on obtient la variation de concentration de l'espèce "B₂" en reportant cette loi dans la relation (3-12) et on obtient :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B_2] = k_2 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \{ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \} \quad (3-22)$$

cette équation admet une solution de la forme :

$$[C] = \frac{k_2}{k_2 - k_1} [A]_0 \left(-e^{-k_1 t} \right) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \left(e^{-k_2 t} \right) + C_{ste} \quad (3-23)$$

En utilisant les conditions initiales soit une concentration "B₂₀ = 0 on obtient :

$$[C]_0 = 0 \Rightarrow C_{ste} = [A]_0 \quad (3-24)$$

Alors la loi de variation de la concentration "B₂" s'écrit :

$$[C]_t = [A]_0 \left\{ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\} \quad (3-25)$$

Les lois de variation de concentration des espèces permettent de rendre compte du comportement de la fibre hydrogénée sous insolation ultraviolette à 244 nm, en admettant que la luminescence est attribuée au défaut GeODC dans la silice dopée germanium⁽²⁴⁾. Soit encore à la concentration de l'espèce "B_{≥t}" nous réalisons une comparaison de l'intensité de la luminescence mesurée expérimentalement avec l'équation de la loi de variation de l'espèce "B_{≥t}" donnée par la relation (3-21).

La comparaison est réalisée pour le début de la cinétique représentée sur la figure 27 aussi bien que pour la cinétique de la luminescence sur une longue durée représentée sur la figure 28.

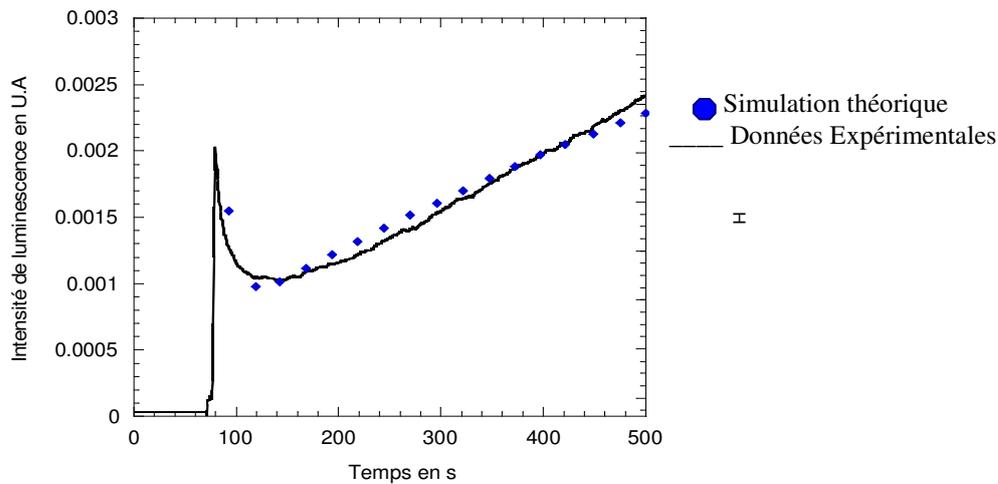


Figure 27: Comparaison d'intensité de la luminescence et de la loi variation théorique.

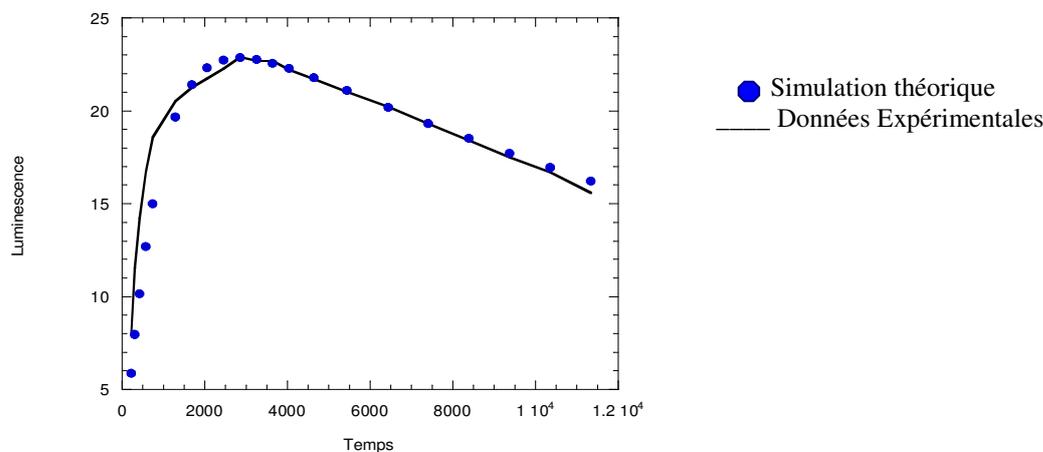


Figure 28: Comparaison d'intensité de la luminescence à long terme et de la loi variation théorique.

La courbe expérimentale est représentée en trait plein et la courbe théorique par les points. La comparaison des deux graphes présente un bon accord entre les données expérimentales et la simulation numérique du modèle de l'évolution d'un mécanisme à trois espèces sous des vitesses différentes.

Le tableau ci après résume les différents paramètres de la simulation pour les deux parties étudiées.

	k_1	k_2
Début de l'évolution	0,1	- 0,0006
Evolution long terme	0,0012	0,000045

Tableau 5: Paramètres de la simulation.

Les paramètres k_1 et k_2 sont différents pour les deux comportements différents de la luminescence, ce qui nous permet de mettre en question le modèle à 3 espèces de la luminescence. Cependant le bon accord entre l'intensité de la luminescence expérimentale et la simulation numérique à trois espèces semble peut-être signifié qu'il existe des espèces supplémentaires intervenant dans la cinétique de la luminescence. Mais l'étude théorique de la luminescence n'est pas l'objet de ce travail, il ne s'agit dans notre cas que de son utilisation.

L'origine de la luminescence à 400 nm est clairement identifiée comme étant le résultat de l'irradiation des défauts de la famille (GeODC) « Germanium Optical Defect Center ». L'espèce B est associée à ce défaut dans le mécanisme d'évolution théorique.

III-2b3) La luminescence et les variations d'indice

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que l'intensité de la luminescence $I_{\text{luminescence}}$ non dispersée était liée à l'intensité d'irradiation I_{laser} de la fibre optique à 244 nm et à la pression d'hydrogénation P_{H_2}

Lors de l'inscription de réseaux de Bragg, cette luminescence bleue est observable et varie lorsque l'amplitude de modulation augmente. Quelques articles⁽⁴¹⁾ rapportent des observations et de mesures de la variation d'indice corrélée avec la variation de la luminescence. Ces articles⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾ indiquent clairement une corrélation entre l'intensité de la luminescence et la variation d'indice. Toutefois une étude récente⁽⁴⁶⁾ au laboratoire montre que cette corrélation n'est pas toujours présente.

Afin d'éclaircir ces différents résultats qui paraissent contradictoires, nous présentons une étude complète de la cinétique de la luminescence bleue par rapport aux variations d'indice de réfraction photo-induit dans les fibres optiques par une irradiation à 244 nm.

Nous utilisons le montage expérimental décrit à la figure 19 utilisant un masque de phase.

A partir des données d'analyse spectrale comme exposé au paragraphe V chapitre I les variations de modulation d'indice Δn_{mod} sont calculées par la relation (1-17), de la même manière que les variations d'indice effectif Δn_{eff} sont calculées par les relations (1-12) et (1-13) comme indiqué dans le paragraphe V) Chapitre I : Paramètres d'un réseau de Bragg. L'évolution temporelle des variations de modulation d'indice Δn_{mod} , des variations d'indice effectif Δn_{eff} ainsi que l'intensité de la luminescence en fonction du temps pour l'ensemble de l'observation est représentée sur la figure 29.

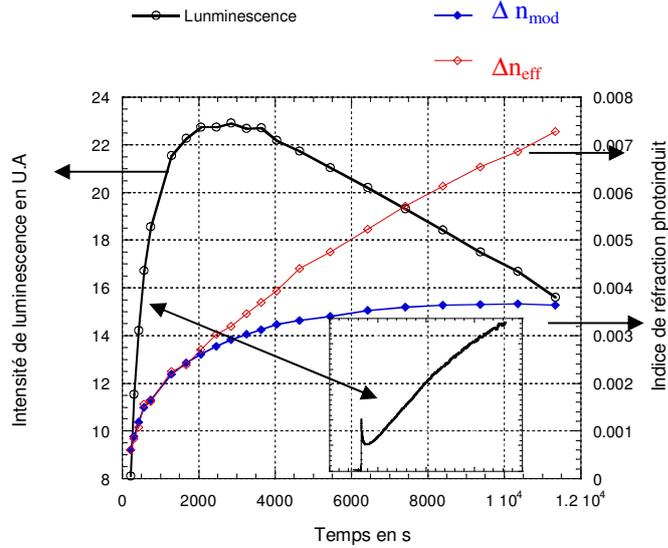


Figure 29: Cinétique Δn_{eff} , Δn_{mod} et de la luminescence en fonction du temps.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées depuis le début de l'étude à savoir une densité de puissance de 15 W/cm^2 pour une fibre SMF 28 hydrogénée à 140 atmosphères pour une fente de $225 \mu\text{m}$. Les lois de variations en fonction du temps des diverses grandeurs sont établies au paragraphe II-3a) Analyses spectrales du réseau de Bragg.

Elles sont données par la relation $\Delta n_{mod} = \Delta n_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha} \right)$ (3-2) ⁽²⁹⁾.

La comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques est donnée par la figure 30 pour Δn_{mod} . De même en observant l'évolution de Δn_{eff} , en fonction du temps on remarque une tendance suivant une loi de variation exponentielle en fonction du temps. Ces relations permettent de montrer que la loi de variation de l'indice de réfraction moyen est proportionnelle aux variations d'indice de réfraction du cœur de la fibre soit :

$$\frac{\Delta n_{eff}}{n_{eff}} \approx fct \left(\frac{\Delta n_{cœur}}{n_{cœur}} \right) \cong a * \left(1 - e^{-bt} \right) \quad (3-26)$$

La figure 30 montre une comparaison entre les points expérimentaux et l'ajustement théorique sur une loi du type exponentielle donnée à la relation (3-26). La cinétique du début de l'inscription met en évidence un comportement exponentiel. L'ajustement est obtenu avec un

coefficient de corrélation $R= 0,988$. Ce qui nous permet de donner une loi d'évolution empirique pour les variations d'indice de réfraction moyen en fonction du temps :

$$\Delta n_{eff} = 7,73 \cdot 10^{-3} * \left(1 - e^{-0,194 \cdot 10^{-3} * t} \right) \quad (3-27)$$

Avec la variation d'indice de réfraction effectif $\Delta n_{eff \text{ saturation}} = 7,73 \cdot 10^{-3}$

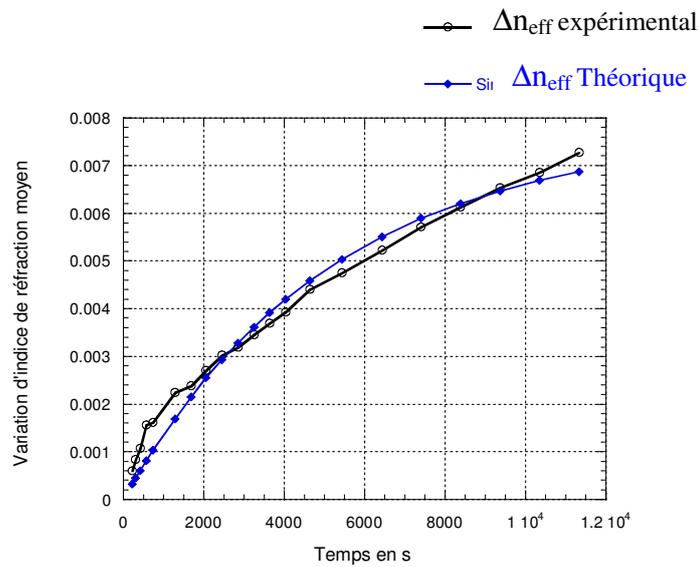


Figure 30: Comparaison de l'évolution des variations d'indice de réfraction moyen avec un ajustement théorique de type exponentiel.

Pour rendre compte des variations d'indice photo-induit en fonction de la luminescence nous obtenons des évolutions représentées sur la figure 31.

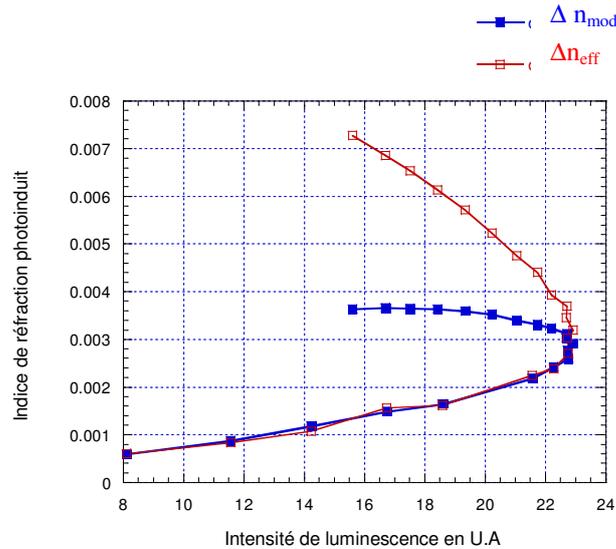


Figure 31: Evolution des variations d'indice photoinduit en fonction de l'intensité de luminescence.

L'évolution représentée ne tient pas compte de la décroissance rapide de la luminescence au début de l'inscription. La représentation graphique de l'évolution des variations d'indice de réfraction photo-induit en fonction de l'intensité de la luminescence illustre clairement la non-linéarité en fonction de l'intensité de la luminescence. En effet, nous observons une évolution quasi monotone, un maximum suivi d'une décroissance de l'intensité de luminescence. Pour certaines valeurs de l'intensité de luminescence, il existe deux valeurs de variation d'indice possibles. Nous pouvons donc conclure qu'il n'existe pas de corrélation entre les variations d'indice de réfraction photo-induit et la luminescence contrairement à ce qui a pu être reporté dans la littérature sur l'ensemble de l'évolution des grandeurs.

Pourtant nous nous intéressons à la zone de quasi linéarité représentant le début de l'irradiation soit un temps $t < 1200$ s (20 min). En effectuant, un ajustement de cette partie de la courbe sur une droite présentée sur la figure 32, on obtient un coefficient de corrélation $R = 0,989$.

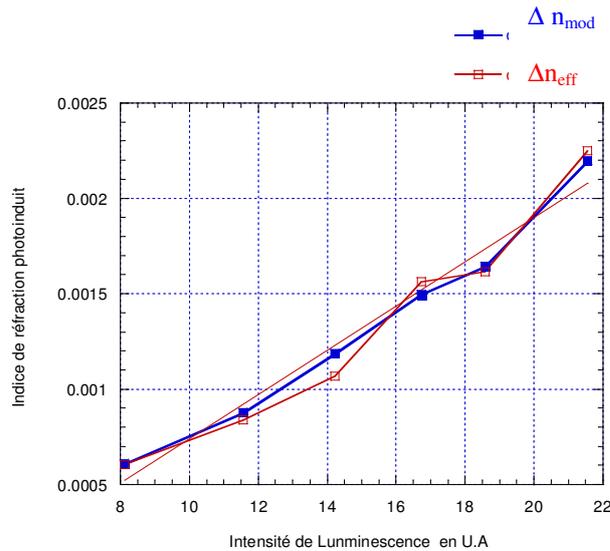


Figure 32: Ajustement linéaire de la croissance de la variation d'indice en réfraction en fonction de l'intensité de la luminescence.

Des résultats identiques sont obtenus pour deux fibres chargées à des pressions différentes.

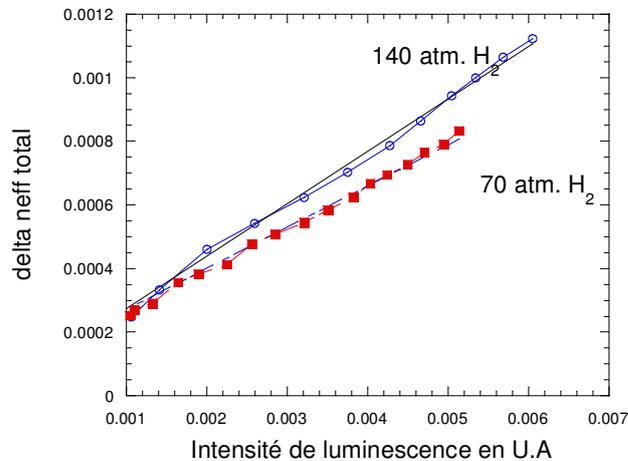


Figure 33: Variation de l'indice effectif pour deux pressions d'hydrogénation.

De la même manière, un ajustement sur une loi de variation linéaire est effectué pour chacune des pressions d'hydrogénation. Pour la pression d'hydrogénation de 140 atm, la droite d'ajustement linéaire est donnée avec un coefficient de corrélation $R = 0,998$. Ce qui donne une loi de variation empirique de la variation d'indice effectif Δn_{eff} en fonction de l'intensité de luminescence pour la pression d'hydrogénation de 140 atm et une densité de puissance de 15 W/cm^2 pour une fibre SMF 28 pour un temps inférieur à 20 minutes:

$$\Delta n_{\text{eff}} = 0,106 \cdot 10^{-3} + 0,165 \times I_{\text{Lum}} \quad (3-28)$$

Avec I_{Lum} : Intensité de la luminescence bleue.

Une étude de reproductibilité de l'expérience conduit à une précision sur l'estimation de la variation de l'indice de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$.

Cette méthode peut ainsi être utilisée sur des bancs d'inscription de type industriel permettant de connaître directement les variations d'indice de réfraction en fonction de l'intensité de luminescence mesurée. Cette méthode nécessite cependant un étalonnage du banc d'inscription en fonction de la densité de puissance du faisceau d'insolation.

La relation empirique entre la variation d'indice effectif Δn_{eff} et la luminescence est établie, nous allons présenter une application du signal de luminescence bleue.

Dans cette partie, nous avons présenté pour la première fois une étude complète de l'évolution de l'intensité de la luminescence en fonction de la variation d'indice.

III-2b4) Positionnement de la fibre à partir de la luminescence bleue :

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe III-2a) Situation bibliographique du positionnement à partir de la luminescence bleue, Rourke et al⁽³⁵⁾ ont proposé une méthode d'asservissement à partir du signal d'intensité de la luminescence. La méthode de type franges de Moiré utilise la différence de luminescence de la structure périodique du réseau Bragg placé devant le masque de phase. Le réseau de Bragg est constitué de parties dont l'indice de réfraction augmente suite à une insolation UV. Comme nous l'avons démontré au paragraphe précédent, la partie insolée présente une augmentation de la luminescence bleue lorsqu'elle est insolée par une longueur d'onde à 244 nm. Ainsi lorsque les franges brillantes du faisceau UV sont en coïncidence avec les parties déjà insolées l'intensité de la luminescence augmente. Lorsque les franges UV brillantes sont sur les parties non insolées l'intensité diminue. Autrement dit, le déplacement relatif d'un élément se traduit par des variations d'intensité du signal de luminescence. Le maximum d'intensité de luminescence correspond à la coïncidence entre les franges brillantes du réseau de Bragg et celles du champ d'interférences produites par le masque.

En utilisant le principe proposé par Rourke et al, nous inscrivons un réseau de Bragg puis après 15 minutes d'inscription, soit un coefficient de réflexion d'environ 50% un déplacement continu de la fibre devant le masque de phase est réalisé. Pendant toute la durée de l'expérience, l'intensité de la luminescence bleue est enregistrée.

La figure 34, présente un tel enregistrement.

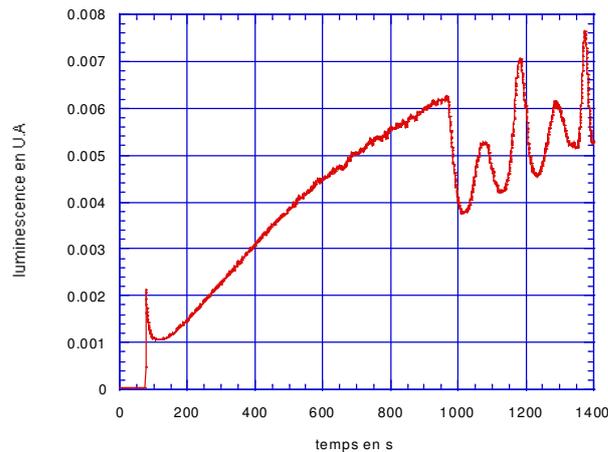


Figure 34: Evolution du signal de luminescence pendant l'inscription d'un réseau de Bragg suivie d'un déplacement continu.

Lorsqu'on déplace le champ de franges devant le réseau de Bragg inscrit, alors l'intensité de la luminescence est modulée comme indiqué sur la figure 34. Le début de l'enregistrement correspond à l'allure des cinétiques de l'intensité de luminescence habituellement rencontrée. La cinétique de l'intensité de la luminescence présente la décroissance rapide puis la zone de quasi-linéarité. Enfin nous observons la variation périodique du signal d'intensité. Ce signal présente une double périodicité. Nous posons l'hypothèse que cette double périodicité correspond à l'intensité parasite de l'ordre 0 du champ de franges produit par le masque de phase.

Afin de vérifier cette hypothèse comparons les données expérimentales avec le modèle théorique d'un système d'interférences à 3 sources.

Soit trois sources d'amplitudes respectives :

$$S_{+1} = a_{+1} \cos(\omega t + \varphi) \quad (3-29)$$

$$S_0 = a_0 \cos \omega t \quad (3-30)$$

$$S_{-1} = a_{-1} \cos(\omega t - \varphi) \quad (3-31)$$

avec $a_{+1} \approx a_{-1}$ et $a_0 \ll a_{+1}$ et a_{-1}

L'intensité de la luminescence pour un modèle à trois ondes est donnée par la relation (3-32) en introduisant la différence d'intensité entre les ordres ± 1 d'amplitude a et l'ordre 0 d'amplitude a_0

$$I = a_{\pm 1}^2 \left(\frac{a_0}{a_{\pm 1}} + 2 \cos \varphi \right)^2 \quad (3-32)$$

Dans notre cas, le constructeur donne une répartition de l'intensité des ordres du masque de phase de 37% sur les ordres ± 1 et 5% sur l'ordre 0.

L'intensité est maximum pour :

$$\cos \varphi = 1 \text{ soit } \varphi = 2k\pi \quad I_{\max 1} = a_{\pm 1}^2 \left(\frac{a_0}{a_{\pm 1}} + 2 \right)^2 \quad (3-33)$$

$$\text{et } \cos \varphi = -1 \text{ soit } \varphi = \pi + 2k\pi \quad I_{\max 2} = a_{\pm 1}^2 \left(\frac{a_0}{a_{\pm 1}} - 2 \right)^2 \quad (3-34)$$

A partir des données expérimentales de l'intensité de luminescence, il est possible de remarquer que le rapport des intensités des maxima principaux et secondaire $\frac{I_{\max 1}}{I_{\max 2}} = 1.9$

alors qu'avec les données constructeur du masque de phase on obtient $a_0 = 0,05$ et $a_{\pm 1} = 0,37$

On obtient un rapport d'amplitudes $\frac{a_0}{a_{\pm 1}} = 0,135$ ce qui donne un rapport d'intensités

$$\frac{I_{\max 1}}{I_{\max 2}} = 1.31.$$

En utilisant l'intensité des franges d'interférences à trois ondes d'intensités différentes

(relation 3-32) et le rapport des amplitudes $\frac{a_0}{a_{\pm 1}} \approx 0,135$ nous présentons une comparaison de

l'intensité de la luminescence et d'un modèle de franges d'interférences à trois ondes d'intensités différentes.

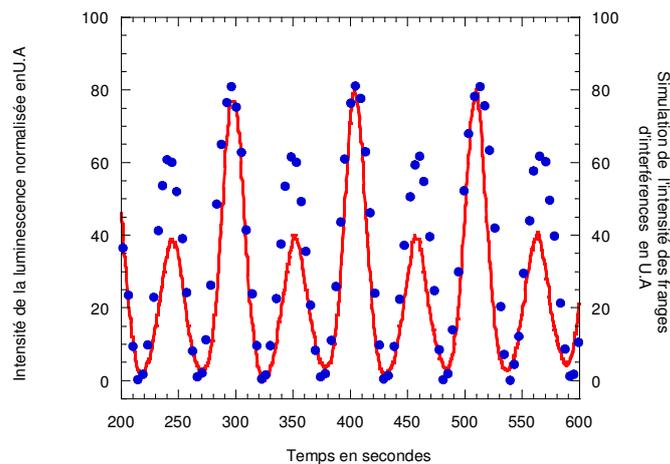


Figure 35: Comparaison de l'intensité de luminescence suivant la méthode de Rourke et la simulation numérique d'interférence à 3 ondes d'intensités différentes.

L'intensité de luminescence est représentée en trait plein et l'intensité théorique de franges d'interférences à trois ondes en pointillés. Sur la figure 35 la comparaison entre le modèle théorique des franges d'interférences à trois ondes d'intensité et l'intensité de la luminescence n'est pas en accord avec ce modèle à trois ondes élémentaires développé afin d'illustrer l'influence de la présence de plusieurs ondes dues à l'utilisation d'un masque de phase.

L'objet de ce travail n'est pas l'étude théorique de l'intensité de luminescence, toutefois nous avons réalisé la même expérience mais avec une visibilité égale à 1 constituée de deux ondes (Montage interférométrique)

Le résultat est indiqué sur la figure 36

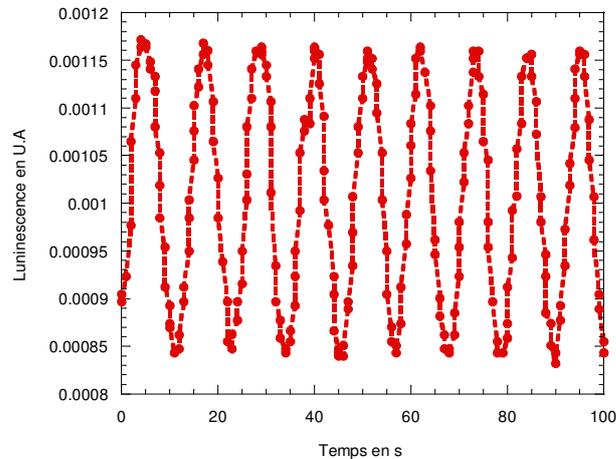


Figure 36: L'intensité de luminescence suivant la méthode de Rourke pour un système de franges à $V=1$.

L'intensité de luminescence est bien sinusoïdale ce qui renforce l'interprétation de la forme de l'intensité de luminescence dans la méthode de Rourke par un phénomène d'interférences à plusieurs ondes .

D'autre part Rourke et al. proposent cette méthode dans le cas d'une inscription dans une fibre non hydrogénée. Comme il l'est représenté à la figure 21, la luminescence décroît de façon monotone.

Nous proposons donc une autre méthode qui consiste à moduler la position du masque de phase. Le mouvement est parallèle à l'axe de la fibre évitant ainsi les problèmes de désalignement. L'amplitude de ce mouvement est sinusoïdale et d'amplitude environ 3 nm. La fréquence du mouvement est choisie à 718 Hz. Cette fréquence est choisie pour moduler le signal hors du bruit électronique basses fréquences et aussi de façon à ce que cette fréquence ne constitue pas une fréquence de résonance mécanique du banc d'inscription.

Le schéma de principe de la méthode est présenté sur la figure 37.

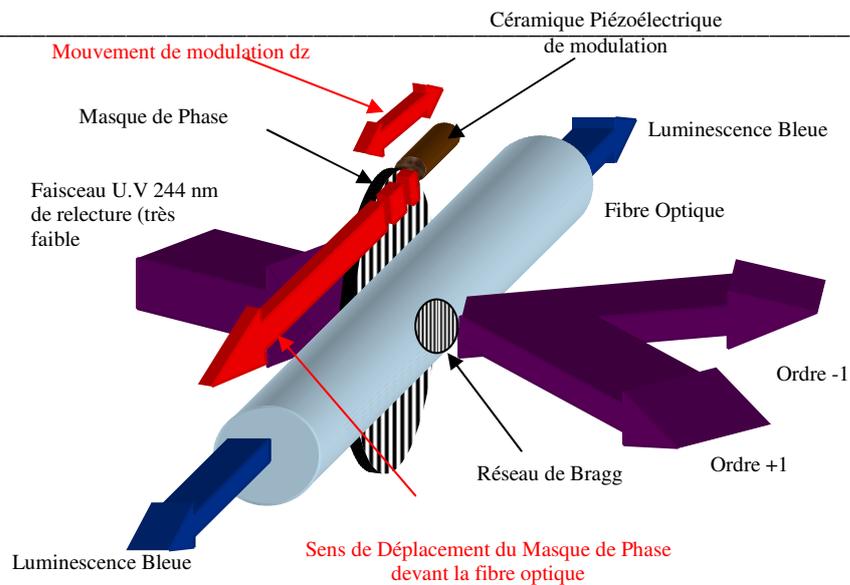


Figure 37: Schéma de principe de la nouvelle méthode d'asservissement de la position à partir de l'intensité de luminescence bleue.

L'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone permet d'effectuer une différenciation du signal résultant du déplacement relatif de la fibre optique et du masque de phase. L'usage de l'amplificateur à détection synchrone dans la chaîne de traitement du signal permet d'enregistrer la valeur algébrique de la dérivée du signal d'intensité de la luminescence.

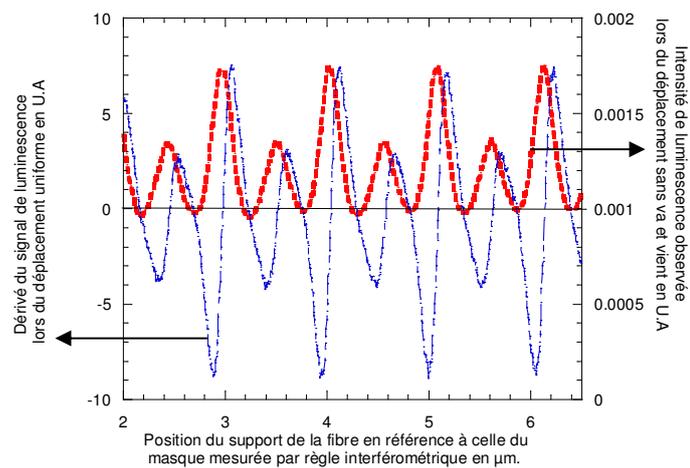


Figure 38: Comparaison du signal de luminescence enregistré par la méthode de Rourke et par la méthode de différenciation.

La figure 38 présente une comparaison des signaux de luminescence enregistrés suivant la méthode de Rourke et celui correspondant à méthode de différenciation. Le petit déplacement

dx agit sur le signal enregistré par l'amplificateur à détection synchrone comme une opération mathématique de dérivation du signal de l'intensité de luminescence.

La dérivée du signal de luminescence causée par une translation modulée est enregistrée par l'amplificateur à détection synchrone et représentée en trait plein (méthode de différenciation). D'autre part, l'intensité de la luminescence résultant d'un déplacement continu unique est représentée en trait pointillé (méthode de Rourke).

Un des intérêts de la méthode de différenciation est de transformer la valeur des maxima en niveau zéro du signal enregistré. En effet, l'intensité maximum de luminescence correspondant à la superposition des franges d'interférence créée par le masque de phase et la structure périodique inscrite dans la fibre optique est dérivée par la chaîne de traitement du signal. La coïncidence traduite par les maxima principaux et secondaires de l'intensité de luminescence est convertie en un niveau zéro. Ainsi l'inconvénient d'une partie de la puissance du laser d'inscription présente dans l'ordre 0 du masque de phase est supprimé.

Un autre intérêt de la méthode de différenciation est d'être plus précise. En effet la détection d'un niveau 0 sur un signal présentant une grande pente est plus précise que la détection d'un niveau maximum sur un signal de pente nulle.

La valeur zéro du signal différencié représente le changement de pente des variations d'intensité de luminescence au passage d'un maximum. Cependant la valeur 0 du signal différencié correspond également à la détection du minima d'intensité de luminescence. Cette double représentation du niveau 0 du signal différencié est levée en déterminant la pente du signal différencié au passage du niveau 0. En effet, une valeur maximum de l'intensité de luminescence est représentée par un niveau 0 de l'intensité différenciée avec une pente positive alors que les minimum sont représentés également par un niveau 0 avec une pente négative. Ainsi l'ambiguïté sur la correspondance de la valeur 0 de l'intensité de luminescence différencié est levée. L'usage de signal d'intensité de luminescence différenciée permet également d'atteindre une meilleure précision dans l'asservissement de la position. La figure 39 permet d'évaluer la sensibilité de chacune des deux méthodes. Cette figure montre clairement la plus grande sensibilité du signal différencié aux variations de la position autour des points de fonctionnement. Ainsi en appliquant une variation relative de 2% du signal d'intensité de luminescence, on obtient une variation de la position pour chaque méthode de détection. La méthode de Rourke donne une variation relative de la position de 70 nm pour une variation de 2% de l'intensité de luminescence autour du maximum. La méthode de

différenciation donne une variation relative de la position de 3 nm pour une variation de 2% de l'intensité de luminescence autour du 0.

La sensibilité usuelle théorique des chaînes de traitement du signal est de l'ordre de 0,1% de l'amplitude du signal détecté. Ce qui permet d'obtenir une précision théorique dans le positionnement de l'ordre de 3,5 nm pour la méthode de Rourke. La valeur de l'erreur sur la position est en accord avec une valeur inférieure à 5 nanomètres estimée par Rourke⁽³⁵⁾ pour l'assemblage des réseaux élémentaires. Alors que l'erreur théorique sur la position avec la même chaîne de détection est de l'ordre de 0,15 nm pour la méthode de différenciation.

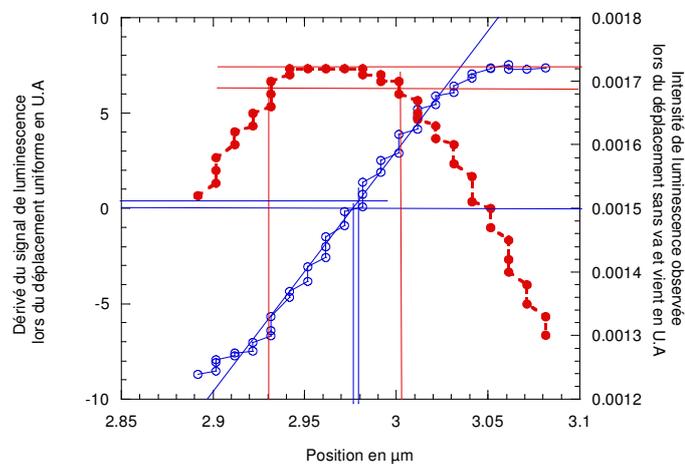


Figure 39: Estimation de la sensibilité des deux méthodes.

Un autre avantage d'utiliser le niveau zéro comme niveau de référence dans la chaîne de traitement du signal est d'être insensible aux variations d'amplitudes des maxima d'intensité. De cette façon, le traitement du signal est devenu insensible aux petites variations de puissance du laser d'inscription.

Cette méthode de différenciation présente également l'avantage de permettre l'utilisation directe du signal différencié dans une boucle d'asservissement sans la nécessité d'un étalonnage préalable du niveau maximal de l'intensité de luminescence. En effet, dans une boucle l'asservissement sur un niveau maximal, doit préalablement être déterminé pour fixer le niveau de référence.

Un autre intérêt de la méthode de différenciation est l'usage de l'amplificateur à détection synchrone dans la chaîne de traitement du signal permettant un asservissement dynamique. Le schéma d'asservissement dynamique de la position est représenté par la figure 40.

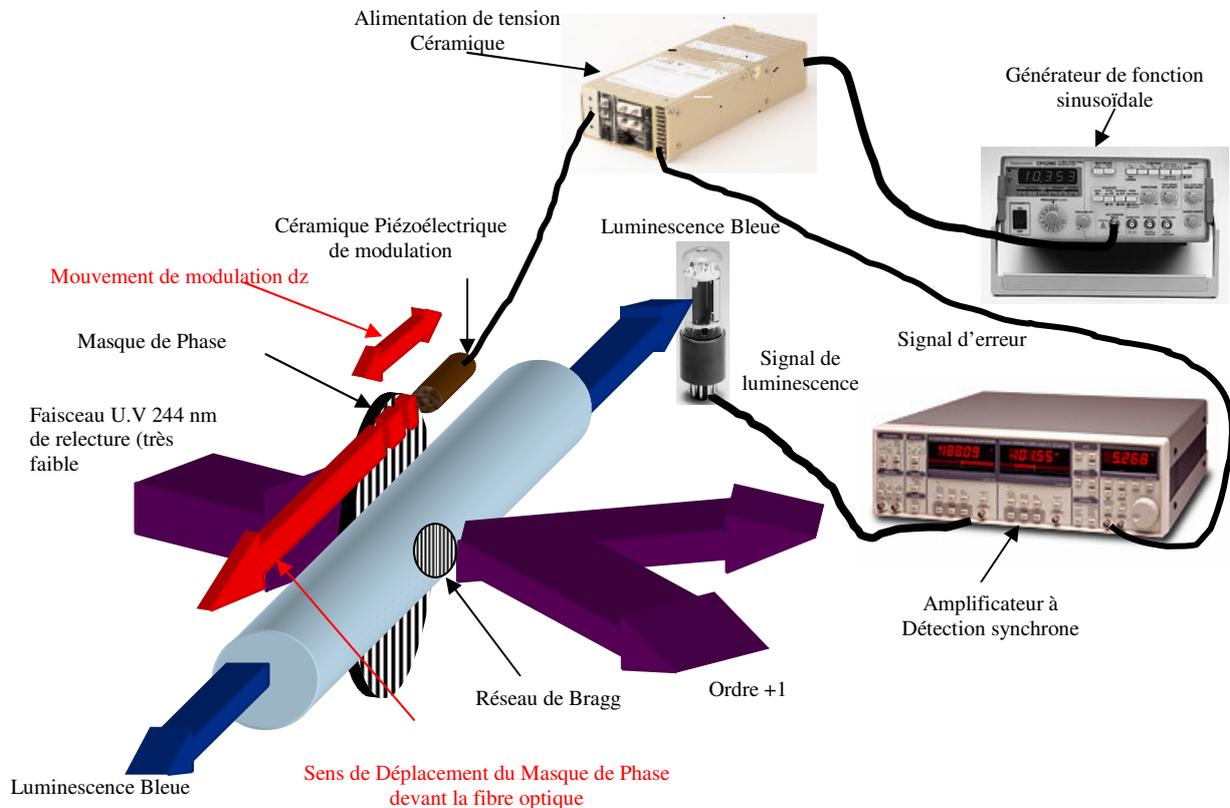


Figure 40: Schéma de la chaîne de traitement du signal.

En effet, l'amplificateur à détection synchrone permet la différenciation du signal de l'intensité et l'asservissement du signal détecté sur un niveau 0. L'asservissement dynamique est obtenu en utilisant le signal d'erreur généré par l'amplificateur à détection synchrone. Ce signal d'erreur est une tension proportionnelle à la différence entre la valeur mesurée et le niveau de référence. Cette tension est injectée sur une entrée de « commande externe » de l'alimentation de céramique piézoélectrique. Ce signal d'erreur joue le rôle de la contre réaction dans la boucle d'asservissement. Cette tension de correction appliquée à l'alimentation de la céramique permet de repositionner des franges d'interférence créées par le masque de phase en coïncidence avec la structure périodique inscrite dans la fibre optique et dérivée par la chaîne de traitement du signal. Autrement dit cela permet d'asservir en dynamique la position du masque de phase sur la position de la fibre.

Le positionnement à partir de la méthode de différenciation nous a permis d'inscrire des réseaux de Bragg par concaténation. La figure 41 présente l'enregistrement du spectre de transmission à 5mm et à 9mm. Le réseau est réalisé par pas de 1mm.

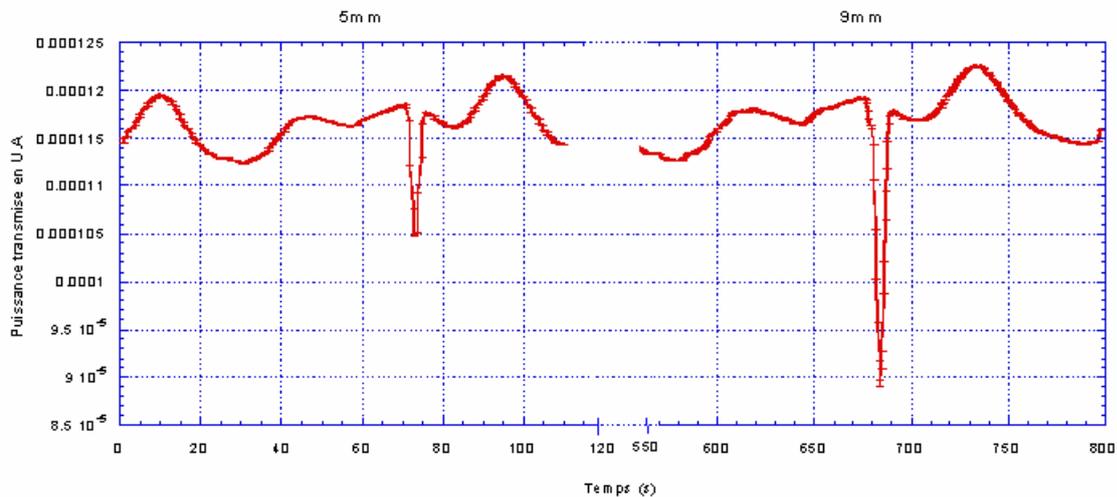


Figure 41: Evolution du spectre de transmission.

Pour évaluer la qualité spectrale du composant obtenu par concaténation par la méthode de la différenciation, la superposition du spectre en réflexion est présentée sur la figure 42 pour les deux longueurs. Pour mieux se rendre compte de l'efficacité de la concaténation, deux réseaux présentant un coefficient de réflexion de 25% sont comparés. Le premier réseau a une longueur de 1mm, est inscrit en position fixe. L'autre réseau d'une longueur de 9 mm est réalisé par assemblage de 9 réseaux élémentaires d'une longueur unitaire de 1mm.

Il faut noter que les deux réseaux sont inscrits à partir des franges d'interférence obtenues par le masque de phase.

Le réseau de Bragg obtenu pour une position fixe et une seule irradiation est représenté en pointillé alors que celui résultant d'un assemblage de 9 réseaux élémentaires est représenté en trait plein. La comparaison des deux spectres met en évidence la plus grande sélectivité spectrale du composant réalisé par assemblage et démontre de fait l'efficacité de la méthode d'assemblage de réseaux élémentaires en contrôlant la position par une méthode de différenciation de la luminescence

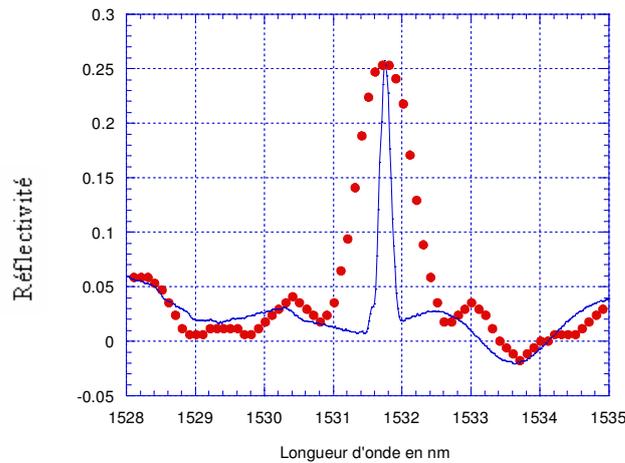


Figure 42: Comparaison des spectres en réflexion pour un réseau de Bragg inscrit par une insolation et celui obtenu après 9 concaténations.

Les caractéristiques du composant obtenu à une position fixe (longueur 1mm) sont une longueur d'onde de Bragg de $\lambda_{\text{Bragg}} = 1531,81$ nm pour une largeur à mi-hauteur de 0,96 nm.

Le spectre de réflexion du composant concaténé (longueur 9 mm) présente une longueur d'onde de Bragg $\lambda_{\text{Bragg}} = 1531,76$ nm pour une largeur à mi-hauteur de 0,19 nm .

L'utilisation de la luminescence bleue comme grandeur indicatrice des variations d'indices moyens dans la fibre a été présentée au paragraphe précédent. Après l'utilisation de la luminescence comme grandeur indicatrice de la position pour l'asservissement du banc d'inscription nous allons présenter l'usage de la luminescence comme grandeur de caractérisation des composants.

III-2b5) Caractérisation de composants par la luminescence bleue :

Une autre application du signal de l'intensité de luminescence est la relecture du composant inscrit dans la fibre optique. Le principe de cette nouvelle méthode de caractérisation d'un réseau de Bragg inscrit dans une fibre optique consiste à utiliser le faisceau laser d'inscription fortement atténué pour créer un signal de luminescence dans le composant. L'intensité de la luminescence bleue est utilisée comme grandeur caractéristique. En effet, le faisceau ultraviolet à 244 nm est atténué avec un filtre de densité neutre $D=3$ puis focalisé dans le cœur de la fibre à travers la gaine de la fibre optique. Le faisceau ultraviolet n'est pas circulaire sur le réseau de Bragg, il se présente comme un pinceau de lumière UV perpendiculaire à la fibre

avec une épaisseur de 1 micromètre. L'épaisseur du pinceau de lumière UV sonde détermine la résolution spatiale de la caractérisation par luminescence. La fibre optique dans laquelle est inscrit un réseau de Bragg est translaturée devant le faisceau ultraviolet sonde. Le banc de caractérisation par la luminescence bleue est représenté sur la figure 43.

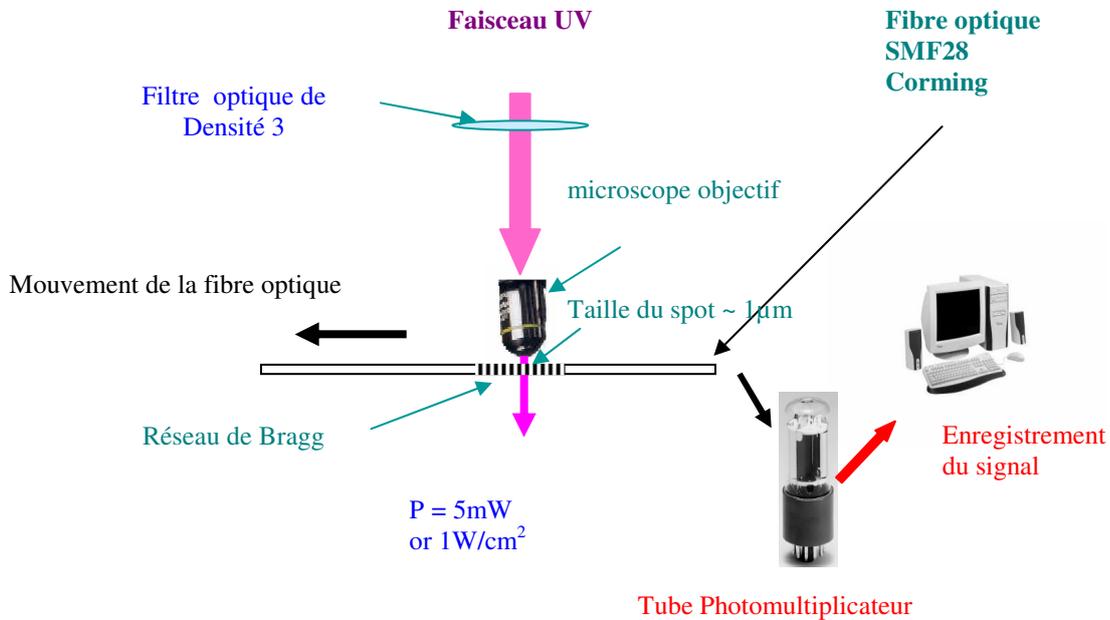


Figure 43: Banc de caractérisation par luminescence.

La translation continue est assurée par la table de translation Schneeberger à moteur à courant continu. Le principe de la caractérisation par la luminescence bleue consiste à utiliser la différence des défauts dans la fibre optique donnant naissance à la luminescence bleue entre la partie où se trouve le réseau de Bragg et les parties vierges. En effet, la zone utilisée pour inscrire le réseau de Bragg a déjà subi une forte irradiation entraînant des variations d'indice de réfraction. Les modifications d'indice de réfraction résultent des mécanismes de photosensibilité des fibres germanosilicates.

Il est clair que le signal de luminescence bleue est directement lié à des variations d'indice de réfraction dans la fibre optique. Cependant la densité de puissance du faisceau UV sonde de la caractérisation est fixée à une valeur d'environ $1\text{W}/\text{cm}^2$. Cette densité de puissance ne permet pas d'observer des modifications des composants pendant leur caractérisation par la luminescence bleue.

De façon générale, pour vérifier la bonne répartition spatiale des variations d'indice de réfraction photoinduit, la méthode de la diffraction latérale d'un faisceau laser Hélium-Néon

du réseau de Bragg dans une fibre optique est utilisée. En effet la méthode de Krug permet de rendre compte de la variation spatiale de l'amplitude de la modulation indice photoinduit. Pour vérifier l'hypothèse de l'utilisation de l'intensité de la luminescence bleue comme grandeur de caractérisation, une comparaison est réalisée entre ces deux méthodes pour un réseau de Bragg inscrit en utilisant une fente de 300 μm .

La figure 44 présente la comparaison de la méthode de caractérisation par diffraction latérale (méthode de Krug) et la méthode de lecture de la luminescence bleue.

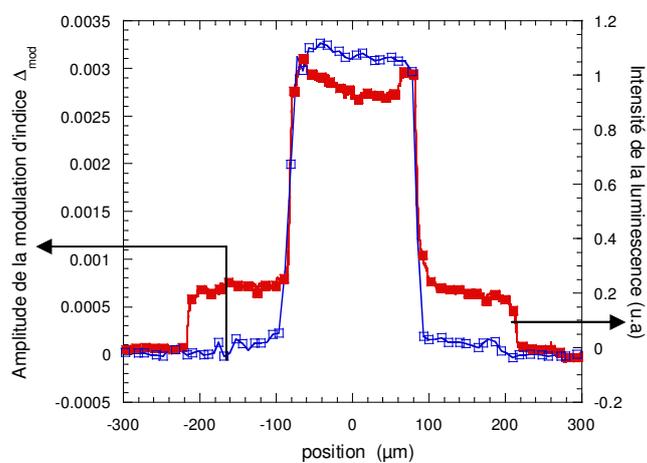


Figure 44: Comparaison des deux méthodes de caractérisation.

La comparaison des deux méthodes de caractérisation présente quelques différences. La méthode de lecture de la luminescence montre deux épaulements sur le côté du composant.

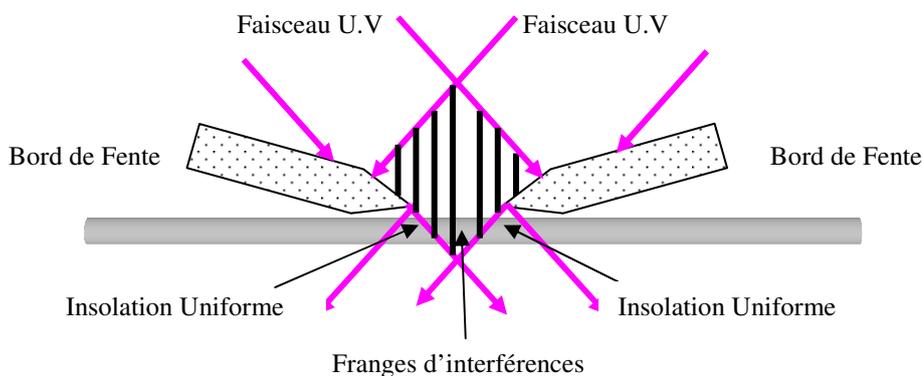


Figure 45: Détail du banc d'inscription.

En observant le dispositif d'inscription représenté sur la figure 45 , il est possible d'attribuer l'existence des épaulements à une insolation uniforme de la fibre optique. En effet, le schéma représentant l'irradiation de la fibre fait apparaître deux types de zones d'exposition pour la fibre optique. De plus, la méthode de caractérisation par diffraction latérale (méthode de Krug) n'est sensible qu'à l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction Δn_{mod} et n'est donc pas sensible à l'indice moyen de réfraction Δn_{eff} causé par une exposition uniforme. La figure permet de comprendre pourquoi le réseau de Bragg a une longueur inférieure à la largeur de la fente avec le dispositif interférométrique pour fabriquer le système de franges. En effet, en utilisant les données de la figure 44, la zone des franges d'interférences présente une largeur d'environ 200 μm et les épaulements ont une largeur respective d'environ 100 μm .

Pour obtenir une longueur d'onde de Bragg de $\lambda_{\text{Bragg}} = 1530 \text{ nm}$ il faut créer un réseau de franges dont le pas Λ est donné par $\lambda_{\text{Bragg}} = 2 n_{\text{eff}} \Lambda$ (1-6) avec $n_{\text{eff}} = 1,447749$.

On obtient $\Lambda = 0,5285 \mu\text{m}$ et l'angle d'incidence θ est donné par :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2\Lambda} \quad (3-44)$$

avec λ longueur d'onde du laser d'inscription $\lambda_{\text{laser}} = 244 \text{ nm}$. Ce qui permet d'obtenir un angle $\theta = 13,34^\circ$. Ces données vont permettre de vérifier la cohérence de la mesure par rapport à la distance de la fibre optique par rapport à la fente. Depuis le début des expériences, cette distance est un diamètre de la gaine optique de la fibre environ 125 μm .

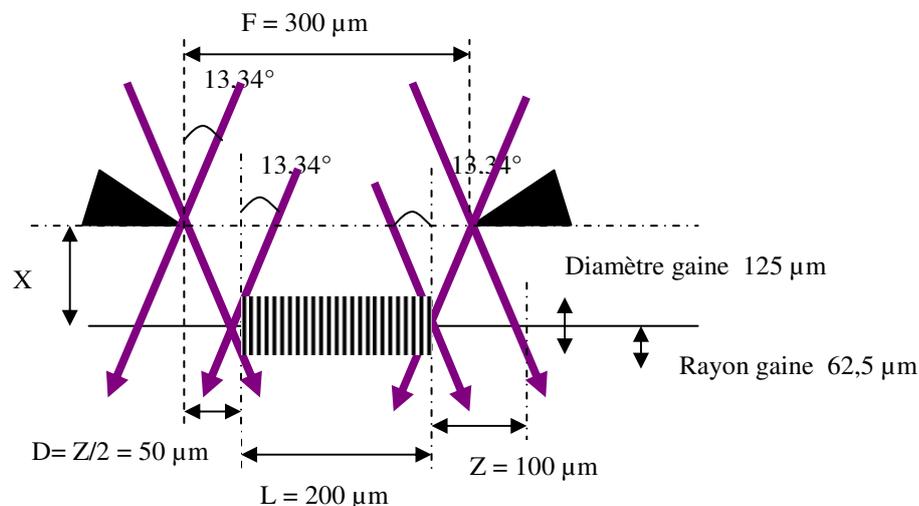


Figure 46: Schéma de calcul des distances

D'après le schéma on a $\tan \theta = \frac{D}{X}$ soit encore $X \cong 210 \mu\text{m}$. En retirant à X un demi diamètre de gaine optique on obtient une position théorique $Y \cong 210 - 62 = 148 \mu\text{m}$.

La distance fibre/fente est de l'ordre de grandeur de la distance estimée au cours du positionnement de la fibre dans le banc d'inscription.

Afin de vérifier notre hypothèse selon laquelle la méthode de caractérisation par la lecture de la luminescence bleue est indicatrice de la variation d'indice moyen Δn_{eff} dans la fibre optique, nous allons comparer la caractérisation de deux réseaux de Bragg identiques insolés par le système de franges pendant 15 minutes. Afin d'éviter les deux épaulements situés sur les côtés du composant, le système de franges est réalisé avec un masque de phase. Le deuxième réseau de Bragg subit une insolation supplémentaire uniforme pendant 15 minutes.

La figure 47 présente la comparaison des deux réseaux de Bragg caractérisés par la méthode de diffraction latérale (méthode de Krug).

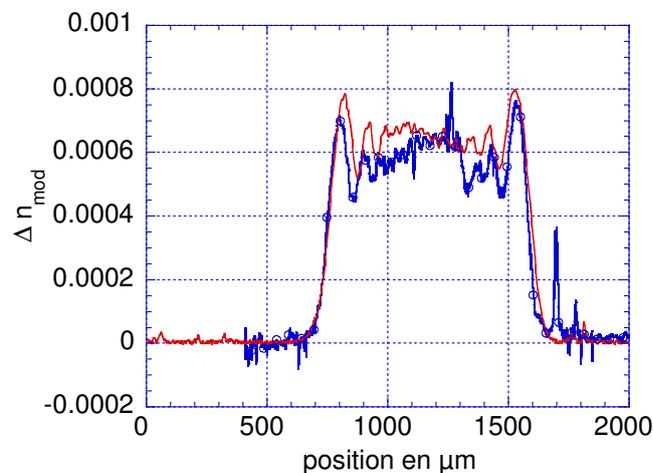


Figure 47: Comparaison des deux réseaux par la méthode de Krug

La caractérisation des deux réseaux de Bragg ne présente aucune différence. En effet la méthode de diffraction latérale n'est pas sensible aux variations d'indice causées par l'insolation continue supplémentaire.

De la même manière que précédemment, les deux réseaux sont caractérisés par la méthode de lecture de la luminescence. La figure 48 présente la comparaison de cette caractérisation pour les deux réseaux.

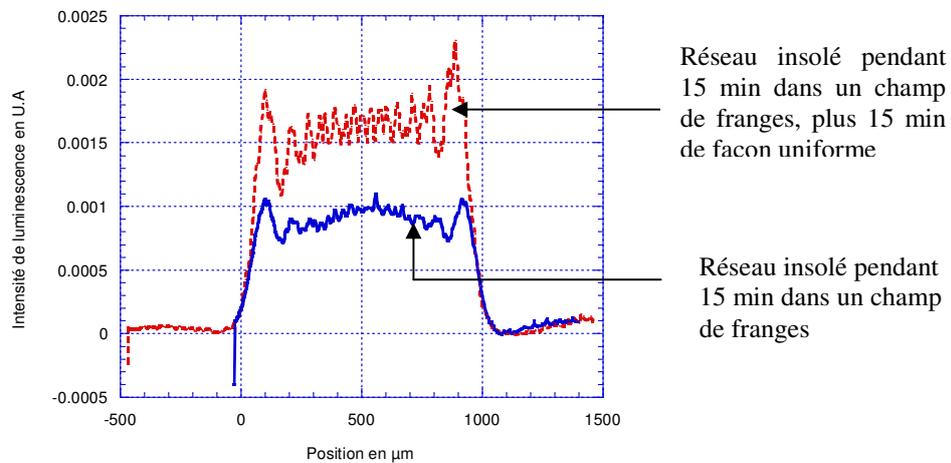


Figure 48: Comparaison par lecture de la luminescence bleue.

La figure 48 représentant la caractérisation par lecture de la luminescence des deux réseaux de Bragg montre clairement la sensibilité de la méthode aux variations d'indice moyen. Cette comparaison entre les deux méthodes de caractérisation permet également de renforcer l'hypothèse de la relation empirique dans la zone de quasi linéarité entre la variation d'indice effectif Δn_{eff} et la luminescence. Nous allons présenter une application du signal de luminescence bleue.

Ainsi en mesurant l'intensité de la luminescence pendant l'inscription il est possible d'obtenir la variation d'indice effectif Δn_{eff} sans enregistrer le spectre du réseau de Bragg.

La caractérisation et l'utilisation de la luminescence bleue ont été présentées et exploitées dans les paragraphes précédents, nous allons décrire une autre méthode permettant l'inscription de réseau de Bragg par des techniques de concaténation.

III-3) Méthode de diffraction du faisceau d'inscription par le réseau de Bragg.

Une autre partie du travail présenté dans ce mémoire est la description et l'utilisation d'une nouvelle méthode de fabrication de réseaux de Bragg par assemblage de réseau élémentaire. Cette nouvelle méthode est basée sur la diffraction de faisceau laser d'inscription à 244 nm par le réseau de Bragg inscrit dans la fibre optique.

Dans un premier temps, une description détaillée de la méthode sera présentée. Ensuite nous présenterons diverses applications de la nouvelle méthode. Enfin, nous discuterons des résultats obtenus par cette nouvelle méthode.

III-3a) Description de la méthode :

Le principe de base de cette nouvelle méthode est la diffraction latérale du faisceau laser d'inscription à $\lambda = 244\text{nm}$ par le réseau de Bragg inscrit dans la fibre optique. Le principe de la diffraction latérale est couramment utilisé pour la caractérisation des composants à partir de la diffraction latérale d'un faisceau laser sonde à $\lambda = 633\text{nm}$ décrite par P. Krugg⁽³⁰⁾ et al en 1995 présentée au paragraphe II-3b). La méthode que nous présentons utilise la longueur d'onde $\lambda = 244\text{nm}$ permettant l'inscription d'un réseau de Bragg en même temps que la détermination de la position du réseau de Bragg dans le champ de franges.

En effet, le faisceau laser d'inscription est focalisé sur la fibre optique à travers un masque de phase permettant d'irradier la fibre optique par un système de franges. Après quelques secondes d'insolation apparaît un réseau de Bragg faible photoinscrit dans la fibre optique. Ce réseau de Bragg va diffracter le faisceau laser servant à son inscription. Ainsi l'interférence entre les faisceaux diffractés par le masque de phase d'une part et les faisceaux diffractés par le réseau de Bragg vont permettre de déterminer la position relative des deux structures diffractantes. Les franges de type Moiré seront maximum quand les deux structures seront superposées. Le principe de la méthode est illustré sur la figure 49 utilisant le masque de phase.

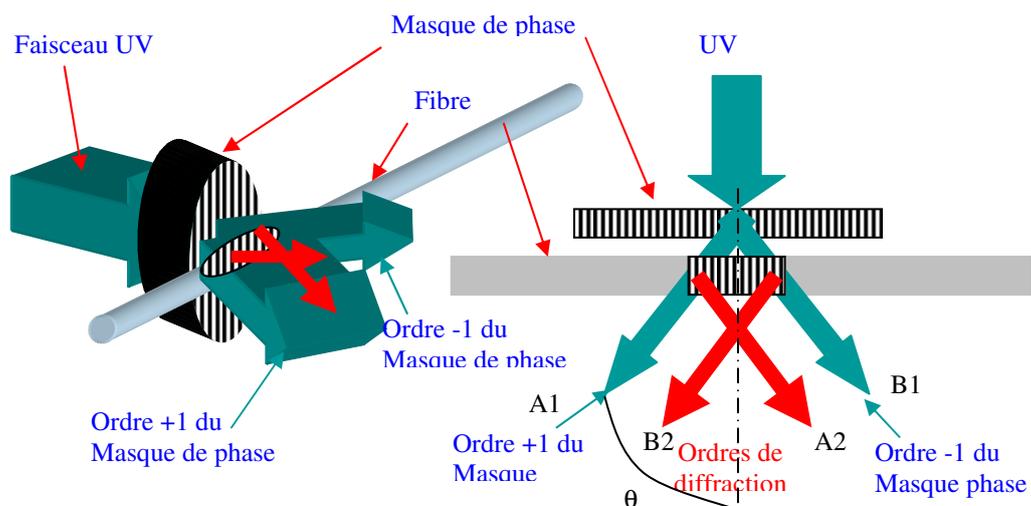


Figure 49: Schéma de principe de la double diffraction.

Le masque de phase diffracte le faisceau laser UV en deux parties A1 et B1 qui viennent focaliser sur la fibre optique sous un angle d'incidence respectivement θ et $-\theta$. Pour simplifier le dessin, les autres ordres de diffraction du masque de phase ne sont pas représentés. Le faisceau A1 est diffracté par le réseau de Bragg en un faisceau A2. De même, le faisceau B1 est diffracté par le réseau de Bragg en un faisceau B2. Egalement dans un souci de lisibilité du dessin, les ordres 0, et la partie de A1 et B1 non dévié du masque de phase ne sont pas représentés. La direction de propagation des faisceaux A1 et B2 sont parallèles de même que A2 et B1. Ces deux faisceaux interfèrent en champ lointain. Par convention, l'intensité des franges d'interférence des faisceaux A2 et B1 sera notée I_1 et I_2 pour les faisceaux A1 et B2. L'intensité des franges d'interférence est établie en considérant le réseau de Bragg comme un réseau mince plan en transmission de pas Λ et à partir de la transmission latérale d'un réseau de Bragg. La transmission latérale d'un réseau sous incidence normale est donnée par :

$$t_0(x, t) = e^{j\frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_{\text{mod}} \sin \frac{2\pi}{\Lambda} (x + \phi(t))} \quad (3-45)$$

La situation présentée sur la figure 49 représente une double diffraction. La première diffraction est réalisée par le masque de phase. La seconde diffraction est obtenue à partir du réseau de Bragg inscrit dans la fibre.

Pour le système, chaque amplitude diffractée résulte de l'interférence entre l'ordre 0 soit les faisceaux A1 (ou B1) et l'ordre -1 représenté par les faisceaux B2 (ou A2) pour la deuxième diffraction réalisée par le réseau de Bragg. Il faut noter que le faisceau A1 et le faisceau B1 sont respectivement de l'ordre -1 et l'ordre $+1$ de la première diffraction par le masque de phase.

La première diffraction obtenue par le masque de phase a pour action d'introduire un angle d'incidence respectif de θ et $-\theta$ pour les ondes incidentes de la deuxième diffraction par le réseau de Bragg. La différence de marche $\delta = 2 \text{ MH}$ est donnée à partir de la figure 50.

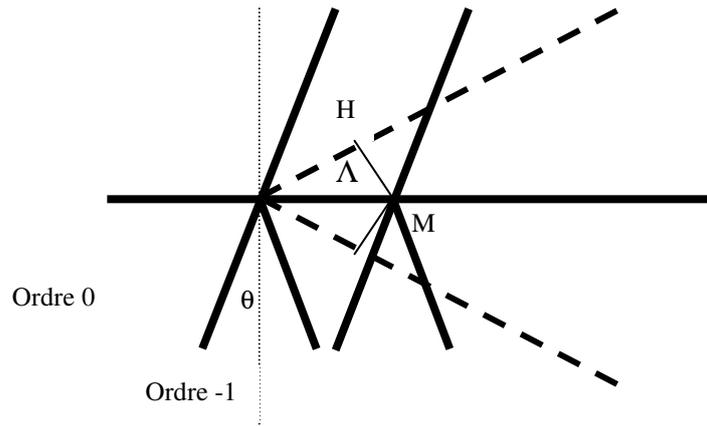


Figure 50: Schéma de calcul de la différence de marche faisceau A1.

$$\text{Avec } MH = \Lambda \sin \theta \quad (3-46)$$

Soit δ la différence de marche donnée par :

$$\delta = 2 MH = 2 \Lambda \sin \theta \quad (3-47)$$

L'intensité des interférences résultantes est maximum pour

$$\delta = K \lambda \quad (3-48)$$

En utilisant (3-48) l'expression (3-47) devient :

$$\delta = 2 \Lambda \sin \theta = K \lambda \quad (3-49)$$

ainsi on obtient

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2 \Lambda} \quad (3-50)$$

La distribution de l'amplitude derrière le réseau de Bragg est donnée à partir de la relation (3-37) en introduisant l'angle d'incidence respectif de θ et $-\theta$:

$$t_0'(x) = e^{-j \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta x} t_0(x, t) + e^{j \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta x} t_0(x, t) \quad (3-51)$$

On pose : $\Delta n_{\text{mod}} = \frac{m}{2}$

Et $\frac{2\pi\phi(t)}{\Lambda}$ représente la phase absolue du réseau qui évolue lorsqu'on translate la fibre dans

la direction Ox.

La relation (3-51) s'écrit alors :

$$t_0'(x) = e^{-j\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta_x} \left(e^{j\frac{m}{2}\sin\frac{2\pi}{\Lambda}(x+\phi(t))} \right) + e^{j\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta_x} \left(e^{j\frac{m}{2}\sin\frac{2\pi}{\Lambda}(x+\phi(t))} \right) \quad (3-52)$$

Prenons la partie entre parenthèses $\left(e^{j\frac{m}{2}\sin\frac{2\pi}{\Lambda}(x+\phi(t))} \right)$ de la relation(3-52) en utilisant la décomposition en série de Fourier. L'expression devient :

$$e^{j\frac{m}{2}\sin\frac{2\pi}{\Lambda}(x+\phi(t))} = \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q\left(\frac{m}{2}\right) e^{j\frac{2\pi}{\Lambda}q(x+\phi(t))} \quad (3-53)$$

en utilisant $\frac{1}{\Lambda} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ donné par la relation (3-50), l'expression de la parenthèse devient :

$$e^{j\frac{m}{2}\sin\frac{2\pi}{\Lambda}(x+\phi(t))} = \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q\left(\frac{m}{2}\right) e^{j\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta(x+\phi(t))q} \quad (3-54)$$

En introduisant la décomposition suivant une série de Fourier, l'expression de la transmission (3-52) devient :

$$t_0'(x) = e^{-j\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta_x} \left(J_0\left(\frac{m}{2}\right) + J_1\left(\frac{m}{2}\right) e^{j\frac{m}{2}\sin\frac{2\pi}{\Lambda}(2x+2\phi(t))} + \text{termes ordres supérieurs} \right) \\ + e^{j\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta_x} \left(J_0\left(\frac{m}{2}\right) + J_{-1}\left(\frac{m}{2}\right) e^{-j\frac{m}{2}\sin\frac{2\pi}{\Lambda}(2x+2\phi(t))} + \text{termes ordres supérieurs} \right) \quad (3-55)$$

Sachant que $J_{-1}\left(\frac{m}{2}\right) = -J_1\left(\frac{m}{2}\right)$

L'amplitude normalisée de l'onde diffractée dans la direction θ s'écrit :

$$e^{j\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta x} \left(J_0\left(\frac{m}{2}\right) + J_1\left(\frac{m}{2}\right) e^{j\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \varphi(t)} \right) \quad (3-56)$$

Dans la direction $-\theta$ elle s'écrit :

$$e^{-j\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta x} \left(J_0\left(\frac{m}{2}\right) - J_1\left(\frac{m}{2}\right) e^{-j\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \varphi(t)} \right) \quad (3-57)$$

L'intensité de l'onde diffractée dans la direction θ s'écrit

$$I_{\theta} = J_0^2\left(\frac{m}{2}\right) + J_1^2\left(\frac{m}{2}\right) + J_0\left(\frac{m}{2}\right) * J_1\left(\frac{m}{2}\right) \left(e^{j\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \varphi(t)} + e^{-j\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \varphi(t)} \right) \quad (3-58)$$

ou encore :

$$I_{\theta} = J_0^2\left(\frac{m}{2}\right) + J_1^2\left(\frac{m}{2}\right) + 2 J_0\left(\frac{m}{2}\right) * J_1\left(\frac{m}{2}\right) \cos \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \varphi(t) \quad (3-59)$$

de la même manière on obtient l'intensité de l'onde diffractée dans la direction $-\theta$:

$$I_{-\theta} = J_0^2\left(\frac{m}{2}\right) + J_1^2\left(\frac{m}{2}\right) - 2 J_0\left(\frac{m}{2}\right) * J_1\left(\frac{m}{2}\right) \cos \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \varphi(t) \quad (3-60)$$

En posant $J_1\left(\frac{m}{2}\right) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2}\right)$ et si $\frac{m}{2}$ est petit alors $J_0\left(\frac{m}{2}\right) \rightarrow 1$

Et en posant $\alpha(t) = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \varphi(t)$ on obtient les intensités

$$I_{-\theta} = I_1 \cong I_0 (1 - \Delta n_{\text{mod}} \cos \alpha(t)) \quad (3-61)$$

$$\text{et } I_{\theta} = I_2 \cong I_0 (1 + \Delta n_{\text{mod}} \cos \alpha(t)) \quad (3-62)$$

Les intensités transmises latéralement par le réseau de Bragg sont enregistrées suivant le schéma de l'expérience représenté sur la figure 51 pendant l'inscription.

Comme pour chaque banc d'inscription l'analyse spectrale est réalisée par l'enregistrement de la puissance transmise par le réseau de Bragg en fonction de la longueur d'onde fournie par le laser accordable.

L'intensité transmise latéralement par le réseau de Bragg est enregistrée par l'intermédiaire de photodiode silicium.

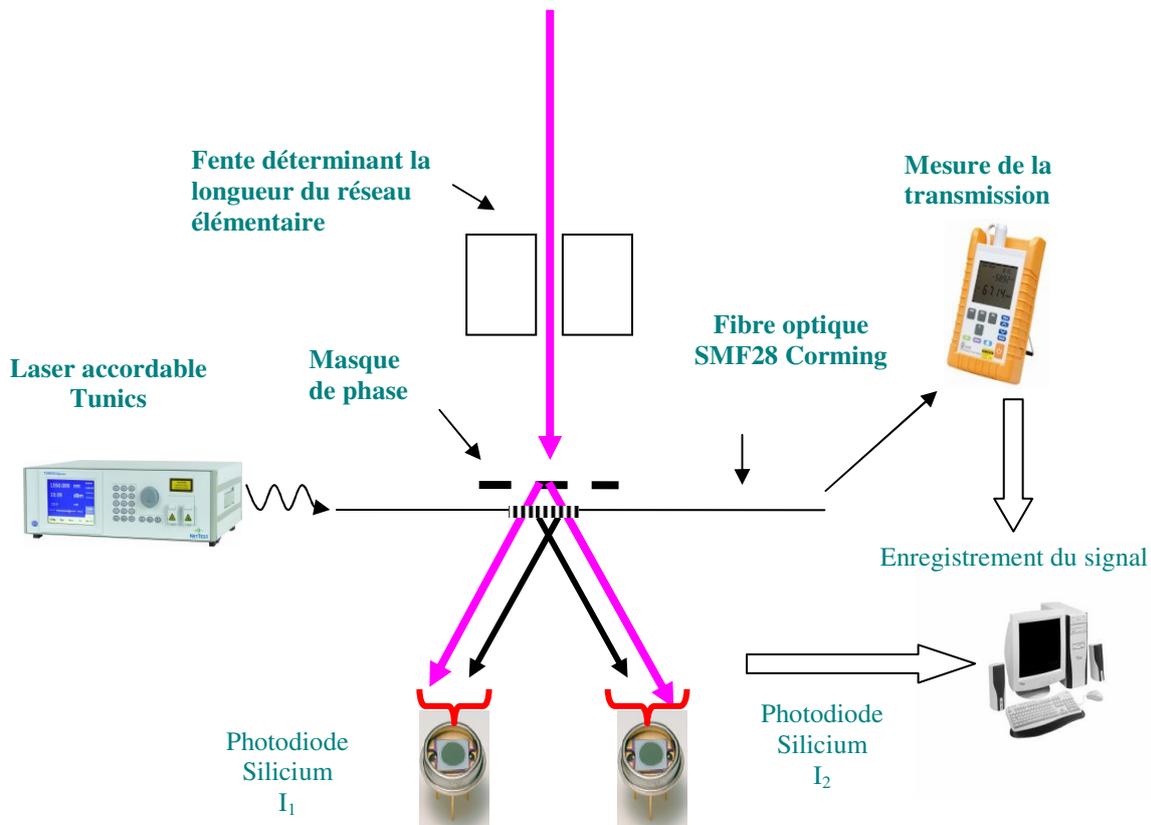


Figure 51: Schéma d'enregistrement de la transmission latérale du réseau de Bragg pendant l'inscription.

Les photodiodes utilisées sont fournies par la société Hamamatsu sous la référence S1336-8BQ. La série de photodiodes S1336-xBQ est utilisable dans une gamme de fréquence de 190 à 1100 nm pour un maximum de sensibilité à 960 nm. La réponse spectrale des photodiodes de cette série est présentée ci-après

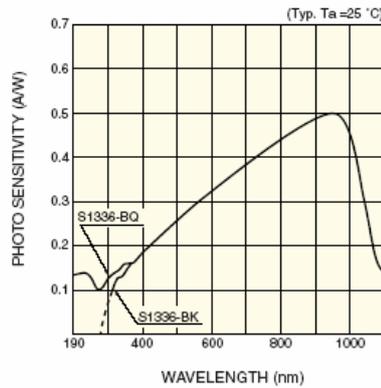


Figure 52: Transmission spectrale des photodiodes de la série S1336.

Les photodiodes présentent une photosensibilité S typique de 0,12 A/W à 200 nm. La différence dans la transmission spectrale pour cette série de photodiode est obtenue par la nature de la fenêtre placée devant la partie sensible du composant. En effet les composants de la série S1336-BQ sont équipés d'une fenêtre en quartz permettant une utilisation en dessous d'une longueur d'onde de 200 nm, alors que ceux de la série S1336-BK sont montés avec une fenêtre en verre borosilicate pour une utilisation dans la gamme de longueur d'onde de 320 à 1100 nm. De plus, nous avons retenu la photodiode de référence S1336-8BQ pour la grande dimension de sa surface active de 5,8 x 5,8 mm. L'enregistrement de l'intensité pendant l'inscription est réalisé pour des fibres SMF 28 hydrogénées à une pression de 140 atmosphères et pour des fibres non chargées en hydrogène.

La figure 53 présente l'enregistrement des intensités pour une fibre hydrogénée après une durée d'insolation de 4 minutes.

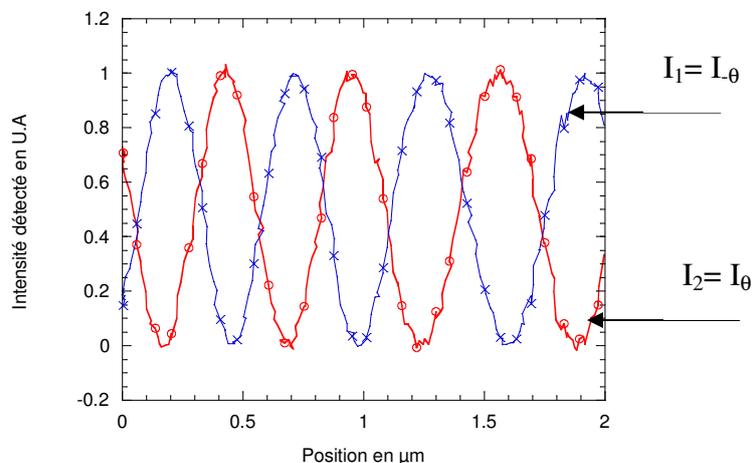


Figure 53: Intensités de I_1 et I_2 en fonction de la position pour une fibre hydrogénée.

Les intensités I_1 et I_2 sont représentées en fonction de la position du réseau de Bragg par rapport à la position du masque de phase. Cela revient à considérer la position relative du réseau de Bragg dans le champ de franges créé par la masque de phase.

La figure 54 présente les mêmes enregistrements pour une fibre non hydrogénée après une insolation de 10 minutes.

On peut remarquer que l'intensité du signal détecté est beaucoup plus faible et plus bruyante. Ces observations s'expliquent facilement par le fait que la fibre non-hydrogénée est beaucoup moins photosensible et de ce fait le réseau de Bragg inscrit dans la fibre optique présente une variation d'indice de modulation Δn_{mod} plus faible. Comme nous l'avons montré dans les relations (3-61) et (3-62), l'intensité diffractée latéralement par le réseau de Bragg est proportionnelle à Δn_{mod} .

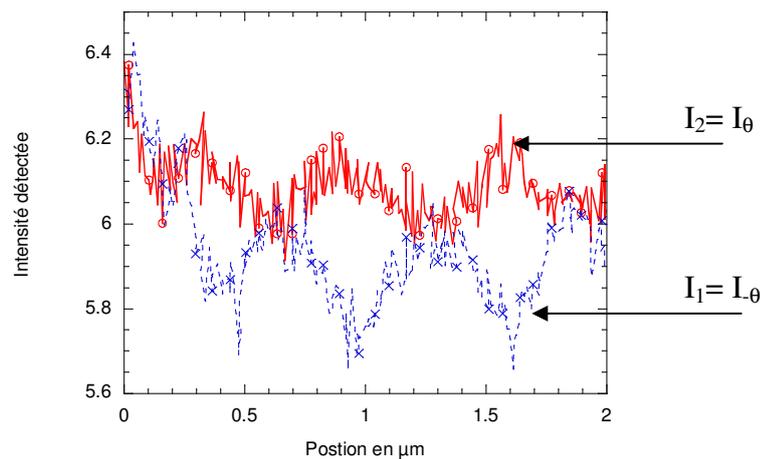


Figure 54: Intensités de I_1 et I_2 en fonction de la position pour une fibre non-hydrogénée

L'enregistrement de l'intensité diffractée latéralement est également possible avec un montage interférométrique pour constituer le champ de franges.

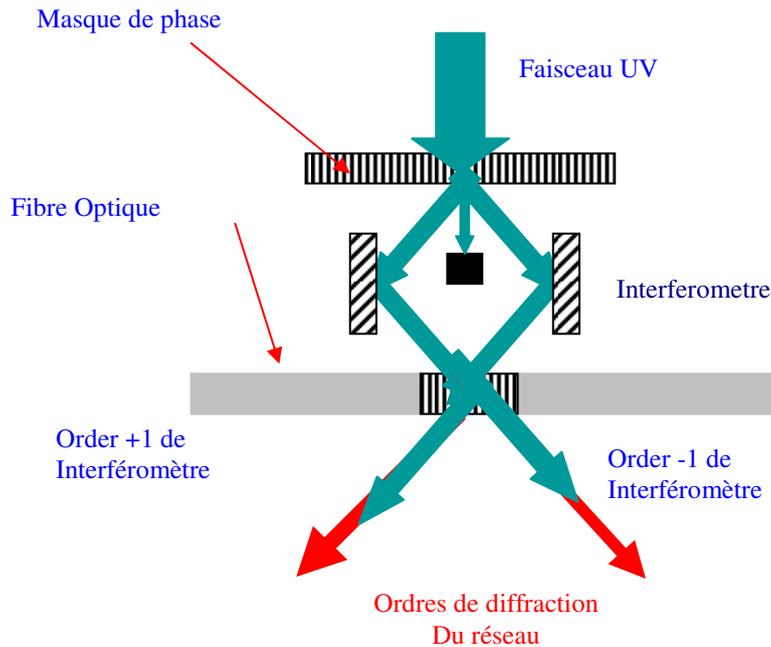


Figure 55: Montage interférométrique pour l'enregistrement de l'intensité diffractée latéralement par le réseau de Bragg

Les intensités détectées sont strictement identiques pour les deux montages pour des fibres optiques identiques et pour le même type de fibre.

Comme on peut le noter sur les figures 53 et 54 il existe deux positions où les intensités notées I_1 et I_2 présentent la même amplitude. Ces positions sont représentées par une pente maximum pour les signaux. D'une part, cette pente est maximum positive pour le signal I_1 et maximum négative pour I_2 . La position correspond à une position du réseau de Bragg face à une frange brillante du champ de franges d'inscription. D'autre part, la pente est maximum négative pour le signal I_1 et maximum positive pour I_2 correspond à une position du réseau de Bragg face à une frange sombre du champ de franges d'inscription.

A partir de ces observations sur les intensités transmises latéralement par le réseau de Bragg I_1 et I_2 , il devient facile de repérer la position de réseau de Bragg en phase avec le champ de franges UV pendant l'inscription.

La nouvelle méthode d'asservissement consiste à effectuer un petit mouvement de modulation de la position du champ de franges parallèlement à l'axe de la fibre optique. Ce petit mouvement est obtenu par l'intermédiaire d'une céramique piézoélectrique. La modulation de la position du champ de franges est d'une amplitude d'environ 1nm suivant une loi sinusoïdale à une fréquence de plusieurs kilohertz.

Suivant le montage choisi pour réaliser le système de franges pour l'inscription du réseau de Bragg, le mouvement de modulation est appliqué au masque de phase ou à un miroir de l'interféromètre.

Les intensités transmises latéralement par le réseau de Bragg I_1 et I_2 , sont les grandeurs caractéristiques de la position relative du réseau de Bragg inscrit dans la fibre optique par rapport au champ de franges. L'enregistrement de ces signaux est réalisé par l'intermédiaire d'un amplificateur à détection synchrone dont la référence de fréquence est la fréquence de modulation de la position par la céramique piézoélectrique. L'usage de l'amplificateur à détection synchrone permet également le verrouillage de la position par l'usage du signal d'erreur. Ce signal d'erreur est appliqué à la céramique permettant la correction de la position relative du champ de franges par rapport au réseau de Bragg. L'usage de l'amplificateur à détection synchrone est d'autant plus important pour l'asservissement de la position dans le cas de fibre non hydrogénée. En effet, son usage permet d'extraire du bruit électronique de la faible amplitude des signaux de l'intensité latérale transmise. Le traitement du signal de l'asservissement est identique à celui réalisé pour l'asservissement par la méthode de lecture de la luminescence bleue. Le schéma de principe de cette nouvelle méthode d'asservissement est représenté sur la figure 56.

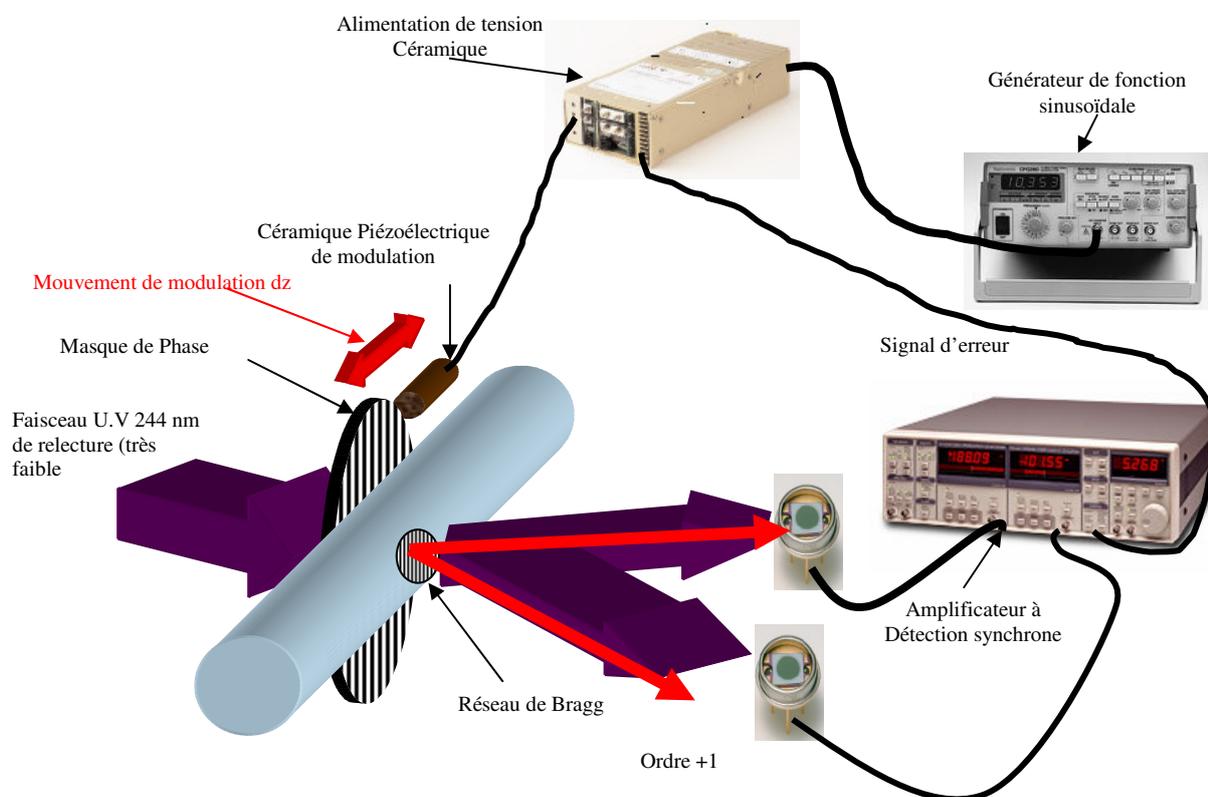


Figure 56: Schéma de principe de l'asservissement par l'intensité latérale.

L'efficacité de cette méthode de positionnement est suffisamment précise pour permettre de retirer la fibre du banc d'inscription et la placer à nouveau sur le banc pour poursuivre son inscription. Le retrait de la fibre optique du banc d'inscription peut être réalisé pour caractériser le composant par la méthode de Krug par exemple. Cette opération peut être réalisée pour déterminer par exemple la longueur du composant et la variation d'indice de modulation Δn_{mod} du composant.

Cependant pour connaître ces grandeurs en cours d'inscription il n'est plus nécessaire de retirer la fibre du banc d'inscription. La méthode de diffraction du faisceau d'inscription en plus de permettre l'asservissement permet également la caractérisation du composant.

Il suffit d'effectuer une translation de la fibre devant le système de franges. En utilisant les relations (3-61) et (3-62) l'intensité diffractée latéralement par le réseau de Bragg est proportionnelle à la variation d'indice de modulation Δn_{mod} . Cette caractérisation doit être réalisée pour une très faible puissance du faisceau laser d'inscription de façon à ne pas causer de changement d'indice notable dans la fibre optique. Il suffit de revenir ensuite à la position initiale avant caractérisation pour poursuivre l'inscription de composant.

Les performances de cette nouvelle méthode de positionnement sont suffisantes pour permettre l'assemblage de réseaux élémentaires. La méthode d'assemblage est tout d'abord démontrée pour une fibre hydrogénée. Pour la démonstration, le protocole expérimental consiste à inscrire un réseau élémentaire d'une longueur de 150 μm pendant 1 minute. Ensuite le faisceau laser est bloqué par un écran pendant que la fibre optique se déplace de 50 μm avec une précision de $\pm 1 \mu\text{m}$. Un nouveau champ de frange est réalisé. Les signaux sont enregistrés par l'amplificateur à détection synchrone pour commander à la céramique piézoélectrique un ajustement du système de franges jusqu'à une position où les signaux délivrés par chaque photodiode sont égaux. Cette position correspond à l'accord entre le système des franges et le réseau précédent déjà inscrit dans la fibre optique. Le déplacement élémentaire de 50 μm de la fibre optique entraîne un recouvrement de 2/3 du réseau précédent. Ce recouvrement a pour objet de permettre l'assemblage des réseaux élémentaires entre eux. En effet l'asservissement de la position d'un réseau de Bragg de rang n sur la position du champ de franges correspond également à l'asservissement de la position du réseau de rang $n-1$. Ce qui permet un assemblage continu des réseaux de rang n et $n-1$. Le taux de recouvrement de 2/3 permet d'utiliser la référence des réseaux de rang $n-1$ et $n-2$. Le principe de recouvrement des réseaux est représenté figure 57.

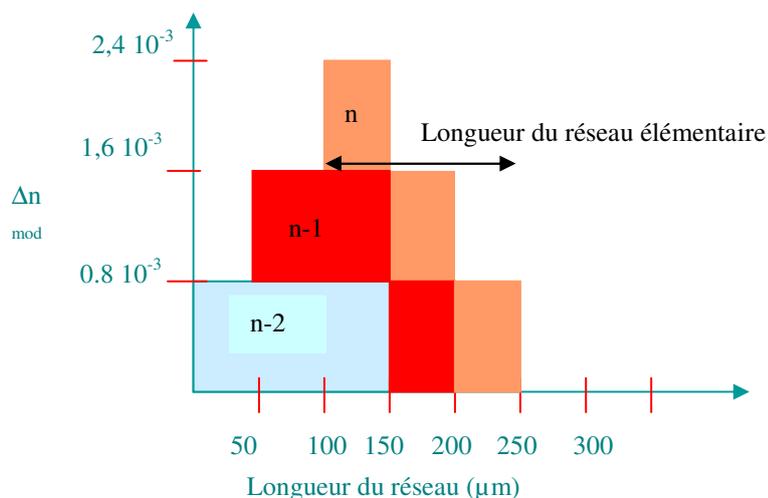


Figure 57: Schéma de l'assemblage.

Ainsi le signal d'intensité diffractée latérale apparaît dès le début de l'insolation et permet le verrouillage de la position dès le début de l'insolation.

La position est déterminée à partir du signal d'intensité latérale diffractée provenant des réseaux de rang n-1 et n-2. De cette façon, les défauts d'inscription dus aux ajustements de la position du réseau de rang n disparaissent.

La figure 58 présente la comparaison du spectre en réflexion avec la simulation théorique pour l'assemblage de trois réseaux élémentaires.

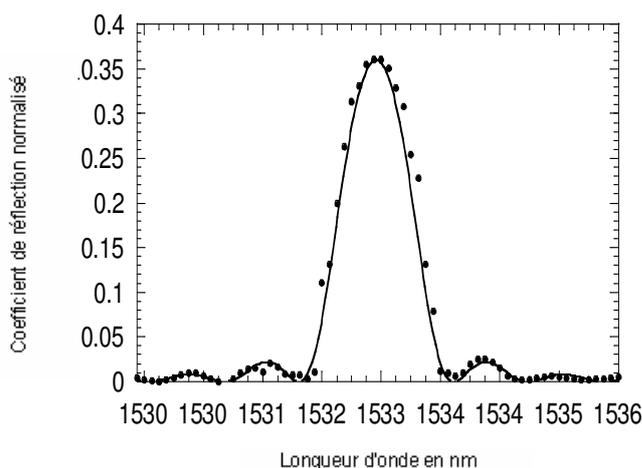


Figure 58: Comparaison du spectre en réflexion pour l'assemblage de 3 réseaux de Bragg.

La longueur d'un réseau élémentaire est de 150 μm, le chevauchement est de 50 μm ce qui représente une longueur totale du composant de 250 μm. La variation élémentaire de l'indice

de modulation $\Delta n_{\text{mod}} = 0,8 \times 10^{-3}$ et de $\Delta n_{\text{mod}} = 1,6 \times 10^{-3}$ pour la superposition d'ordre 1 et $\Delta n_{\text{mod}} = 2,4 \times 10^{-3}$ pour la superposition d'ordre 2. La simulation numérique est réalisée avec le logiciel FOGS-BG de la société Apollo Photonics Inc. Les données expérimentales sont représentées en trait plein, et la simulation théorique en pointillés. On peut remarquer le bon accord entre les données expérimentales et la simulation numérique. Cette comparaison permet de mettre en évidence l'efficacité de notre méthode. Pour valider notre démonstration, il est réalisé un assemblage de 20 réseaux élémentaires représentant un composant d'une longueur totale de 1100 μm . Pour chaque inscription de réseau élémentaire, une analyse spectrale est réalisée. L'enregistrement du spectre après chaque concaténation permet d'obtenir le coefficient de réflexion et la largeur à mi-hauteur du pic de réflexion. Les données expérimentales sont comparées avec les données théoriques correspondant à l'assemblage de réseaux élémentaires.

La figure 59 présente cette comparaison entre la réflexion normalisée et la largeur à mi-hauteur pour chaque concaténation obtenue expérimentalement et par simulation numérique.

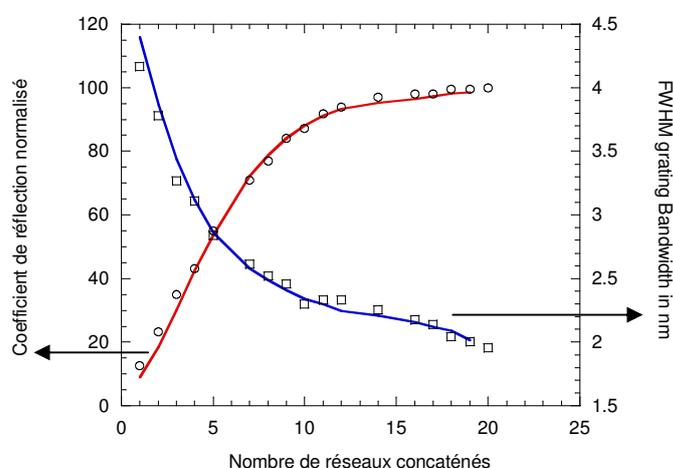


Figure 59: Comparaison des caractéristiques spectrales expérimentales et théoriques des différentes concaténations.

Les données théoriques sont représentées par les lignes pleines. Les coefficients de réflexion normalisés expérimentaux sont représentés par des cercles. Les largeurs à mi-hauteur expérimentales sont représentées par des carrés. La comparaison entre les données expérimentales et théoriques des caractéristiques de chaque assemblage de réseau de Bragg est en bon accord. Cet accord valide le principe de notre méthode de contrôle de la position et de son asservissement pour inscrire des composants optiques dans de la fibre hydrogénée.

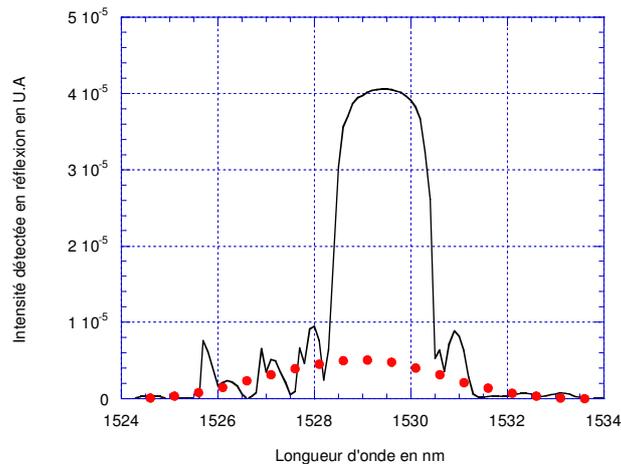


Figure 60: Comparaison du spectre en réflexion du 1^{er} réseau et du 17^{ème}.

L'augmentation de la sélectivité en longueur d'onde par l'assemblage de réseaux élémentaires est démontrée par la comparaison du spectre de réflexion du premier réseau et le 17^{ème} assemblage représenté sur la figure 60.

En utilisant le graphe représenté à la figure 53, il est possible d'évaluer la précision de la méthode de position par mesure de l'intensité latérale diffractée.

En appliquant une variation du signal détecté de 0,02 soit 2% autour de la position de verrouillage cela représente une variation de la position de 0,003 μm soit encore 3 nm. La figure 61 représente l'estimation de la précision de positionnement.

La sensibilité usuelle théorique des chaînes de traitement du signal est de l'ordre de 0,1% de l'amplitude du signal détecté. Alors l'erreur théorique sur la position avec la même chaîne de détection est de l'ordre de 0,15 nm pour la méthode de diffraction latérale.

Cet ordre de grandeur de la précision est du même ordre de grandeur que la précision obtenue par la méthode d'asservissement par la luminescence bleue.

La précision de la méthode d'asservissement peut encore être améliorée par l'ajustement mathématique du signal sinusoïdal. En effet le signal enregistré est le résultat d'un échantillonnage.

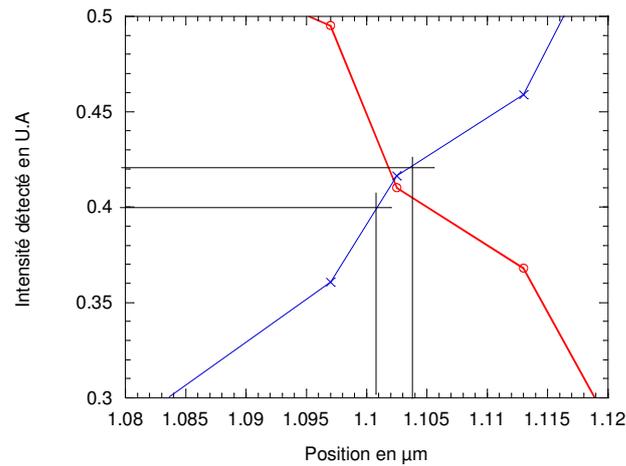


Figure 61: Agrandissement de la figure 53 pour estimation de la précision de la méthode.

Pour valider notre méthode d’inscription, le composant est caractérisé par la méthode de diffraction latérale. La figure 62 présente la courbe de caractérisation par la méthode de Krug.

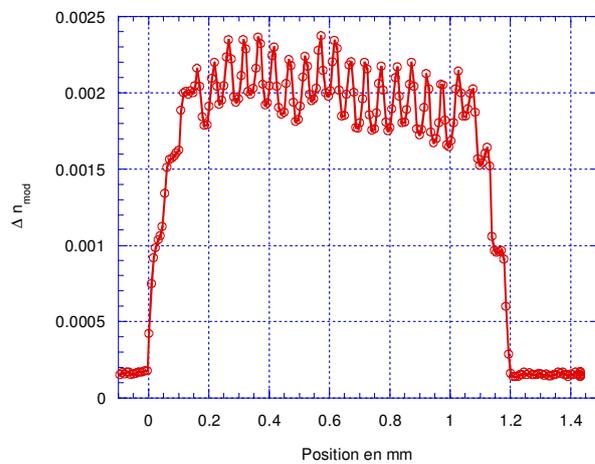


Figure 62: Résultat de la caractérisation par la méthode de Krug.

La caractérisation de Krug est très intéressante à observer. En effet, la figure présente au départ et à la fin de l’inscription les épaulements représentant les superpositions des premiers et derniers réseaux élémentaires. De plus, il est possible d’observer l’inscription de chaque réseau élémentaire représenté par un pic de la variation d’indice. Ce pic s’explique par la distribution d’intensité pour chaque réseau élémentaire.

Le même protocole expérimental est mené pour inscrire des composants dans la fibre non-hydrogénée. Les signaux d'intensité diffractée latéralement sont représentés sur la figure 63. Pour vérifier l'application de cette méthode d'inscription et de contrôle de la position, les caractéristiques de chaque composant sont enregistrées. Les données expérimentales sont comparées à la simulation de l'assemblage de réseau élémentaire de longueur 150 μm , pour un chevauchement de 50 μm . La variation élémentaire de l'indice de modulation est $\Delta n_{\text{mod}} = 2,5 \times 10^{-6}$ et de $\Delta n_{\text{mod}} = 5 \times 10^{-6}$ pour la seconde superposition et $\Delta n_{\text{mod}} = 7,5 \times 10^{-6}$ pour la troisième superposition. La simulation numérique est réalisée avec le logiciel FOGS-BG de la société Apollo Photonics Inc.

La figure 63 représente cette comparaison du spectre de réflexion pour 13 assemblages soit une longueur totale du composant de 750 μm .

Les données expérimentales sont représentées en trait plein, et la simulation théorique en pointillés. On peut remarquer le bon accord entre les données expérimentales et la simulation numérique. Cette comparaison permet de mettre en évidence l'efficacité de notre méthode. Pour valider notre démonstration, il est réalisé un assemblage de 40 réseaux élémentaires représentant un composant d'une longueur totale de 2100 μm . Pour chaque inscription de réseau élémentaire une analyse spectrale est réalisée. L'enregistrement du spectre après chaque concaténation permet d'obtenir le coefficient de réflexion et la largeur à mi-hauteur du pic de réflexion. Les données expérimentales sont comparées avec les données théoriques correspondant à l'assemblage de réseaux élémentaires.

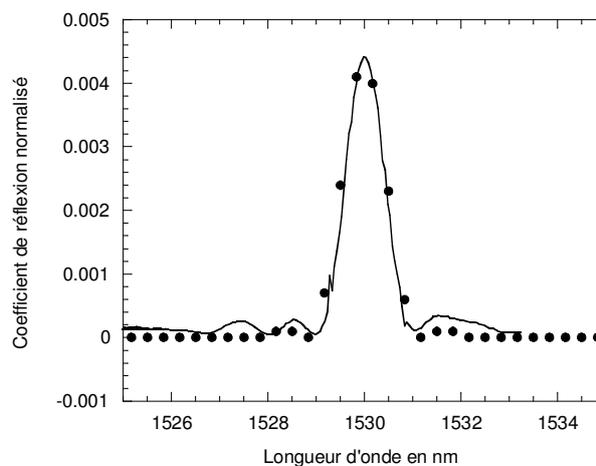


Figure 63: Comparaison du spectre en réflexion pour l'assemblage de 13 réseaux de Bragg dans la fibre non-hydrogénée.

L'augmentation de la sélectivité en longueur d'onde par l'assemblage de réseaux élémentaires est démontrée par la comparaison du spectre de réflexion du premier réseau et le 26^{ème} assemblage représenté sur la figure 64.

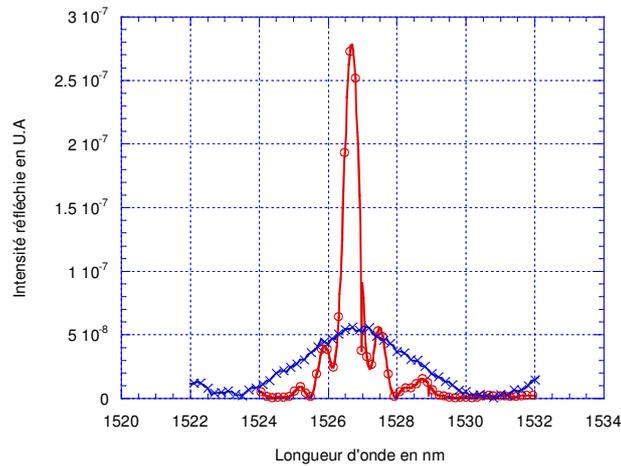


Figure 64: Comparaison du spectre en réflexion du 1er réseau et du 26ème

L'intensité réfléchie pour le premier réseau élémentaire est multipliée par 10 afin de rendre la comparaison lisible.

La figure 65 présente la comparaison entre la réflexion normalisée et la largeur à mi-hauteur pour chaque concaténation obtenue expérimentalement et par simulation numérique

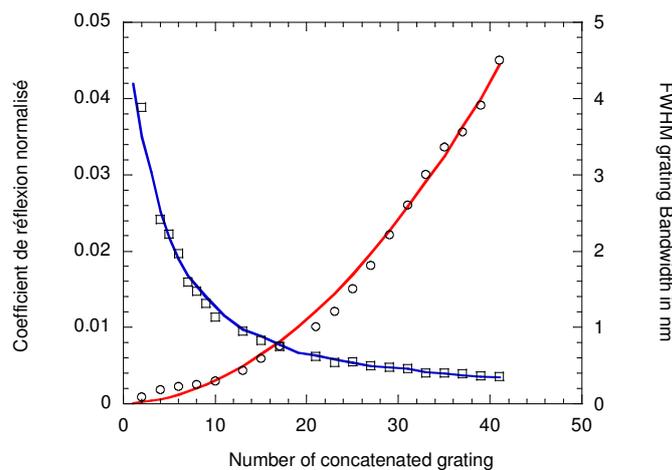


Figure 65: Comparaison des caractéristiques spectrales expérimentales et théoriques des différentes concaténations dans la fibre non-hydrogénée.

Les données théoriques sont représentées par les lignes pleines. Les coefficients de réflexion normalisée expérimentaux sont représentés par des cercles. Les largeurs à mi-hauteur, expérimentales sont représentées par des carrés.

La comparaison entre les données expérimentales et théoriques des caractéristiques de chaque assemblage de réseau de Bragg sont en bon accord. Cet accord permet de valider le principe de notre méthode de contrôle de la position et de son asservissement pour inscrire des composants optiques dans les fibres non-hydrogénées.

Les résultats d'assemblage de réseaux élémentaires inscrits dans la fibre chargée en hydrogène ou non-hydrogénée permettent de valider la démonstration de la nouvelle méthode d'inscription et de positionnement à partir de l'enregistrement de l'intensité diffractée latéralement.

Pour réaliser des composants de grandes longueurs, il suffirait de choisir un réseau élémentaire de longueur de l'ordre du centimètre.

Cette méthode ouvre de nouvelles voies pour l'inscription de composants à profil d'indice particulier. En effet l'application de fonctions mathématiques particulières à la tension de commande de la céramique piézoélectrique de modulation permet l'application de ces fonctions au système de franges d'inscription. De plus le principe de caractérisation et de positionnement par la diffraction de faisceau peut également être réalisé sur le banc d'inscription par un second faisceau laser Hélium Néon . L'usage du faisceau laser Hélium Néon présente l'avantage de ne créer aucune variation d'indice pendant la phase de caractérisation, mais surtout de ne provoquer aucune inscription pendant la phase de recherche de la position de verrouillage. L'usage du laser Hélium Néon impose de réaliser un alignement plus complexe pour lequel les franges obtenues par le laser Hélium Néon soient parfaitement superposées à celles obtenues par le laser d'inscription.

- ⁽²⁸⁾ H. Patrick and S.L. Gilbert, Growth of Bragg gratings produced by continuous-wave ultraviolet light in optical fiber, *Optics Letter*, 18, 18, 1484-1486, 1993
- ⁽²⁹⁾ Leconte Bruno, -Contribution a l'étude de la photosensibilité des fibres en silice sous l'effet d'une insolation par laser ArF -, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998.
- ⁽³⁰⁾ P.A. Krugg, R. Solte, and R. Ulrich, Measurement of index modulation along an optical fiber Bragg grating, *Optics Letters*, 20, 17, 1767-1769, 1995.
- ⁽³¹⁾ H.G. Limberger, P.Y. Fonjallaz, P. Lambelet, R.P. Salathé, C. Zimmer, and H.H. Gilden, OLCR Characterization of efficient Bragg gratings in optical fiber, Photosensitivity and self-organisation in Optical Fiber and Waveguides, Proceedings, Quebec, 2044, 273-283, 1993.
- ⁽³²⁾ Pochi Yeh et A Yariv, *Optical waves in cristal*, Wiley, 1984.
- ⁽³³⁾ Fonjallaz P.Y, Fabrication et caractérisation de long réseaux a structures complexes dans les fibres monomodes, pp25-33 ACFAS'2000
- ⁽³⁴⁾ Cole M.J., Loh W.H., Lamming R.I., Zervas M.N., Barcelos S., moving fiber/phase mask scanning beam technique for enhanced flexibility in producing fibre gratings with uniform phase mask, *Elec. Lett.* 31, n°17, 1995
- ⁽³⁵⁾ R. Rourke et al. Fabrication of extremely long gratings by matched concatenation of multiple short sections, Trend in optics and photonics proceedings « Bragg gratings photosensitivity and poling in glass waveguides, TOPS vol 33, pp125-127, September 1999
- ⁽³⁶⁾ T. Komukai, M. Nakazawa, Fabrication of high quality long fiber Bragg grating by monitoring 3,1 eV radiation (400 nm) from GeO defects, *IEEE Photonics Tech. Lettes*. Vol. 8, n° 111, pp1495, 1996.
- ⁽³⁷⁾ J. Martin, F. Oulette, Novel writing technique of long and highly reflective in-fiber gratings, *Electron. Lett.* Vol. 30 n° 10, 811-812, 1994.
- ⁽³⁸⁾ H.N. Rourke, S.R. Baker, K.S. Baulcomb, S.M. Ojha, S. Clements, Fabrication and characterisation of long narrowband fiber gratings by phase mask scanning, *Electron. Lett.* Vol 30 n°16, pp1341-1342, 1994.
- ⁽³⁹⁾ Sukja L., Trukhin A.N., Plaudis A.E., Luminescence in germanium doped silica glassy SiO₂, *Physics Status Solidi A*, Vol. 84, pp 431-436, 1984.
- ⁽⁴⁰⁾ J. Cannig, Photosensitivity in Si/SiO₂ based planar waveguides, course presented at Euro-Summer School on Photosensitivity in Optical Waveguides and Glasses, POWAG 2000, Giens Peninsula (Toulon) Var, France 8-14 July, 2000.
- ⁽⁴¹⁾ Duval Y., Kashyap R., Fleming S., Ouelette F., Correlation between ultraviolet-induced refractive index change and photoluminescence in Ge-doped fiber, *Appl. Phys. Lett.* 61, 25, 1992.
- ⁽⁴²⁾ Poirier M., Thilbault, Lauzon J., Ouelette F., Dynamic and orientational behavior of induced luminescence bleaching in ge-doped silica optical fiber.

⁽⁴³⁾ Martin J., Atkins G., Ouellette F. Têtu M., Deslauriers J., Duguay M.A., BGPP 1995 Technical Digest Series 22 Portland USA paper PMA2

⁽⁴⁴⁾ Kuswanto H., Goutaland F., Boukenter A., Ourdane Y, BGPP 2001 Technical Digest, Stresa, Italy, paper BThC26.

⁽⁴⁵⁾ Kuswanto H., Goutaland F., Boukenter A., Ourdane POWAG 2002, Saint-Petersburg, Russia 17-21 June (2002)

⁽⁴⁶⁾ B. Poumellec, M. Douay, J. C. Krupa, J. Garapon, P. Niay, J. Non Crystall. Solids 317 pp. 319-344 (2003)

Conclusions :

Réseaux de Bragg

Conclusion :

Dans le cadre de ce travail de doctorat en Instrumentation Scientifique et Analyses Avancées, la première partie du travail est consacrée à un banc d'inscription de réseau de Bragg automatisé. Ce dispositif d'inscription est asservi en position. Les composants optiques sont inscrits dans la fibre optique sous insolation réalisée à l'aide d'un laser émettant une radiation de longueur d'onde 244 nm. Le dispositif est basé sur l'utilisation d'un masque de phase ou d'un interféromètre. Les critères stricts de positionnement ont montré l'obligation d'utiliser une grandeur directement liée au processus d'inscription. En effet, la position obtenue par mesures directes ne permet d'obtenir que des valeurs approchées. La nécessité de connaître de façon précise et constante la position d'un réseau de Bragg dans le dispositif d'inscription nous a incité à étudier la luminescence bleue induite par l'insolation à 244 nm. Cette méthode de positionnement basée sur l'utilisation de la luminescence bleue a permis d'étudier la cinétique d'évolution pour les fibres optiques hydrogénées. Cette étude nous a permis de vérifier l'influence de paramètres tels que la pression d'hydrogénation. L'étude de la luminescence bleue nous a également conduits à nous intéresser à la composition spectrale. Ainsi nous avons pu émettre des hypothèses sur les mécanismes d'émissions de la luminescence bleue sous insolation de fibres optiques germanosilicates hydrogénées. Les discussions menées autour du spectre dispersé de luminescence bleue nous ont autorisé à attribuer la luminescence à 400 nm à un défaut de germanium de type GeODC et la luminescence à 450 nm à un défaut de silicium de type SiODC. Cependant les mécanismes de photosensibilité des verres germanosilicates constituent toujours un problème ouvert qui n'est pas traité dans le cadre de ce mémoire de thèse en instrumentation.

Les discussions autour de la luminescence bleue nous ont également permis de poser l'hypothèse d'une relation entre l'intensité de luminescence et la variation d'indice effectif photoinduit. Ainsi nous avons pu poser une loi empirique. Une étude de reproductibilité de l'expérience conduit à une précision sur l'estimation de la variation de l'indice de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$. Toutes les études de reproductibilité nous ont permis d'établir un protocole expérimental d'utilisation du nouveau banc d'inscription. La précision du positionnement d'un réseau de Bragg dans les franges d'inscriptions est estimée inférieure à 1 nanomètre.

L'utilisation de ce nouveau banc d'inscription nous a permis de réaliser des composants par assemblage de 10 réseaux élémentaires de 1mm de longueur.

Enfin notre hypothèse sur la relation entre l'intensité de luminescence et la variation d'indice effectif photoinduit est validée par la présentation d'une nouvelle méthode de caractérisation de composants. La nouvelle méthode de caractérisation par la luminescence bleue permet de rendre compte des variations d'indice moyen.

Dans un deuxième temps, nous présentons dans ce mémoire, la description et l'utilisation d'une nouvelle méthode de fabrication de réseaux de Bragg par assemblage de réseaux élémentaires. Cette nouvelle méthode est basée sur la diffraction de faisceau laser d'inscription à 244 nm par le réseau de Bragg inscrit dans la fibre optique. Cette méthode est démontrée pour des fibres germanosilicates hydrogénées aussi bien que pour des fibres germanosilicates non-hydrogénées. La présentation de cette méthode nous a permis d'étudier et de modéliser le signal d'intensité latérale diffractée. Le modèle que nous proposons pour l'intensité latérale diffractée est fonction de variations d'indice de modulation Δn_{mod} . La modélisation proposée permet également de présenter une nouvelle méthode de caractérisation. Cette caractérisation doit être réalisée pour une très faible puissance du faisceau laser d'inscription de façon à ne pas causer de changement d'indice notable dans la fibre optique. Les performances de cette nouvelle méthode de positionnement sont suffisantes pour permettre l'assemblage de réseaux élémentaires. La précision du positionnement d'un réseau de Bragg dans les franges d'inscriptions est estimée inférieure à 1 nanomètre.

Pour valider notre démonstration, il est réalisé un assemblage de 40 réseaux élémentaires représentant un composant d'une longueur totale de 2100 μm pour de la fibre non-hydrogénée et un assemblage de 20 réseaux élémentaires représentant un composant d'une longueur totale de 1100 μm dans la fibre hydrogénée. La réalisation de ces deux composants est validée par la comparaison des caractéristiques de chacun des composants avec leur simulation théorique.

Les résultats d'assemblage de réseaux élémentaires inscrits dans de la fibre chargée en hydrogène ou non-hydrogénée permet de valider la démonstration de la nouvelle méthode d'inscription et de positionnement à partir de l'enregistrement de l'intensité diffractée latéralement.

Chapitre IV :

Généralités : Spectroscopie Raman

Chapitre IV : Introduction des études Raman :

Les thématiques du laboratoire LDSMM portent sur l'étude de systèmes moléculaires désordonnés et plus précisément sur l'analyse dynamique et structurale des systèmes soumis à une contrainte extérieure brusque (souvent la température). Les systèmes peuvent alors se trouver dans un état hors équilibre, et les études relatives à leur mise en ordre permettent d'obtenir des informations nécessaires à la compréhension des mécanismes d'amorphisation et en particulier des processus de vitrification.

Les premiers systèmes étudiés étaient les cristaux plastiques (ou cristaux à désordre orientationnel) dont certains présentent des phases vitreuses lorsqu'ils sont refroidis très rapidement. Ces composés sont toujours très étudiés car ils sont les analogues, d'un point de vue dynamique, des liquides formateurs de verres. Le fait que les centres de masse des molécules forment un réseau cristallin permet des investigations expérimentales bien plus riches d'informations que pour les liquides moléculaires.

L'intensité Raman basse fréquence de ces systèmes désordonnés est généralement transformée en susceptibilité par la formule :

$$\chi''(\omega) = \frac{I_{Raman}(\omega)}{n(\omega)+1} = \frac{C(\omega)G(\omega)}{\omega} \quad (4-1)$$

où $n(\omega)$ est le nombre d'occupation de Bose, $C(\omega)$ le coefficient de couplage phonon-photon, $G(\omega)$ est la densité d'état de vibration.

La susceptibilité Raman χ'' permet d'obtenir une information proportionnelle à une densité d'états de libration des molécules. De ce fait, la diffusion Raman basse fréquence permet d'obtenir des informations structurales aussi bien sur des systèmes désordonnés par la densité d'état de vibration ($G(\omega)$), que pour les phases ordonnées par l'analyse des phonons. Il a par exemple été récemment mis en évidence⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾ le développement transitoire de nanostructures au sein de la matrice désordonnée dans le Cyanoadamantane (CNa) (cristal plastique) profondément sous refroidi. Il a été montré que ces nanostructures étaient de symétries différentes de la phase ordonnées ultimement stable et que leurs développements engendraient des transformations isothermes atypiques vers la phase ordonnée.

Les liquides moléculaires vitrifiables sont également l'objet de nombreuses études par diffusion Raman au sein du laboratoire. Il s'agit généralement de liquides qualifiés de

relativement « fragiles » dans la classification d'Angell.⁽⁴⁹⁾ Cette classification revient à caractériser le liquide en fonction de la dépendance en température de sa dynamique. Les matériaux dont la viscosité ou le temps de relaxation en fonction de la température présente un comportement Arrhénien seront qualifiés de liquides forts. La loi d'Arrhénus est représentée par l'équation :

$$\eta(t) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{T}\right) \quad (4-2)$$

Avec E relatif à la barrière d'énergie du système.

La figure 1 présente un diagramme d'Angell pour quelques composés.

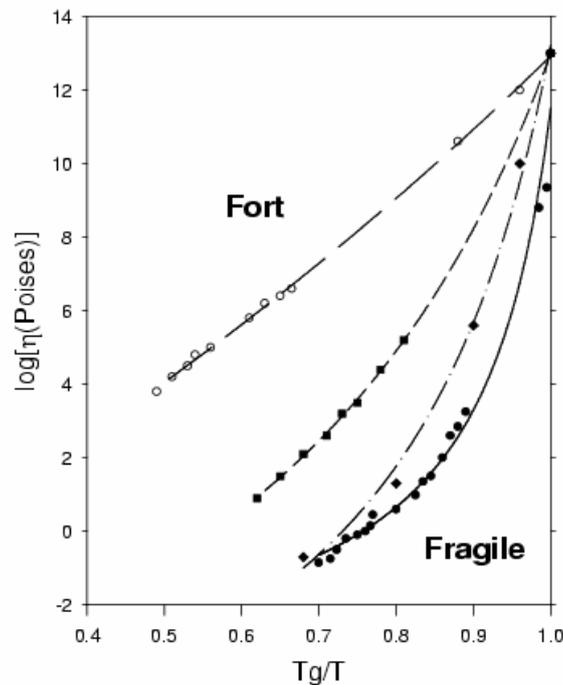


Figure 1: Diagramme d'Angell de quelques composés. Du plus fort au plus fragile on trouve le GeO2 (μ), le Glycérol (v), l'O-Terphényl (♦) et le Tryphényl Phosphite (TPP) (λ), TPP apparaît comme un liquide fragile.

Plus la dépendance de la dynamique du liquide s'écartera de ce comportement Arrhénien, plus le liquide sera fragile. Les liquides fragiles se caractérisent donc par un ralentissement catastrophique de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse.

Pour ce type de matériau le mécanisme de vitrification ainsi que l'existence même de l'état liquide sous-refroidi sont encore inexpliqués. Selon Adam et Gibbs, le ralentissement de la dynamique à l'approche de Tg pourrait être lié à l'existence de CRR (Cooperative

Rearranging Regions) dont aucune signature structurale n'a encore pu être mise en évidence. La théorie FLD « Frustrated Limited Domain » proposé par Kivelson⁽⁵⁰⁾ prédit pour des températures suffisamment basses le développement de structures locales très compactes et de ce fait frustrées géométriquement. Cette frustration empêcherait l'extension de ces structures et donc la cristallisation. L'état liquide sous-refroidi serait favorisé par ce type de frustration. Cette théorie permet également d'expliquer les situations de polyAmorphisme par considération d'un état formé de très petits domaines cristallisés mais ne pouvant pas former une phase cristalline car frustrés géométriquement. La situation de polyamorphisme est associée à la notion de « Defect Ordered Crystals » plus ou moins observable suivant le degré de frustration.

Un des cas de polyamorphisme le plus connu est celui de l'eau qui présente deux phases amorphes HDA et LDA (High Density Amorphous phase, Low Density Amorphous phase) différentes l'une de l'autre. Cependant les investigations expérimentales dans ces phases sont très difficiles car elles sont obtenues à très basse température et très haute pression.

Le Triphényl Phosphite (TPP) est un liquide très fragile (voir figure 1) qui présente une transition du premier ordre par simple chauffage entre le liquide sous-refroidi et un état apparemment amorphe (nommé état glacial) différent du verre et du liquide.

Cette facilité d'investigation a permis de nombreuses études⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾ de l'état glacial par différents groupes de recherche et ont donné des interprétations très controversées sur la nature et l'origine de cette état.

De nombreuses études ont aboutit sur différentes descriptions de l'état glacial. Toutefois l'ensemble de ces études convergent vers l'origine de la phase glacial en accord avec la théorie FLD proposée par Kivelson c'est à dire considérer qu'elle résulte de défauts topologiques (ex : symétrie icosaedrique) .

Cependant les expériences de diffusion Raman basses fréquences⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾ réalisées au laboratoire ont montré sans ambiguïté que cet état glacial était constitué de nano-domaines de la phase cristalline au sein de la matrice liquide sous-refroidie non transformée. Cette interprétation a été confortée par des études par diffraction de rayons X, qui ont permis :

- de déterminer la structure de la phase cristalline,
- de montrer que les domaines cristallisés de la phase glaciale étaient de même symétrie que ceux de la phase cristalline,
- d'évaluer la taille des domaines de 30Å à 230Å suivant que l'état glacial était formé à basse ou à haute température.

Notre description de l'état glacial formé à basse température est très voisine de celle de Kivelson dans la mesure où la taille des domaines cristallisés (30Å) est de l'ordre de grandeur d'une maille de la phase cristalline. Il apparaît donc très difficile de distinguer et de différencier l'ordre à longue portée inachevé dans les plus petits domaines cristallisés, des structures locales qui se développent dans le liquide sous-refroidi non transformé avec un ordre local similaire. Cette description originale de l'état glacial est très proche de l'image d'un état amorphe et conforte la situation de polyamorphisme de TPP. On retrouve effectivement dans la littérature l'état vitreux défini comme un état hétérogène constitué de zones cohésives entourées de zones moins cohésives⁽⁵⁹⁾.

Cependant notre interprétation de la situation de polyamorphisme est fondamentalement différente de celle donnée par Kivelson. La frustration à l'origine de l'état glacial a été déterminée par l'analyse des lois cinétiques de transformation du liquide sous-refroidi dans l'état glacial⁽⁶⁰⁾. Ces lois ont été interprétées comme des phénomènes de nucléation transitoire engendrant une saturation du nombre de noyaux qui frustre la cristallisation. Par contre aucun défaut topologique n'a pu être mis en évidence contrairement aux hypothèses avancées par Kivelson.

L'expérience acquise au laboratoire sur les matériaux moléculaires formateurs de verres à permis de développer des interactions avec les industries pharmaceutiques et de l'agroalimentaire, en élargissant le champ des systèmes étudiés.

L'étude des mécanismes de transformation de phases a été généralement réalisée sur des molécules relativement simples au désordre limité. Les systèmes (tels que les sucres) étudiés maintenant ont des intérêts communs dans les deux champs d'applications (pharmaceutiques et de l'agroalimentaire). On comprend leur implication dans l'industrie agroalimentaire mais ce sont également des excipients très utilisés en pharmacie. Les sucres ont également une activité bioprotectrice qui bien qu'encore mal comprise, est souvent reliée à une mobilité moléculaire lente (propriétés dynamiques) c'est à dire avec la capacité du matériau à être vitrifié.

Dans ce contexte, nous sommes amenés à étudier :

1. Les situations de polyamorphisme possibles engendrées par différentes voies d'amorphisation (Déshydratation, pression, lyophilisation, trempe du liquide)
2. Les mécanismes d'amorphisation
3. La stabilité des états amorphes en relation avec leur propriété structurale et dynamique et sur l'influence de ces propriétés sur la biodisponibilité dans les matériaux.

Parmi les différents sucres, le tréhalose de même formule chimique que le sucrose et le maltose semble se distinguer des autres par des propriétés particulièrement relatées dans la littérature. Il se distingue également par un Tg supérieur à celui du sucrose et du maltose. Il présente aussi une phase intermédiaire « nano-structurée » obtenue sous certaines conditions de déshydratation qui pourrait suggérer une situation de polyamorphisme analogue à celle observée dans TPP. Le tréhalose semble également présenter des propriétés bioprotectrices supérieures aux deux autres sucres dont l'origine est encore mal comprise.

Une première étape, indispensable à la réalisation de ces investigations sur ces différents composés, a été de concevoir et de réaliser un certain nombre de dispositifs expérimentaux autour du spectromètre Raman qui vont être décrits dans les deux chapitres suivants.

Dans le chapitre V, après avoir rappelé brièvement les principes de la diffusion Raman, nous présenterons les matériels utilisés, et justifierons leurs choix en fonction de nos impératifs expérimentaux.

Le chapitre VI sera lui consacré à la description proprement dite de l'ensemble des dispositifs expérimentaux (support cryostat, portes échantillons spécifiques, adaptation de la technique d'imagerie Raman basse température...) réalisés dans le cadre de ces études. La fonctionnalité de ces montages sera illustrée par la présentation et l'interprétation d'expériences réalisées grâce à ces derniers pour quelques composés précédemment cités (TPP, tréhalose, Cna) et étudiés actuellement au laboratoire.

⁽⁴⁷⁾ Denicourt Thomas, Etudes spectroscopiques de systèmes désordonnés profondément sous-refroidis, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille tréhalose. 2002.

⁽⁴⁸⁾ J.F. Willart, M. Descamps, et J.C. Van Miltenburg, Journal of Chem. Phys., 112, 10992, 2000

⁽⁴⁹⁾ C.A. Angell, J. Non. Cryst. Solids ; 131-133, (1991), 13.

⁽⁵⁰⁾ S.A. Kivelson, X. Zhao, D. Kivelson, T. M. Fischer and C. M. Knobler, Journal of Chem. Phys., 101, 2391, (1994).

⁽⁵¹⁾ A. Ha, I. Cohen, M. Lee, et D. Kivelson, J. Phys. Chem. 100, 1, 1996.

⁽⁵²⁾ J. Wiedersich, A. Kudlik, J. Gottwald, G. Benini, I. Roggatz, E. Rösseler, Journal of Phys. Chem. B, 101, 5803, 1997.

⁽⁵³⁾ O. Hernandez, A. Hedoux, J. Lefebvre, Y. Guinet, M. Descamps, R. Papoular, and O. Masson, Journal of Appl. Cryst., 35, 212, (2002).

⁽⁵⁴⁾ A. Hedoux, Y. Guinet, and M. Descamps, Phys. Review B, 58, 31, (1998).

⁽⁵⁵⁾ A. Hedoux, O. Hernandez, J. Lefebvre, Y. Guinet, and M. Descamps, Journal Of Chem. Phys., 60, 9390, (1999).

⁽⁵⁶⁾ A. Hedoux, Y. Guinet, M. Descamps, and A. Benabou, Journal Of Chem. Phys. B, 104, 11774, (2000).

⁽⁵⁷⁾ A. Hedoux, Y. Guinet, and M. Descamps, Journal Of Raman Spect., 32, 677, (2001).

⁽⁵⁸⁾ A. Hedoux, P. Derollez, Y. Guinet, A.J. Dianoux and M. Descamps, Phys. Review B, 63, 144202, (2001).

⁽⁵⁹⁾ E. Duval, A. Boukenter, T. Achibat, Journal Phys. Condens. Matter, 2, 10 227, 1990.

⁽⁶⁰⁾ A. Hedoux, Y. Guinet, M. Foulon, M. Descamps, J. Chem. Phys. , 116 (2002) 9374. ; Sélectionné dans Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology

Chapitre V :

Expérimentation : Spectroscopie Raman

Chapitre V : Généralités, la spectroscopie Raman et l'appareillage.

I) Spectroscopie Raman - Epistémologie :

L'effet Raman et la spectroscopie Raman, portent le nom de leur découvreur Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN (7/11/1888 - 21/11/1970) physicien indien qui reçut le prix Nobel en 1930 pour ses recherches sur la dispersion moléculaire de la lumière.



Figure 1 : Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN

Professeur de physique à l'université de Calcutta il effectua des recherches sur les phénomènes vibratoires et sur l'acoustique. Frappé par le bleu de la Méditerranée, il voulut expliquer la couleur de la mer comme John Rayleigh l'avait fait pour le ciel, c'est-à-dire en l'attribuant à la diffusion de la lumière par les molécules. Procédant à des expériences de diffraction de la lumière par les liquides, il observa une radiation secondaire, caractéristique du corps observé. Sa découverte valut à son auteur d'être le premier scientifique asiatique à recevoir le prix Nobel en 1930.

II) Principe de l'effet Raman :

L'effet Raman étant relatif à une interaction d'un rayonnement électromagnétique et de matière, il peut être traité de façon classique ou quantique.

II-1) Traitement Classique :

L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et une partie de la lumière est diffusée. La lumière est soit diffusée avec la même fréquence ν_0 , il s'agit de la diffusion élastique ou Rayleigh soit avec une fréquence différente ν_{diff} c'est la diffusion Raman. Le phénomène de diffusion inélastique est très faible 1 pour 1 million.

Si la fréquence de la lumière diffusée est inférieure à la fréquence de la lumière incidente $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$ on observe la diffusion Raman Stokes.

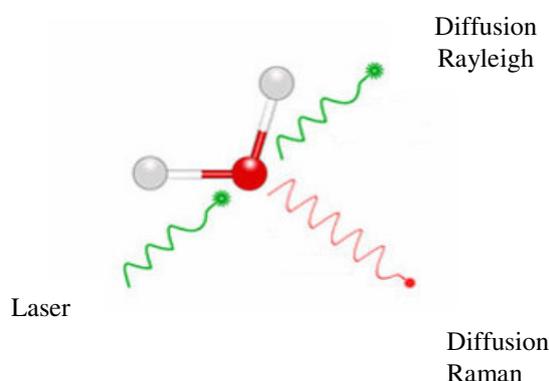


Figure 2: Illustration de l'effet Raman pour une molécule à 3 atomes (H₂O).

Si la fréquence de la lumière diffusée est supérieure à la fréquence de la lumière incidente $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$ on observe la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

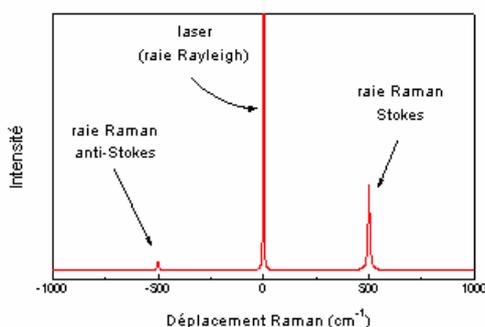


Figure 3: Spectre Raman

L'onde électromagnétique monochromatique incidente de fréquence ν_0 présente un champ électrique de la forme :

$$\vec{E}_i(t) = \vec{E}_{0i} \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (5-1)$$

L'irradiation d'un milieu transparent par une onde électromagnétique de champ électrique $\vec{E}_i(t)$ a pour effet de créer un déplacement du nuage électronique des atomes ou des molécules du milieu en créant un moment dipolaire \vec{p}

$$\vec{p} = \overset{\Rightarrow}{\alpha} \vec{E} \quad (5-2)$$

avec $\overset{\Rightarrow}{\alpha}$ représentant le tenseur de polarisabilité pour l'ensemble des molécules.

Il se représente sous la forme d'une matrice

$$\overset{\Rightarrow}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (5-3)$$

Le moment dipolaire résulte du déplacement du nuage électronique par rapport aux noyaux. En tenant compte des forces d'interactions entre les noyaux et le nuage électronique, les noyaux sont légèrement entraînés par le mouvement des électrons. Ainsi les noyaux ont un mouvement d'oscillation à une fréquence ν_v autour de leur position d'équilibre sous l'action du champ électrique incident $\vec{E}_i(t)$. Les mouvements des atomes d'une molécule se décomposent suivant un ensemble de modes normaux. A ces modes normaux sont associées des coordonnées normales Q.

$$Q = Q_{0i} \cos(2\pi \nu_v t) \quad (5-4)$$

Lorsque le mouvement de la molécule de coordonnée normale Q fait intervenir un élément α_{ij} du tenseur $\overset{\Rightarrow}{\alpha}$ dont l'existence est déterminée par la symétrie des vibrations et la théorie des groupes. L'élément α_{ij} peut s'écrire :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \quad (5-5)$$

Il vient par la suite l'expression du champ électrique diffusé E_{diff} proportionnel au moment dipolaire électrique P :

$$E_{Diff} \approx P = \left(\alpha_{ij} \right)_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \left[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_V)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_V)t \right] \quad (5-6)$$

L'expression du champ électrique diffusé E_{diff} est composée d'un terme facteur de $\cos(2\pi \nu_0 t)$ correspondant à la diffusion sans changement de longueur d'onde soit encore de la diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh.

L'autre partie du champ électrique est composée du produit des deux fonctions sinusoïdales à des fréquences différentes $(\nu_0 + \nu_V)$ et $(\nu_0 - \nu_V)$ et indique un changement de fréquence de la longueur d'onde de diffusion. Cette partie représente la diffusion inélastique ou encore l'effet Raman. Ainsi on obtient la fréquence de diffusion Raman anti-Stokes $\nu_{diff} = \nu_0 + \nu_V$ et la fréquence de diffusion Raman Stokes $\nu_{diff} = \nu_0 - \nu_V$. Comme le montre la relation (5-2) il n'y aura un effet Raman que si la dérivée de la composante α_{ij} du tenseur polarisabilité par rapport aux coordonnées normales est non nul.

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad (5-7)$$

Pour qu'il existe un mode de vibration actif d'intensité non nulle possédant un état de polarisation, il faut au moins un élément α_{ij} de la matrice $\vec{\alpha}$ qui doit être non nul.

A titre d'illustration, les modes normaux de la molécule H_2O sont représentés sur la figure 4 :

1. Les élongations symétriques et antisymétriques des liaisons OH.
2. La déformation de l'angle de liaison HOH.

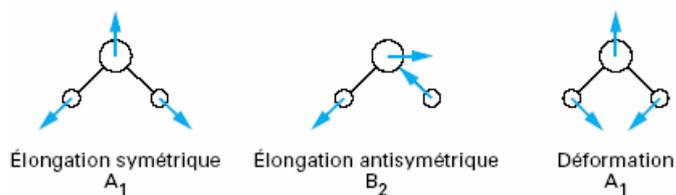


Figure 4: Modes normaux pour la molécule H2O.

L'enregistrement du spectre Raman de ces mouvements est présenté sur la figure 5.

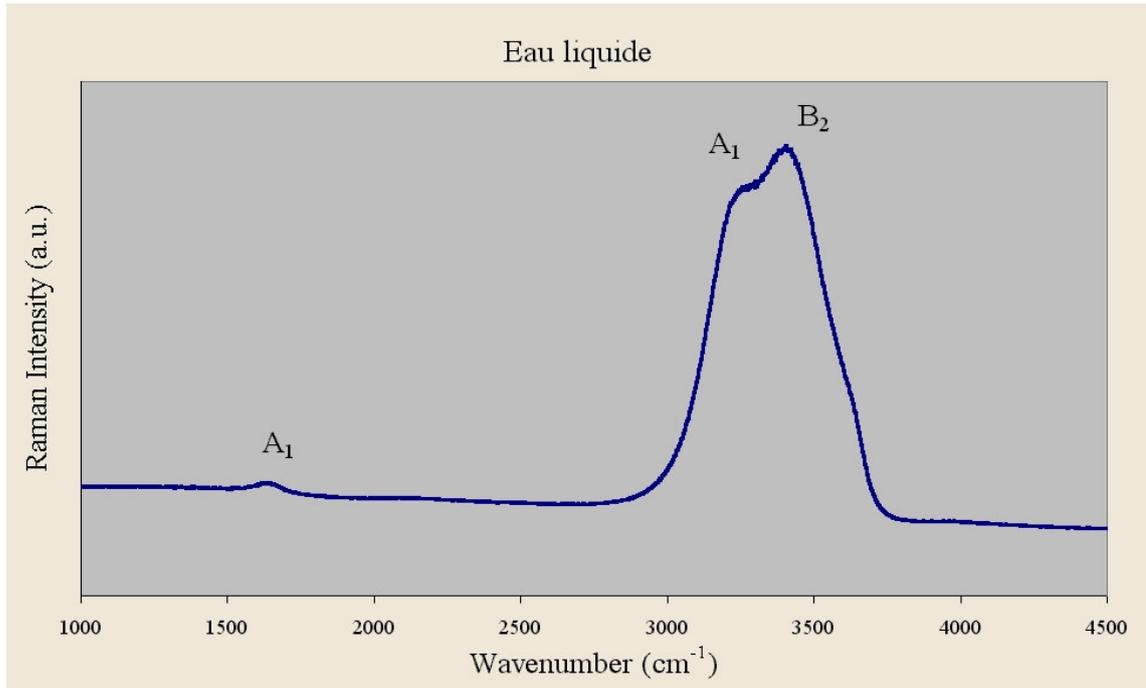


Figure 5: Spectre hautes fréquences Raman de l'eau.

II-2) Traitement quantique :

Dans le traitement quantique l'énergie de vibration est quantifiée en niveaux discrets. L'interaction rayonnement matière est caractérisée par un photon d'énergie :

$$E_{\text{Photon}} = h \nu \quad (5-8)$$

Une molécule, dans un état d'énergie donné pourra donner naissance à différents phénomènes :

1. l'émission infrarouge (sans rayonnement incident),
2. l'absorption infrarouge,
3. l'émission stimulée,
4. la diffusion Rayleigh,
5. la diffusion Raman Stokes,
6. la diffusion Raman anti-Stokes.

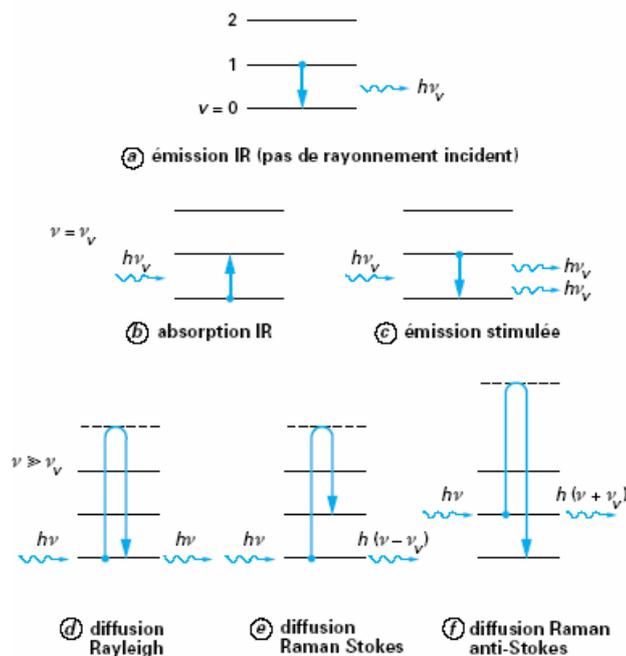


Figure 6: Interaction entre un photon et la matière par le traitement quantique.

Lorsque la fréquence ν du photon est très grande par rapport à la fréquence de vibration ν_{vib} le phénomène le plus probable est la diffusion. La molécule excitée par le photon d'énergie $h\nu$ atteint un niveau excité virtuel pour descendre vers un niveau réel. Alors seuls les niveaux $V-1$, V et $V+1$ sont possibles et donnent :

- au niveau V , une diffusion de photon d'énergie $h\nu$ (diffusion Rayleigh),
- au niveau $V-1$, une diffusion de photon d'énergie $h(\nu - \nu_{\text{vib}})$ (diffusion Raman anti-Stokes),
- au niveau $V+1$, une diffusion de photon d'énergie $h(\nu + \nu_{\text{vib}})$ (diffusion Raman Stokes).

L'intensité des raies de diffusion Raman varie avec la puissance quatrième de la fréquence de la radiation incidente. Les raies Anti-Stokes sont donc toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes.

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{Anti-Stokes}}} = \frac{(\nu_{\text{Incidente}} - \nu_{\text{Vibration}})^4}{(\nu_{\text{Incidente}} + \nu_{\text{Vibration}})^4} \times e^{-\frac{h\nu_{\text{vib}}}{kT}} \quad (5-9)$$

Ces raies Anti-Stokes deviennent inobservables dès que ν_{vib} devient important et/ou que la température est abaissée. La mesure du rapport permet des intensités Stokes et anti-Stokes d'un mode de vibration et permet de déterminer la température d'un échantillon sous l'impact du faisceau laser.

II-3) Exploitation des Spectres :

L'utilisation de la spectroscopie Raman au laboratoire est réalisée dans un objectif d'analyse de la dynamique des matériaux notamment celle de réseaux grâce aux spectres Raman basses fréquences. L'analyse des spectres hautes fréquences permet l'étude de la dynamique intra moléculaire. L'étude des spectres Raman se révèle donc être une sonde structurale indirecte à longue portée par l'étude du spectre basses fréquences et à courte portée avec les spectres hautes fréquences.

Généralement l'intensité Raman $I(\omega)$ des systèmes désordonnés (verre-liquide) est transformée en susceptibilité $\chi''(\omega)$ par la transformation (5-10). Ainsi $\chi''(\omega)$ est une grandeur proportionnelle à la densité d'état de vibration $G(\omega)$ (Equation 4-1) du système étudié.

$$\chi''(\omega) = \frac{I(\omega)}{n(\omega)+1} = I(\omega) \times \left(e^{\frac{-h \omega(\text{Hz})}{kT(\text{K})}} \right) = I(\omega) \times \left(1 - e^{\frac{-1,4399 \times \omega(\text{cm}^{-1})}{T(\text{K})}} \right) \quad (5-10)$$

avec $n(\omega) + 1$ facteur de population de Bose

$$-1,4399 = \frac{h}{k} \text{ pour } \omega \text{ exprimé en } \text{cm}^{-1}$$

La figure 7 illustre l'évolution de la susceptibilité $\chi''(\omega)$ en fonction de la fréquence. Cette figure permet de situer le type d'informations accessibles ou non à la spectroscopie Raman en fonction de la gamme spectrale considérée.

La partie du spectre de relaxations lentes α représentée par la zone 1 de la figure 7 est accessible par diffusion Brillouin, et par analyse diélectrique, elle est la seule à ne pas l'être par spectroscopie Raman.

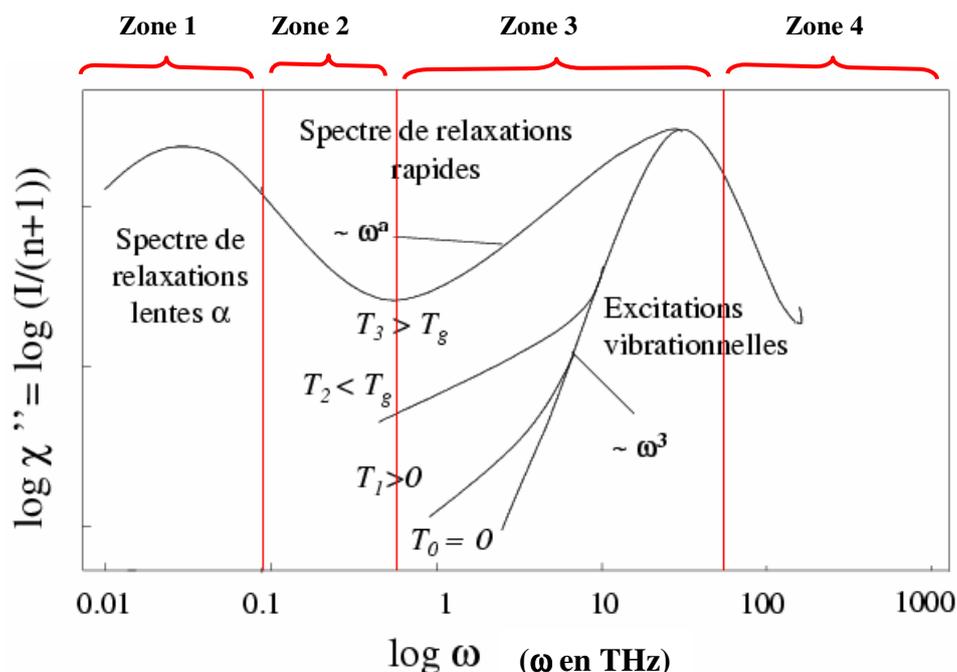


Figure 7: Représentation de l'évolution de la susceptibilité Raman en fonction de la fréquence.

La zone 2 représente la partie des relaxations rapides détectables par spectroscopie Raman. Ce type de relaxation rapide est accessible par l'analyse des spectres Raman basses et très basses fréquences. Cette région spectrale permet en particulier de mettre en évidence la différence entre un liquide et un verre qui présente des relaxations plus lentes.

La figure 8 montre un exemple de spectres basses fréquences de diffusion Raman obtenu pour différentes phases d'un même composé (TPP).

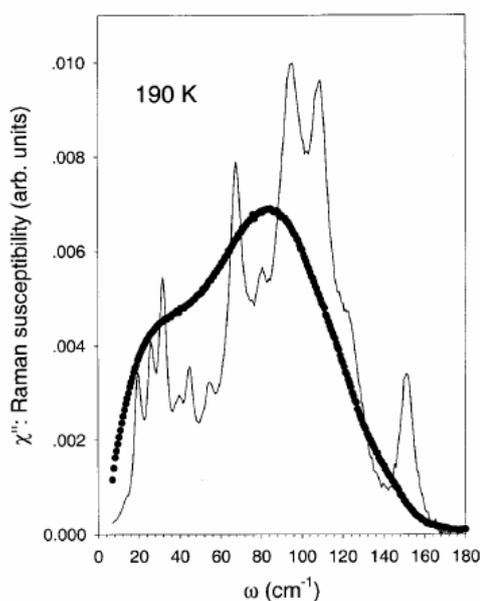


Figure 8: Spectres basses fréquences Raman du verre (cercle plein) et du cristal (ligne) de TPP.

On remarque que le spectre de la phase cristalline est constitué de pics fins caractéristiques d'un état ordonné. Le spectre du verre est par contre constitué de bandes de vibrations larges correspondant à une distribution importante des fréquences autour d'une fréquence moyenne et caractéristique d'un état désordonné.

La zone 3 de la figure 7 est une zone spectrale de superposition des phénomènes relaxationnels et vibrationnels. Dans le cas d'un cristal, cette zone permet d'obtenir des informations sur l'ordre à longue portée. D'autre part cette partie du spectre permet également de comparer les degrés de fragilité des liquides formateurs de verre⁽⁶¹⁾ au voisinage de la température de transition vitreuse Tg.

Le rapport de l'intensité normalisée minimum $(Inor)_{min}$ et de l'intensité maximum $(Inor)_{max}$ correspondant à celle du pic Boson est caractéristique du degré de fragilité du liquide formateur de verre. Le degré de fragilité est caractérisé par le critère de Sokolov qui peut également être donné par le rapport des susceptibilités minimum χ''_{min} et maximum χ''_{max} à partir de l'équation (4-1) et (5-10).

$$R = \frac{(Inor)_{min}}{(Inor)_{max}} \quad (5-11)$$

Ce degré de fragilité est illustré sur la figure 9 pour des fragilités différentes des mélanges eau-monométhylhydrazine⁽⁶²⁾ à différents degrés de dissolution (x).

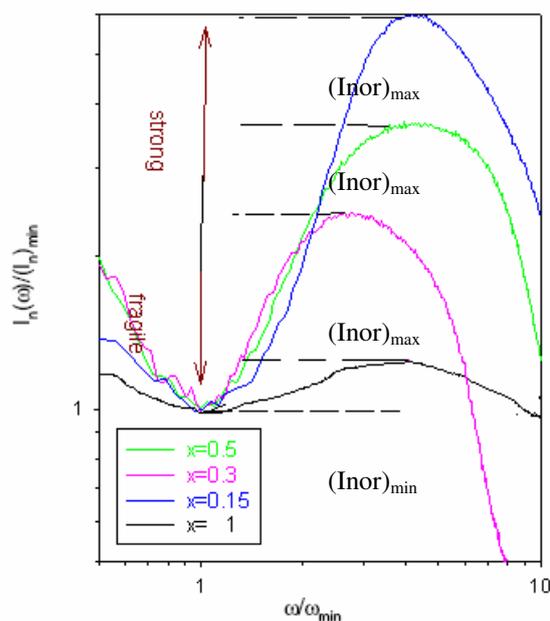


Figure 9: Intensité Raman normalisée donnant directement le changement de comportement de la fragilité suivant le degré de dissolution (x) pour des mélanges eau-monométhylhydrazine.

Plus le rapport R est grand, plus le degré de fragilité est important.

La contribution de la relaxation décroît quand la fréquence augmente alors que la contribution de la vibration augmente pour être maximum au pic Boson. Le degré de fragilité influe également sur l'importance relative de la contribution de la composante relaxationnelle par rapport à la composante vibrationnelle.

La figure 10 montre les différents spectres normalisés permettant de comparer les degrés de fragilité pour:

- un oxyde de bore B_2O_3 ,
- le glycérol,
- du m-tricresyl phosphate (m-TCP),
- du $Ca_2K_3(NO_3)_7$ (CKN).

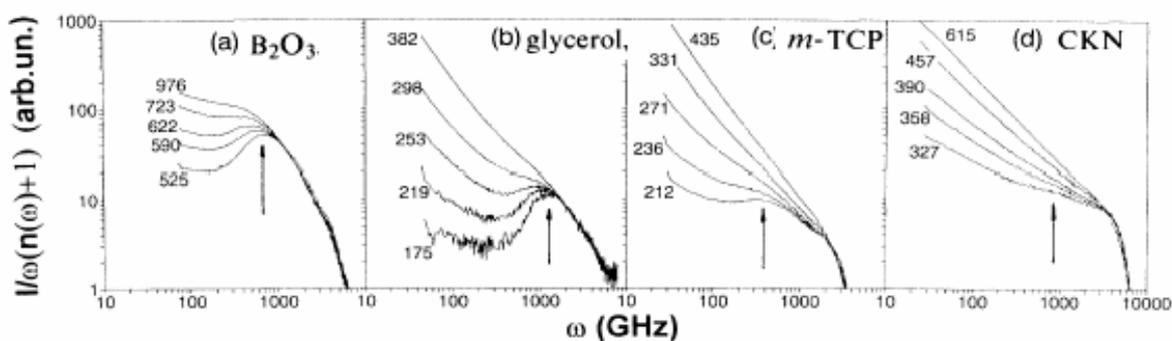


Figure 10: Spectres normalisés de liquides surfroids (a) B_2O_3 (b) glycérol, (c) m-TCP et (d) CKN à différentes températures⁽⁶¹⁾.

Les flèches indiquent la position du pic Boson pour la température T au voisinage de T_g .

Le tableau 1 donne la comparaison des degrés de fragilité.

Matériau	T_g (K)	F
B_2O_3	526	0,41
glycérol	186	1,11
m-TCP	206	1,45
CKN	333	1,80

Tableau 1 : Comparaison des degrés de fragilité.

On peut remarquer que le pic Boson est difficilement observable dans le cas des liquides fragiles pour lesquels la composante vibrationnelle est importante, alors qu'il reste observable

même à haute température dans le cas des liquides forts. Actuellement l'origine du pic Boson reste controversée tout en lui accordant un caractère universel.

Enfin la zone 4 de la figure 7 représente la zone spectrale hautes fréquences. Cette zone permet d'obtenir des informations sur l'ordre à courte portée et sur les interactions intra moléculaires. La spectroscopie Raman est également une technique particulièrement bien adaptée à l'analyse des liaisons hydrogène. La figure 11 montre l'identification de différents types de vibrations relatifs aux élongations des liaisons C-H (entre 2800 et 3000 cm^{-1}) et aux élongations des liaisons O-H (entre 3200 et 3600 cm^{-1}).

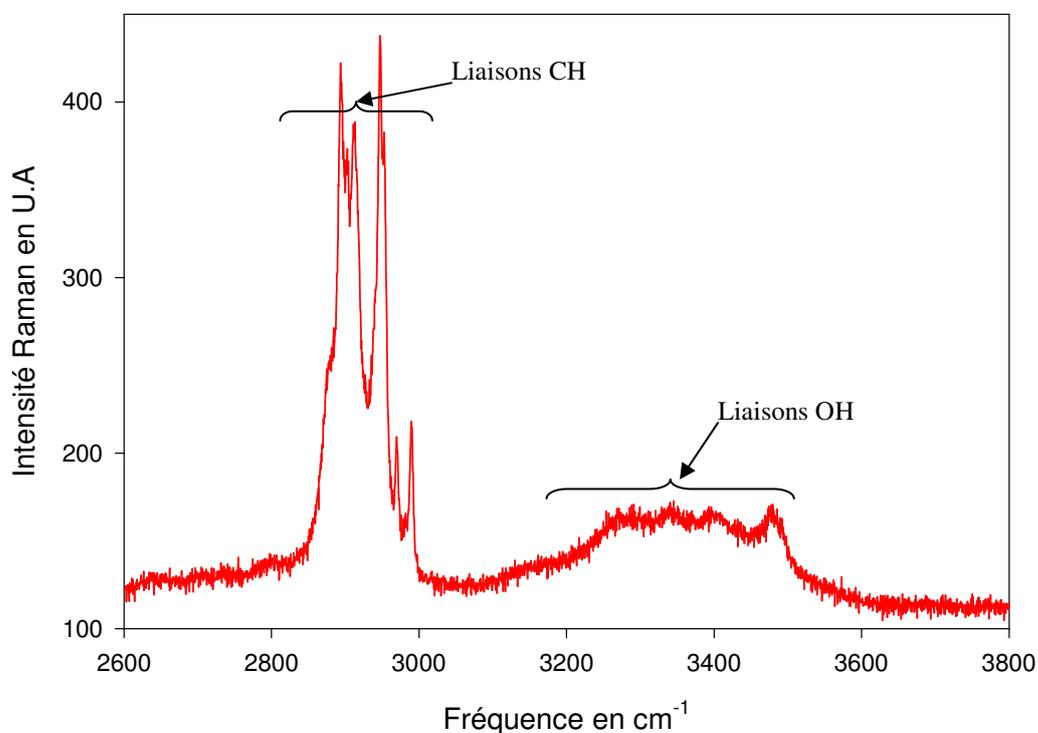


Figure 11: Spectre hautes fréquences du tréhalose dihydrate à température ambiante.

Dans la gamme des hautes fréquences, l'influence de la température est négligeable sur la forme du spectre de vibration, il n'est plus nécessaire d'effectuer la transformation de l'intensité Raman en susceptibilité par le facteur de température.

III) L'appareillage :

Malgré sa sensibilité et sa complémentarité avec la spectroscopie infrarouge la spectroscopie Raman ne connut pourtant pas un développement important durant les années 1930. Pendant les deux décennies suivantes la spectroscopie Raman fut délaissée au bénéfice de la spectroscopie infrarouge, cette dernière étant bien adaptée aux besoins d'analyse et beaucoup plus simple à mettre en œuvre. Dans les années 1960, l'utilisation des lasers comme source d'excitations monochromatiques intenses permit de simplifier la mise en œuvre d'expériences de spectroscopie Raman et ainsi de relancer son utilisation. A cette même période, les développements en optique, en électronique et en informatique ont permis de lever les dernières contraintes pour une large utilisation de la spectroscopie Raman. Ainsi la spectroscopie Raman a connu un large développement que l'on retrouve aujourd'hui. Un dispositif de spectroscopie Raman est composé principalement d'une source laser et d'un spectromètre.

III-1) Le Laser :

Deux catégories de laser sont communément utilisées. Les lasers dans le domaine visible et les lasers infrarouges. Le choix du type de lasers est surtout guidé par la nature des échantillons à étudier. En effet pour des milieux présentant un niveau de fluorescence important, les longueurs d'ondes importantes seront privilégiées. Inversement pour des milieux peu fluorescents les longueurs d'ondes faibles seront privilégiées. Pour des longueurs d'onde visibles les lasers les plus souvent rencontrés sont:

- Le laser à argon ionisé,
- Le laser krypton ionisé,
- Le laser hélium-néon.

Ces lasers à gaz présentent également l'avantage de présenter un grand nombre de longueurs d'ondes possibles. Pour les longueurs d'ondes infrarouges les lasers rencontrés sont :

- Des diodes laser,
- Le laser Néodyme-YAG doublé,
- Le laser Néodyme-YAG triplé.

En comparaison avec les lasers à gaz ces lasers solides offrent un nombre beaucoup plus réduit de raies d'excitation. Actuellement, la tendance dans le domaine du visible est d'utiliser des lasers de faible puissance grâce à la grande sensibilité des détecteurs CCD.(Charge Coupled Devices) typiquement de quelques milliwatts à quelques dizaines de milliwatts.

Le spectromètre utilisé est équipé d'un laser à mélange de gaz argon-krypton ionisé afin de disposer du choix plus important de longueurs d'ondes pour une gamme de 488 nm à 647,1 nm.

III-2) Le spectromètre :

La réalisation d'un spectromètre Raman s'articule autour de plusieurs éléments :

1. L'analyseur spectral,
2. Le détecteur,
3. Le dispositif d'acquisition.

Le spectromètre que nous utilisons est le modèle XY DILOR « 1800 ».



Figure 12: Le spectromètre XY DILOR

Le spectromètre est équipé de réseaux à 1800 traits par millimètre et une focale de 800 mm.

III-2-a) L'analyse spectrale

L'analyse du spectre est obtenue par dispersion de la lumière au moyen de monochromateurs à réseaux de diffraction dont la rotation permet d'obtenir le défilement du spectre à analyser devant la fente de sortie du monochromateur. Les spectromètres Raman peuvent être équipés de différents types de monochromateurs doubles ou triples.

La figure 13 illustre ces différents montages.

L'usage de monochromateurs en série permet d'augmenter la séparation spatiale entre la raie d'excitation et les raies de diffusion Raman. La longueur d'onde correspondant à l'excitatrice est ainsi éliminée spatialement de la partie du spectre collecté par le détecteur, afin d'observer l'intensité des raies Raman très inférieure à l'intensité de la raie excitatrice (de l'ordre de 10^{-12} fois inférieure). Les fentes jouent le rôle de filtre spatial. Historiquement l'utilisation de réseaux dans les monochromateurs à grand nombre de traits réalisés généralement par holographie a permis de réduire de façon très significative le taux de lumière parasite. Les monochromateurs que nous utilisons sont composés de réseaux à 1800 traits/mm permettant d'atteindre une répétabilité de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

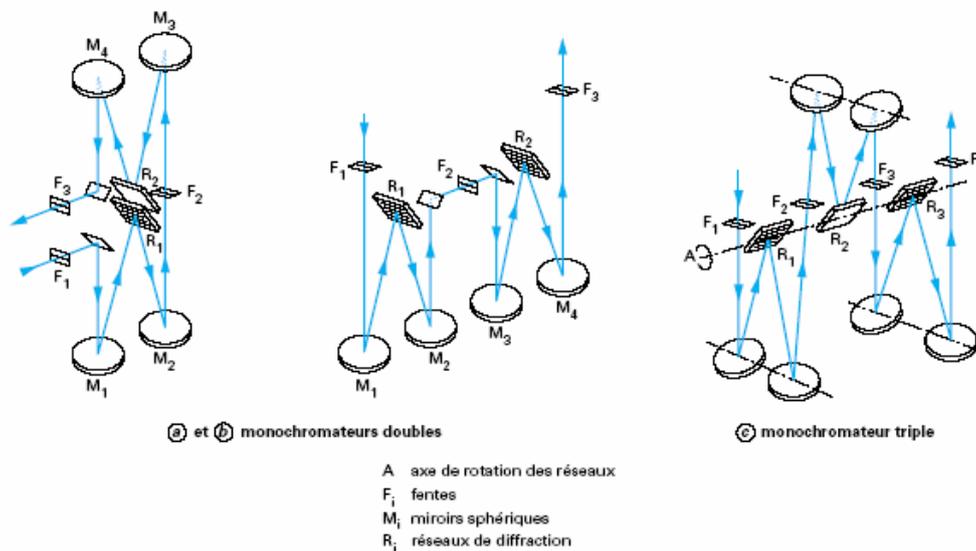


Figure 13: Différents types de monochromateur

Notre spectromètre est monté dans une configuration « triple » en configuration 2+1 avec une focale de 800 mm de manière à pouvoir analyser le domaine des basses fréquences jusqu'à 5 cm^{-1} .

III-2-b) Le détecteur :

Le détecteur CCD (Charge Coupled Transfert) ou Dispositif à Transfert de Charges est constitué d'une surface photosensible. L'élément de base de la surface photosensible est le silicium dopé afin de présenter des propriétés photoélectriques. Le taux de conversion entre les photons incidents et les électrons émis est appelé rendement quantique. Il peut atteindre 75 % pour les longueurs d'onde les plus favorables. Les détecteurs CCD sont refroidis à la température de l'azote liquide 80K. Le silicium présente à basse température un niveau de bruit électronique très faible soit un « Typical Dark Signal » de 1 électron par pixel et par heure à -133°C pour notre détecteur CCD.

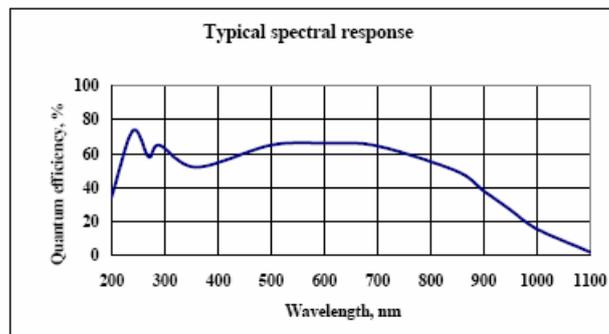


Figure 14: Graphe du rendement quantique pour la gamme du détecteur CCD utilisé dans le spectromètre.

D'autres détecteurs utilisant comme matériau photosensible le germanium ou InAsGa existent et permettent de détecter des longueurs d'onde plus spécifiquement dans le proche infrarouge.

III-2-c) L'acquisition :

L'acquisition des données est réalisée par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur. Dans notre cas l'acquisition et le traitement des données sont réalisés par le logiciel LABSPEC. En effet ce logiciel permet :

- La lecture du détecteur CCD,
- De déterminer la fenêtre spectrale de travail,
- De déplacer les réseaux,
- D'effectuer des captures d'images vidéo,

- Un traitement mathématique du spectre pour ajuster la ligne de base par exemple...

L'ensemble de ces opérations sont accessibles par des icônes présents sur « le tableau de bord ». Les différentes opérations s'effectuent dans des fenêtres différentes. Une illustration d'une fenêtre LABSPEC est présentée sur la figure 15.

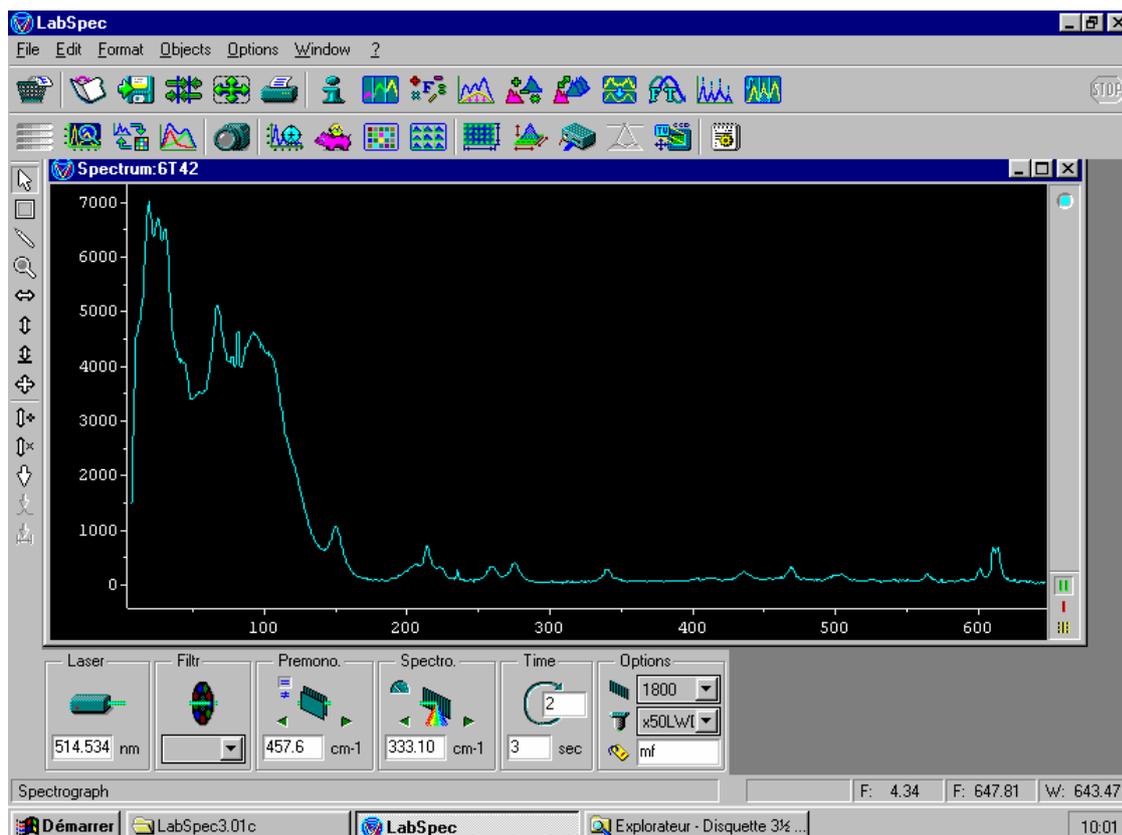


Figure 15: Fenêtre du logiciel LABSPEC (Spectre de TPP dans le domaine des basses fréquences).

L'assemblage de l'ensemble de ces éléments constitue le spectromètre Raman. Cependant il est possible d'utiliser le spectromètre dans différentes configurations.

IV) Les différentes configurations du spectromètre Raman :

Selon que la taille de l'échantillon est plus ou moins importante, on parlera d'installation de macroanalyse ou de microanalyse. Les deux dispositifs ont chacun leur spécificité propre.

IV-1) La configuration macro-analyse :

Pour les échantillons volumineux (jusqu'à quelques cm^3) le dispositif de focalisation est de faible ouverture numérique avec une distance focale de l'ordre de quelques centimètres. Cette configuration permet aussi bien des analyses structurales que dynamiques.

Historiquement, les premiers spectromètres Raman étaient configurés dans une disposition conventionnelle d'analyse d'échantillons de tailles importantes. Le laser d'excitation est focalisé sur l'échantillon par une lentille ce qui permet d'irradier un volume relativement important. Les échantillons peuvent être aussi bien sous forme liquide que solide ou gazeuse.

La figure 16 présente le schéma du spectromètre Raman en configuration macroanalyse.

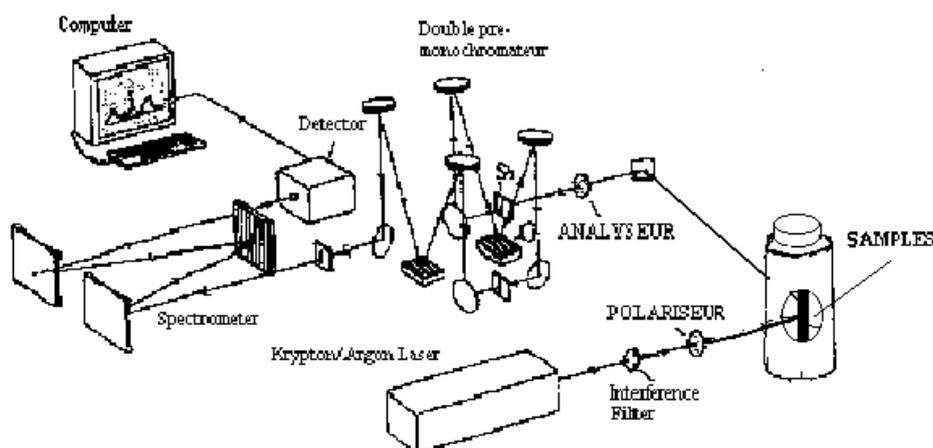


Figure 16: Schéma du spectromètre en macroanalyse.

IV-2) La configuration micro-analyse :

Un microscope optique est utilisé pour focaliser le faisceau laser d'excitation dans un volume de très petite dimension. (analyse possible jusqu'au μm^3)

Pour les petits échantillons, l'optique de focalisation est un microscope optique muni d'un objectif dont l'ouverture numérique peut être très importante. Par exemple pour un objectif X 50 l'ouverture numérique peut être de 0,90. La limitation de la surface d'analyse est fixée par les phénomènes de diffraction et donc par la longueur d'onde employée. Cette méthode d'analyse est particulièrement bien adaptée pour l'analyse de micro-échantillons et pour l'imagerie Raman. Le dispositif de focalisation permet l'analyse de domaines microscopiques à l'intérieur de matériaux transparents. Cette technique d'analyse peut aussi bien être menée

sous atmosphère libre ou contrôlée, mais également dans des conditions de températures et de pressions contrôlées.

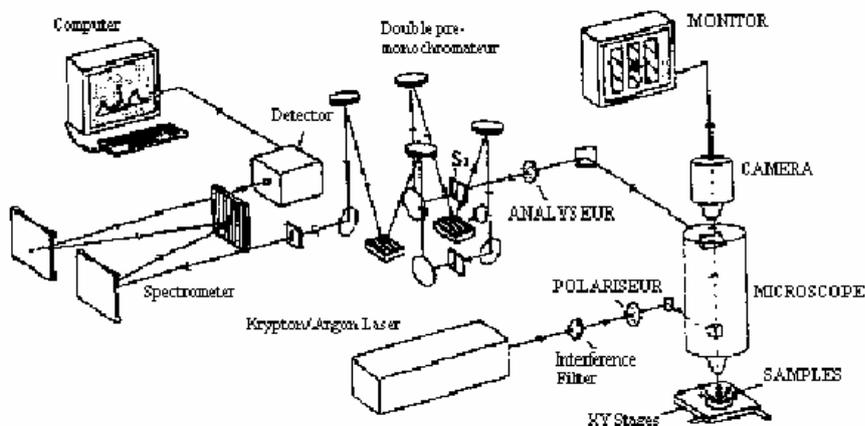


Figure 17 : Schéma du spectromètre en microanalyse

IV-3) La microscopie confocale :

L'analyse par spectroscopie Raman confocale a pour effet de permettre des micro-analyses de plans successifs dans l'échantillon. Ces analyses en profondeur sont possibles grâce au filtrage spatial par un diaphragme du faisceau optique provenant de l'échantillon. Ainsi le filtre spatial placé dans le plan image du microscope permet une discrimination en profondeur des images des différents plans. L'image du point de focalisation dans le plan du filtre spatial a un diamètre Φ alors que l'image des points devant et derrière le point de focalisation a un diamètre supérieur. Ces images seront éliminées par les bords du diaphragme. Le principe de la micro-analyse confocale est représenté sur la figure 18.

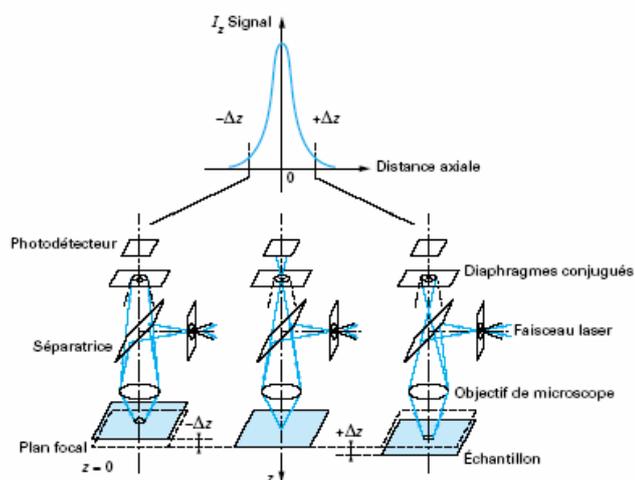


Figure 18: Principe de la micro-analyse Raman par microscopie confocale.

L'élimination de la lumière provenant des parties de l'échantillon situées en dessous et au dessus du plan de focalisation se traduit par une augmentation importante du contraste des spectres. Avec un montage de microscopie confocale, la résolution spatiale latérale est de l'ordre de $1,5\lambda$ et la résolution axiale est de l'ordre de 3 à 4λ .

Le spectromètre que nous utilisons au laboratoire est dédié à l'étude des évolutions structurales et dynamiques des matériaux au cours de leurs changements d'états aussi bien au niveau macroscopique qu'au niveau microscopique. Pour ce faire, un ensemble de matériels à été acquis au laboratoire afin de développer l'environnement échantillon autour du spectromètre.

V) L'environnement échantillon :

Cette partie est dédiée à présenter les spécifications de chaque matériel.

V-1) Le cryostat pour la sortie micro-analyse :

Pour les analyses sous la sortie micro du spectromètre Raman, nous avons retenu le cryostat MICROSTAT He de la société Oxford Instruments. Le choix de ce modèle de cryostat se justifie par les caractéristiques du dispositif.



Figure 19: Vue générale du cryostat MICROSTAT HE

Le Microstat He est spécialement conçu pour la microscopie et présente un faible encombrement : longueur 305 mm, largeur 110 mm, épaisseur 44 mm pour un poids de 1,8kg.

La gamme d'utilisation en températures est de 500 K à 2,2 K. La température limite d'utilisation dépend du choix du liquide de refroidissement. Le cryostat peut fonctionner avec de l'hélium liquide ou avec de l'azote liquide permettant une température limite de 80 K. Cependant ce type de cryostat ne permet pas de réaliser des trempes directes mais autorise une vitesse de descente élevée de l'ordre de 20 K par minute.

Le principe général de la régulation de température du cryostat est de placer l'échantillon sur une échangeur de chaleur. L'échantillon est introduit dans une chambre sous vide afin d'éviter les pertes thermiques. Le porte échantillon est fixé à un échangeur de chaleur sur lequel se trouve également les capteurs de température. La stabilité thermique est de $\pm 0,1\text{K}$. Cette stabilité thermique est une grandeur importante dans la mesure où nous montrons au chapitre VI que ce paramètre influe de manière drastique sur la nature de la phase glaciale obtenue dans le TPP.

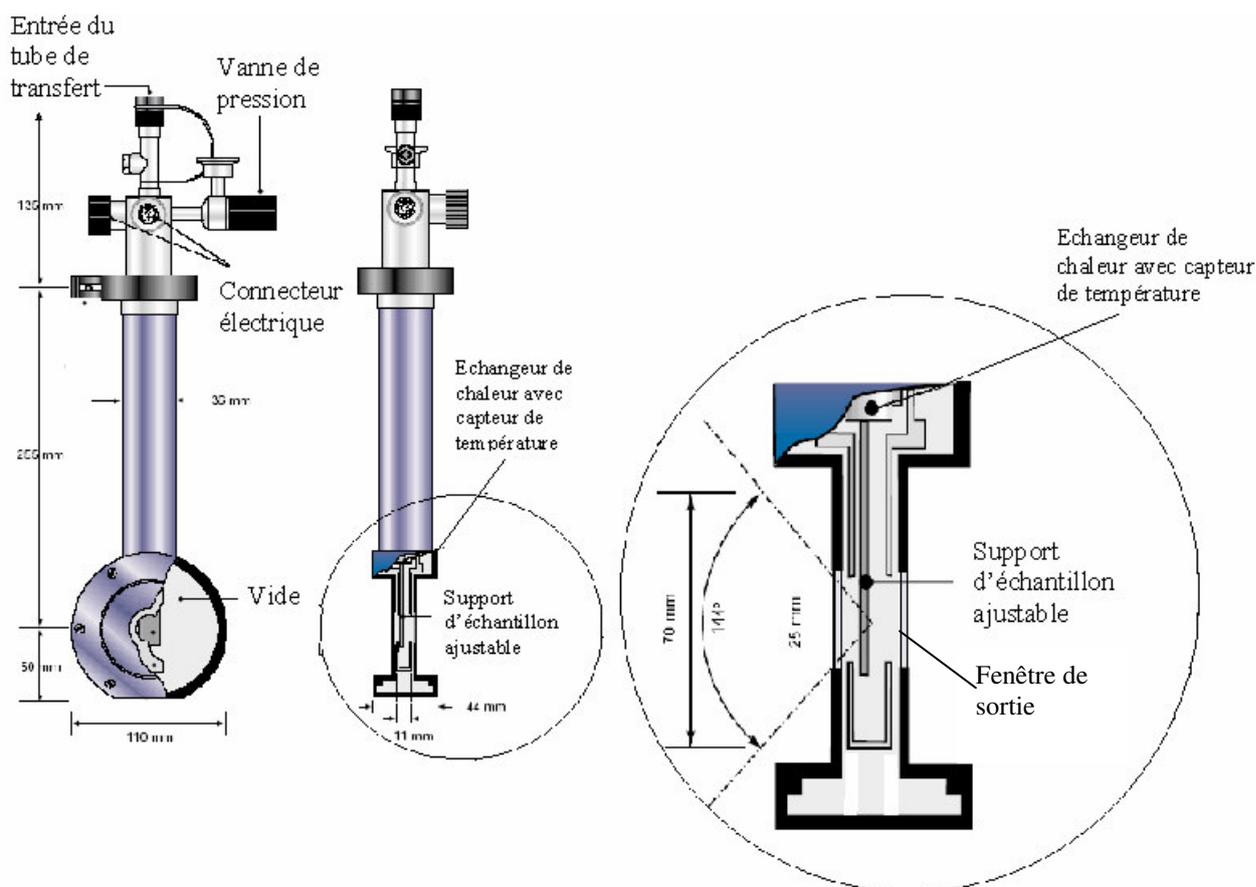


Figure 20: Schéma de principe

La figure 20 présente la configuration du microstat. Ce cryostat permet la mise en place d'échantillon d'une surface d'environ 300 mm².

Le microstat est disponible avec des fenêtres optiques différentes : Spectrosil, Saphir, Fluorine (CAF₂), ZnSe... Dans notre cas, les fenêtres optiques de sortie du cryostat sont en Suprasil B afin d'obtenir une transmission maximale dans la gamme des longueurs d'ondes utilisées (488 nm – 647,1 nm).

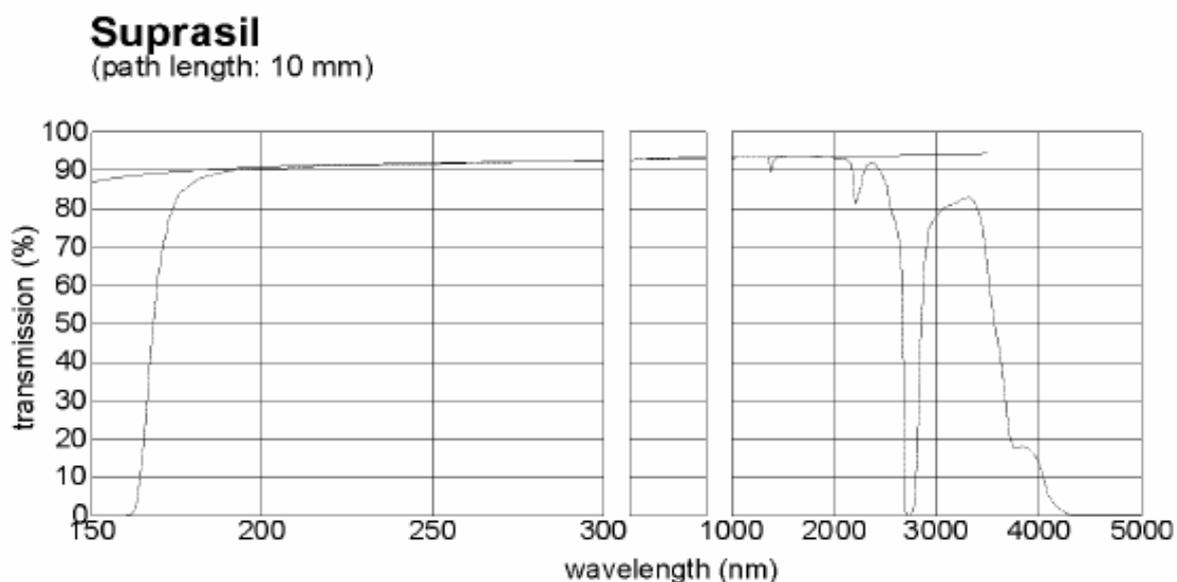


Figure 21: Spectre de transmission du Suprasil.

La régulation de température est assurée par une circulation d'azote liquide et un système de résistances chauffantes. Le débit d'azote liquide très faible, (inférieur à 0,6 litre par heure à 80 K) permet d'atteindre une incertitude sur la position de l'échantillon de l'ordre de 0,1 μm. Les vibrations et les contraintes thermiques se traduisent aussi par une dérive de la position. Pour une température constante la dérive de la position est de l'ordre de ± 1 μm par heure.

Le principe de la régulation de température est représenté sur la figure 22.

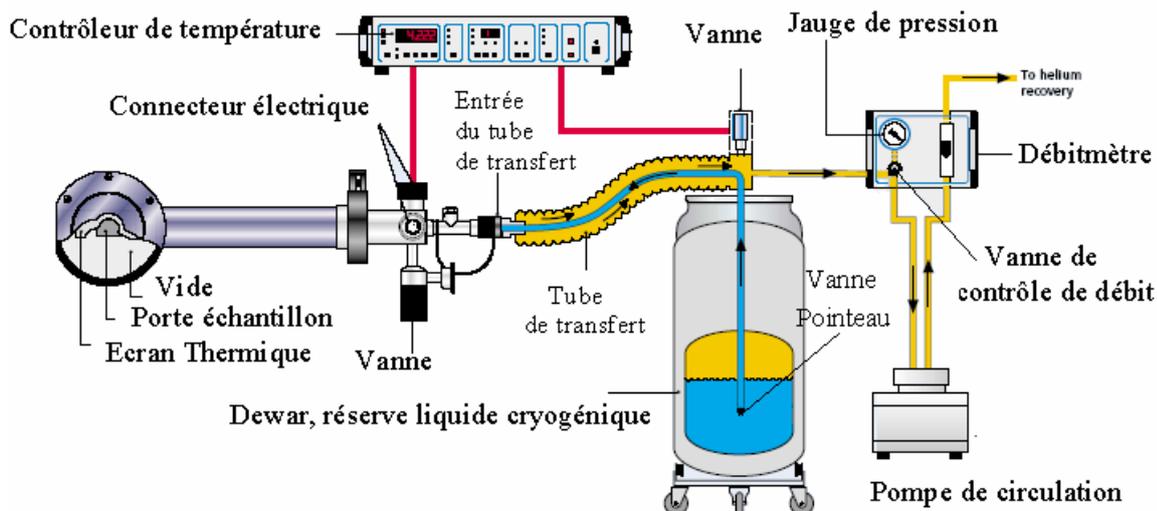


Figure 22: Schéma de principe du contrôle en température.

La circulation du liquide cryogénique, (azote liquide) est assurée par une pompe de circulation du réservoir de stockage jusqu'à l'échangeur de chaleur par un tube de transfert. La mise en température de l'échantillon est obtenue par conduction thermique du porte-échantillon.

V-2) Le cryostat pour la sortie macro-analyse :

Pour les analyses par la sortie macro du spectromètre Raman, nous avons retenu le cryostat OPTISTAT CF de la société Oxford Instrument. Le choix de ce modèle de cryostat se justifie par les caractéristiques du dispositif et l'utilisation commune du dispositif de circulation du liquide de refroidissement présenté à la figure 22.

L'OPTISTAT CF est spécialement conçu pour étudier les échantillons par des mesures optiques. La fenêtre optique intérieure d'un diamètre de 15 mm permet une large illumination de l'échantillon qui peut avoir un diamètre maximum de 20 mm. Son encombrement est d'une hauteur de 420 mm, un diamètre de 79 mm pour un poids de 3,7 kg. La gamme d'utilisation en températures est de 500 K à 2,2 K avec une stabilité de $\pm 0,1$ K. Une canne porte échantillon spécifique permet, pour des applications particulières, d'atteindre une température de 700 K.

Le cryostat peut fonctionner avec de l'hélium liquide ou avec de l'azote liquide permettant une température limite de 80 K. L'avantage de ce type de cryostat dans le cadre de l'étude des systèmes vitrifiables est de réaliser des trempes directes par introduction de l'échantillon dans

le cryostat préalablement réglé à la température désirée. En utilisation classique, ce modèle de cryostat permet une vitesse de descente de l'ordre de 10 K par minute.

La consommation d'azote en régime permanent est inférieure à 0,55 litre par heure à 80K et est de l'ordre de 1,5 litre par heure dans les descentes en températures rapides.

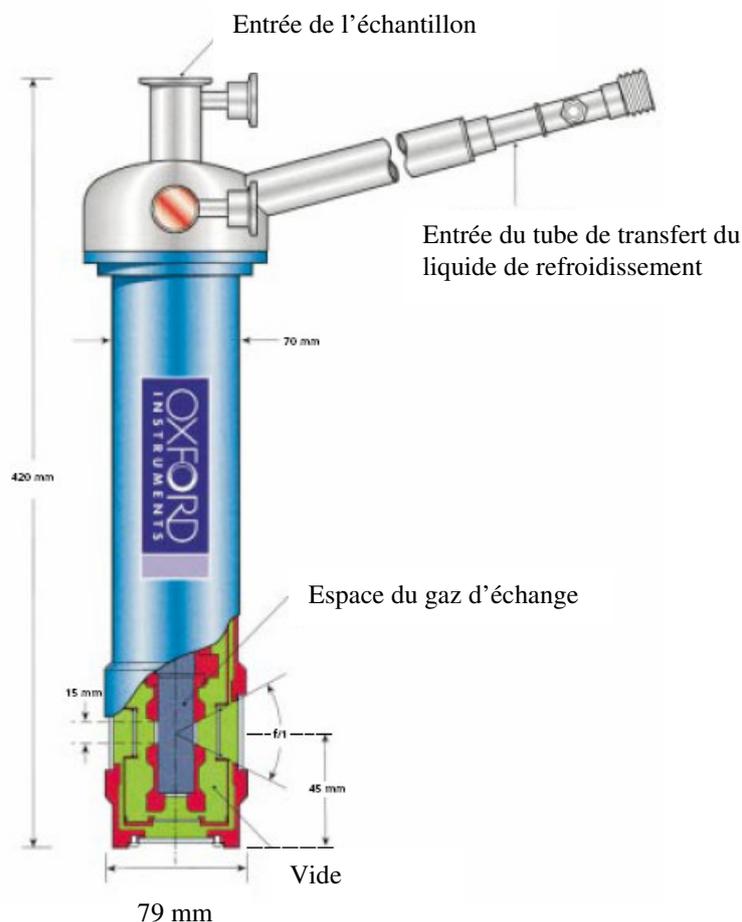


Figure 23: Vue générale du cryostat Optistat CF.

Les fenêtres optiques du cryostat peuvent également être adaptées à la longueur d'onde utilisée. Dans notre cas, les fenêtres optiques de sortie du cryostat sont en Suprasil B afin d'obtenir une transmission maximale dans la gamme des longueurs d'ondes utilisées (488 nm – 647,1 nm).

V-3) La platine de déshydratation et lyophilisation :

Pour ce type d'expérience, l'échantillon liquide ou solide doit pouvoir être placé dans un environnement contrôlé en température dans une gamme de -196°C à 122°C avec la

possibilité d'être mis sous vide afin de faciliter l'évacuation de l'eau. Cet ensemble est réalisé et commercialisé par la société Linkam Scientific Instruments.

Cette société est spécialisée dans la conception de platine de chauffage et de refroidissement pour des applications sous microscope. Le dispositif est composé d'une platine porte échantillon et d'un système de régulation de température interfaçable sur un micro ordinateur PC.

V-3a) La platine porte échantillon :

La platine est le modèle FDSC 196 (figure 24) dont la conception est prévue pour une utilisation sous microscope. Ce modèle permet de placer l'échantillon dans une gamme de températures de -196°C à 120°C avec une précision de $0,1^{\circ}\text{C}$. Le dispositif permet des vitesses de chauffe ou de refroidissement jusqu'à 30°C par minute. Cette platine permet également une utilisation sous vide jusqu'à un vide limite de 10^{-3} mbar.



Figure 24: La platine FDSC 196.

La mesure de température est réalisée à l'aide d'une thermistance platine $100\ \Omega$ avec une précision de $0,03^{\circ}\text{C}$ et un temps de réponse inférieur à $0,1\text{s}$. L'échantillon est placé sur l'échangeur de chaleur en argent dont la paroi mesure $0,17\text{mm}$. De plus pour permettre un meilleur échange de chaleur la surface de contact est polie. L'assemblage des principaux éléments thermiques de la platine est représenté sur la figure 25.

Les échantillons liquides peuvent être introduits dans la platine grâce à l'usage d'une cuve cylindrique à fond plat en quartz. La position de l'échantillon peut être ajustée suivant deux axes perpendiculaires dans un plan horizontal. Ces déplacements permettent de positionner la

zone d'échantillon au point de focalisation d'un microscope. Pour un usage du microscope en transmission, un passage de lumière est aménagé dans le centre de l'échangeur thermique

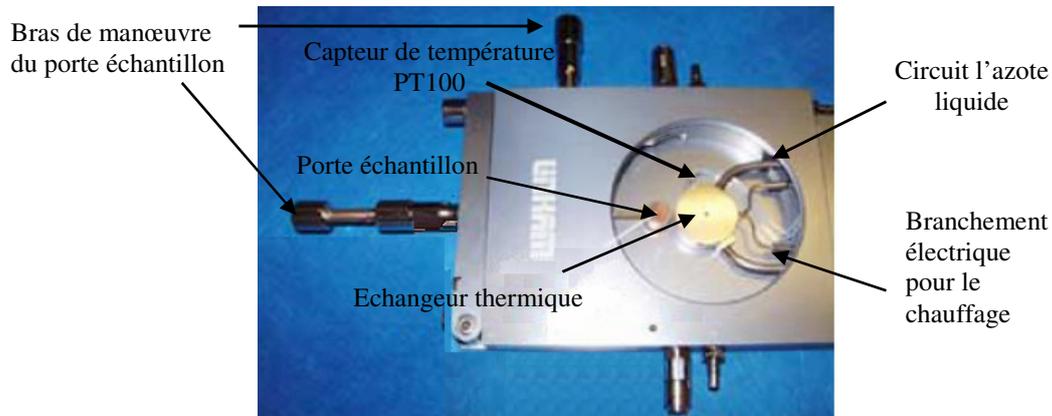


Figure 25: Les éléments thermiques de la platine.

D'autre part, pour un usage sous microscope il faut choisir un objectif de microscope dont la distance de travail permet une focalisation sur ou dans l'échantillon comme indiqué sur la figure 26.

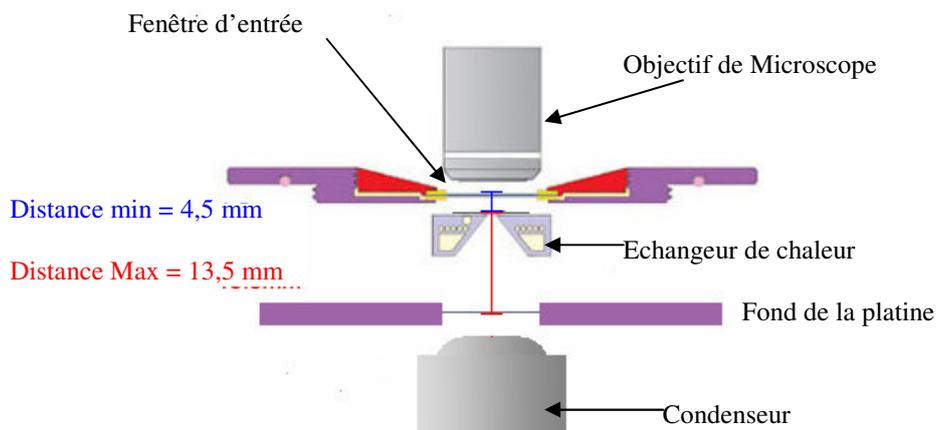


Figure 26: Amplitude de la distance de travail de l'objectif de microscope.

La régulation de température est réalisée par un dispositif à circulation d'azote et un contrôleur de température.

V-3b) La circulation d'azote :

La circulation d'azote dans l'échangeur de chaleur est obtenue à partir d'un dewar contenant de l'azote liquide, et d'une pompe de circulation.

Le système LNP94 permet d'atteindre des vitesses de refroidissement rapides de l'ordre de 30°C par minute. Il permet également d'assurer des vitesses de refroidissement lentes de l'ordre de 0,1°C par minute. La commande de la pompe peut être réalisée manuellement suivant 5 vitesses de pompage ou de façon automatique par le contrôleur de température.



Figure 27: Dispositif de circulation d'azote.

V-3c) Le contrôleur de température :

Le contrôleur de température est le modèle TMS 94 (figure 28). Il s'agit d'une centrale de régulation de température agissant sur le débit d'azote liquide dans l'échangeur de chaleur. La régulation précise de la température est assurée par un système de résistance chauffante placée dans l'échangeur thermique. La puissance électrique appliquée aux éléments chauffants est régulée à partir du générateur de tension continue intégré au contrôleur.



Figure 28: Le contrôleur de température TMS 94.

Le système de régulation permet d'obtenir la stabilité de régulation à un niveau fixe pendant plus de 6 jours consécutifs (9 999 min). Le contrôleur de température peut également être interfacé par le port série RS 232. La gestion du contrôleur est réalisée à l'aide du logiciel

Linksys 32-DV. Le système permet également de gérer les informations issues de la mesure de pression avec une jauge Pirani.

V-3d) Le logiciel Linksys 32-DV :

La société Linkam a développé son propre logiciel de pilotage du contrôleur de températures et de capture d'images compatible avec Windows 98 (et les versions plus récentes). Le logiciel permet de commander la température limite, la vitesse de chauffe ou de refroidissement ainsi que la durée du maintien à la température limite (figure 29). Ce logiciel rend possible la programmation de 100 rampes de températures successives. Pour les platines sous vide il permet également d'indiquer la pression dans l'unité désirée.

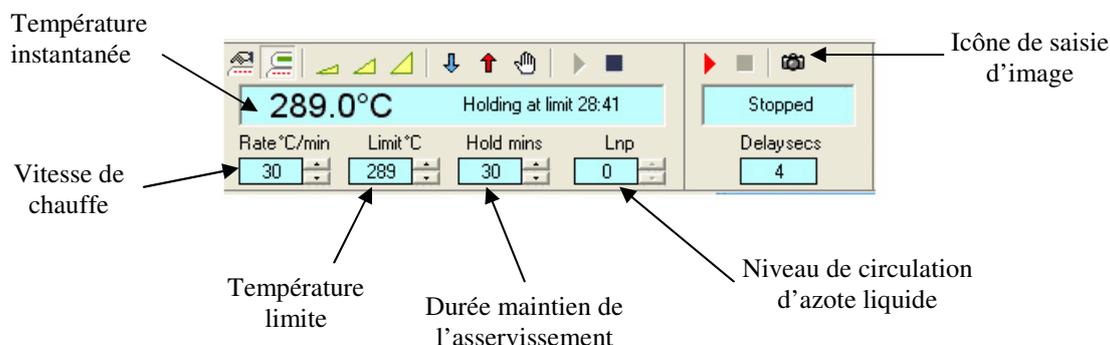


Figure 29: Panneau de commande du logiciel Linksys 32-DV.

Le logiciel permet également d'afficher la courbe des températures, avec une prise de mesure toutes les 0,3 secondes. Les données en températures sont classées dans un fichier .txt qui pourra être exploité par la suite. La prise d'informations en températures peut également être utilisée pour synchroniser la saisie d'images. Les images optiques sont acquises par l'intermédiaire d'une carte vidéo que le logiciel pilote et d'une caméra vidéo analogique sous le standard PAL ou NTSC. Les images enregistrées ont une dimension de 1280x1024 pixels. Le logiciel réalise une acquisition de 20 images par seconde. Les images peuvent être sauvegardées sous le format JPEG, TIFF, PSD...ou sous forme de films sous le format AVI. Les images pourront être analysées à partir des actions proposées dans la barre d'outils (figure 30) de traitement d'images.



Figure 30: Barre d'outil de traitement d'images.

On y retrouve toutes les fonctions usuelles telles que : Enregistrer, Envoyer à une imprimante, Copier, Ligne de Couleur, Texte de Couleur, Sélection d'outils, Ajuster la barre d'échelle, Mesurer la Longueur, Mesurer un Rectangle, Mesurer l'Ellipse, Mesurer une Zone Irrégulière, Mesurer l'Angle, Annotations, Table des Mesures.

⁽⁶¹⁾ A.P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, D. Quitmann, Phys. Rev. Lett., vol. 71, N° 13, 1993.

⁽⁶²⁾ Y. Guinet, A. Amazzal, H. Hedoux, M. Foulon, D. Prevost, Journal of Non-cristalline Solids. Vol. 325, pp 213-223, 2003.

Chapitre VI :

Expérimentations et développement instrumental.

Chapitre VI : Expérimentations et développement instrumental.

I) Introduction :

Ce chapitre a pour objet de présenter les diverses évolutions de l'environnement échantillon du spectromètre Raman du laboratoire. Les aménagements réalisés consistent à adapter les dispositifs commerciaux sur le spectromètre en tenant compte des spécificités d'utilisation.

Ce travail de développement d'instruments s'inscrit dans le cadre d'études de l'état amorphe obtenu par des différentes voies thermiques et non thermiques, ainsi que de sa maîtrise.

Le premier objectif était l'asservissement d'un cryostat Oxford Microstat (1,5K-500K) sur la platine micro Raman destiné à l'étude des transformations de phase sous l'effet de la température mais aussi pour réaliser de l'imagerie Raman. La mise au point de ce dispositif a été réalisée à partir de l'analyse du triphenylphosphite (TPP) qui est susceptible de présenter un phénomène original de polyamorphisme. Les images Raman réalisées à basse température ont eu pour objet de compléter les études entreprises au laboratoire⁽⁵⁴⁾ de la phase « glaciale » de ce composé pour laquelle des interprétations controversées existent dans la littérature scientifique.

Le deuxième objectif était le développement de la partie environnement échantillon du micro-spectromètre Raman pour réaliser des études des transformations sous pression, mais aussi par déshydratation et lyophilisation tout en permettant un suivi temporel des processus de transformation. La mise au point des processus de déshydratation et de lyophilisation a été effectuée à partir du tréhalose et suivie par micro-Raman. Pour chacune des méthodes de transformation, il a fallu établir des protocoles d'études reproductibles.

Enfin le troisième objectif était de concevoir un montage qui permette l'adaptation d'un cryostat [1,5K-500K] sur la sortie Macro-Raman du spectromètre. Le cryostat utilisé permet de réaliser des trempes rapides d'échantillons à basses températures (jusque 80K pour l'azote liquide), avec la possibilité de réaliser des études de cinétique de transformation très longues (plusieurs jours) également à basses températures. Les échantillons pouvant être de différentes natures, sous forme liquide, sous forme de poudre ou de monocristaux et pouvant avoir soit des petits volumes (2 à 3 mm³) ou de volumes moyens (1 à 2 cm³). Cette dernière réalisation est illustrée par des études sur le cyanoadamantane (C₁₀H₁₅CN).

II) Instrumentation de la sortie de micro-analyse Raman pour la cartographie:

II-1) Principe de l'imagerie spectrale :

A partir du montage de microanalyse Raman, une technique d'imagerie spectrale s'est développée. Dans le cas d'un échantillon hétérogène par exemple, le spectromètre ne fournit plus uniquement une microanalyse locale de l'échantillon mais aussi une cartographie à deux ou même à trois dimensions des espèces chimiques constituant l'échantillon. Ainsi en comparant l'image optique avec les analyses Raman, il est possible d'identifier et d'obtenir les répartitions des espèces chimiques dans un échantillon (figure 1).

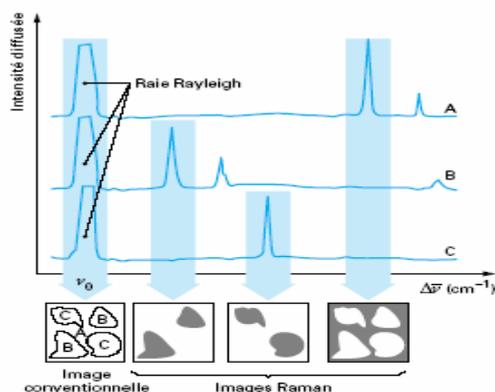


Figure 1: Principe de l'imagerie spectrale

L'imagerie spectrale s'est développée autour de l'utilisation du microscope optique comme moyen de focaliser le faisceau laser sonde sur des très petits volumes, (jusqu'au μm^3) afin d'en obtenir le spectre Raman. Très vite, l'utilisation d'une platine de translation a permis de déplacer l'échantillon devant le faisceau laser avec une précision micrométrique afin de réaliser une cartographie par microspectroscopie Raman.

L'imagerie par microspectroscopie confocale Raman SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) est une méthodologie en plein essor. Tout en étant non destructive, elle est aussi très sensible (pour certaines molécules, il est possible d'obtenir un spectre Raman SERS in situ pour des concentrations de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-12} M). Les informations spectrales obtenues en Raman SERS permettent par exemple l'étude directe pharmacologiques des interactions moléculaires médicaments-cibles. Elle permet d'identifier des groupements atomiques (ex.: OH) de façon très localisée⁽⁶³⁾.

La résolution spatiale de cette technique d'analyse est directement liée à la dimension du point de focalisation du laser sonde. En utilisant un système de microscopie confocale, la précision latérale dépend de la dimension de la tache de focalisation. Au minimum la tache de focalisation aura une dimension de l'ordre de $1,5\lambda$. L'exploration de la surface pourra se faire pour des défauts de surface d'une hauteur de l'ordre 3 à 4λ sans que le diamètre de focalisation ne soit affecté. La figure 2 illustre l'influence de l'état de surface sur l'intensité et la dimension du faisceau laser sonde. L'agrandissement de l'image de la focalisation montre clairement la forme de la tache de focalisation (spot laser) et représente la zone utile du faisceau laser focalisé (zone noire). Cependant il faut noter que ces ordres de grandeurs sont des précisions limites imposées par le système de microscopie confocale. Il faudra que le système de positionnement de l'échantillon soit de précision supérieure ou du même ordre. Cependant la résolution est directement liée à l'état de surface de l'échantillon.

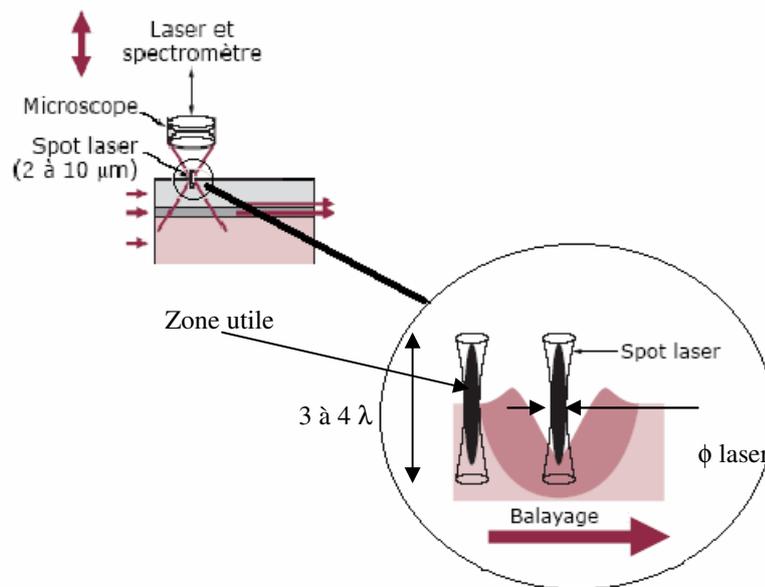


Figure 2: Importance du paramètre focalisation et état de surface.

Ainsi la résolution usuelle est l'ordre de 2 à 3 μm . Si l'objet à analyser peut subir une préparation, comme par exemple un polissage de la surface, la résolution peut être améliorée d'un facteur 5.

II-2) L'environnement thermique de l'échantillon :

Compte tenu de l'activité du laboratoire dans le domaine des liquides moléculaires vitrifiables il s'est avéré nécessaire, pour les expériences d'imagerie Raman contrôlées en température et effectuées à l'aide du cryostat « Microstat Oxford Instruments », de réaliser un porte échantillon adapté aux liquides.

II-2a) Le porte échantillon « liquide » :

Le cahier des charges du porte échantillon est principalement d'assurer l'étanchéité au vide d'un conteneur liquide pour une gamme de température de 80 K à 500 K tout en permettant l'exposition de l'échantillon au faisceau laser sonde. La fenêtre optique doit également permettre la détection de l'intensité de diffusion Raman de l'échantillon.

Les joints d'étanchéité usuels (Tableau 1) ne permettent pas de couvrir notre gamme d'utilisation.

Matière	Gamme d'utilisation en Température
Polymère	263 K à 373 K
Nitrile	263 K à 473 K
Fluoroélastomère	263 K à 373 K

Tableau 1: Gamme d'utilisation en températures pour différents composés.

Ainsi pour atteindre cette gamme de températures seuls des joints métalliques semblent convenir. Cependant un joint métallique classique nécessite un écrasement important. Pour répondre à des contraintes similaires le C.E.A en collaboration avec la société CEFILAC a développé une gamme de joint HELICOFLEX⁽⁶⁴⁾, présentant des caractéristiques semblables aux joints métalliques plats pour des efforts de serrage du même ordre de grandeur que les joints élastomères. La conception de ce nouveau joint s'appuie sur une structure annulaire de section ouverte comme un C constitué d'une âme métallique élastique gainée d'un revêtement étanche sur lequel sont usinés des couteaux saillants.

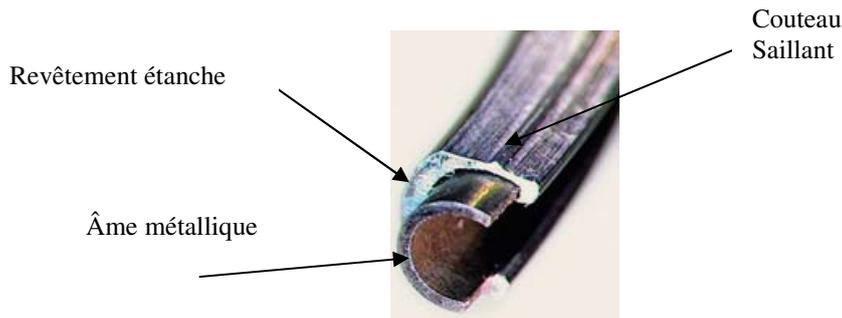


Figure 3: Principe du joint Hélicoflex.

La diminution des efforts de serrage autorise une réduction d'effort mécanique, dans notre cas cela se traduit par un assemblage direct du joint sur la fenêtre optique. De plus la structure métallique du revêtement étanche permet d'atteindre des propriétés de résistance à la corrosion en plus des propriétés thermiques.

La gamme d'utilisation en températures est 80 K à 750 K pour un joint à revêtement aluminium. Pour un diamètre de tore de 2,7 mm pour atteindre un débit de fuite d'hélium de 10^{-10} atm cm³ s⁻¹, l'écrasement du joint doit être de 0.6 mm.

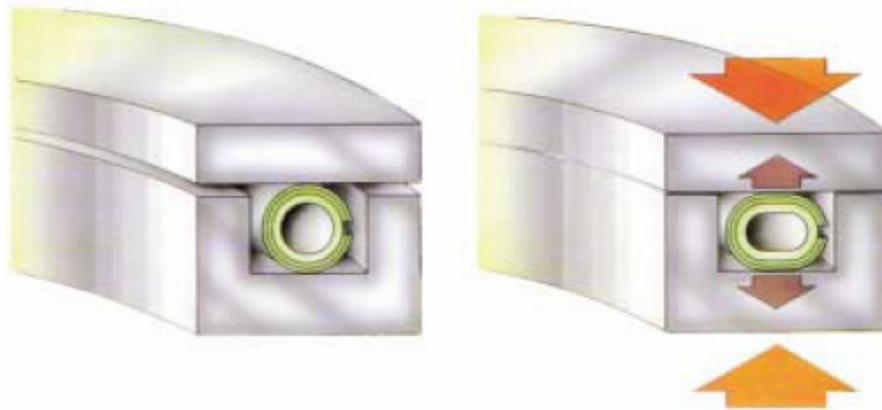


Figure 4: Détail du montage des joints Hélicoflex.

Comme pour le cryostat, la fenêtre optique de la cellule porte échantillon est en Suprasil. Son diamètre est de 20 mm pour une épaisseur de 2 mm afin de supporter les contraintes de serrage mécanique lors de l'assemblage du couvercle du porte échantillon. Pour des raisons thermique et de résistance mécanique, le porte échantillon est réalisé en Laiton. La composition du laiton que nous utilisons est 70% de cuivre et 30% de Zinc (Cu70Zn30). Ce

matériau est choisi pour le bon compromis entre sa conductivité thermique ($130 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et sa résistance mécanique. A titre de comparaison le cuivre présente une meilleure conductivité thermique ($401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), mais les efforts exercés sur les filets des taraudages permettant l'assemblage du couvercle lors de la fermeture du réservoir présentent un risque important d'arrachement .

Pour des raisons d'encombrement, et d'espace limité dans le cryostat, la cellule porte échantillon présente un volume de liquide limité d'environ $0,5 \text{ cm}^3$. La hauteur utile de liquide dans la cellule correspond à l'épaisseur du joint hélicoflex.

Le schéma de la cellule et sa photographie sont représentés sur la figure 5.

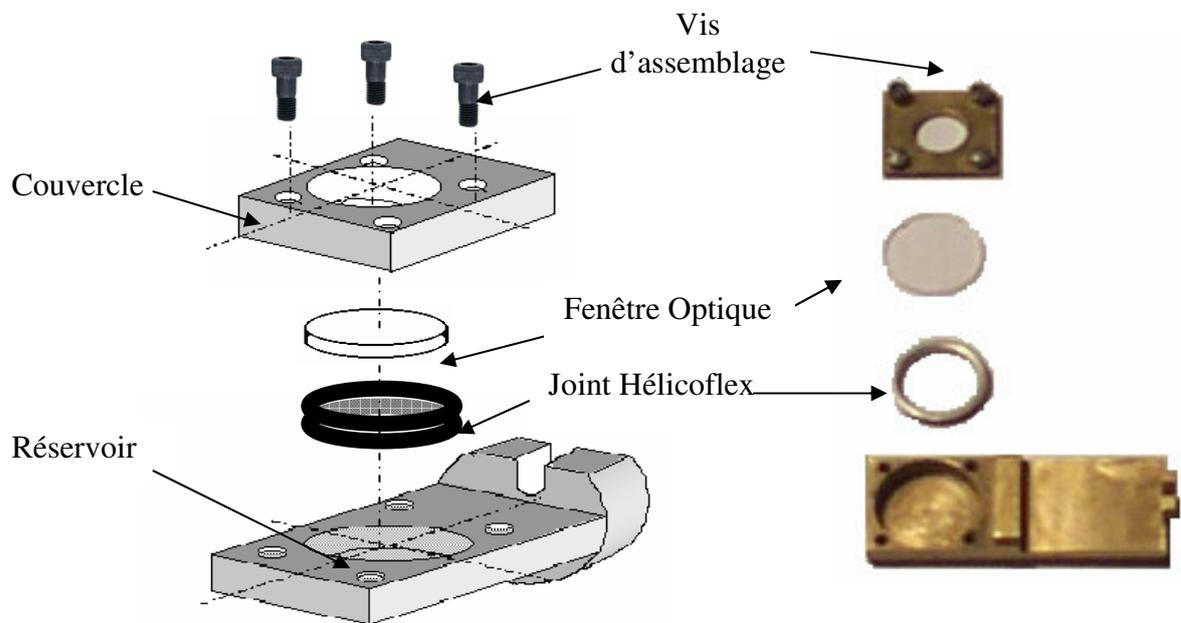


Figure 5: Schéma et photographie de la cellule liquide.

La cellule porte échantillon est remplie du liquide à étudier, puis pour vérifier que le montage du joint est étanche le dispositif est placé préalablement dans une enceinte annexe couplée à un banc de pompage. En cas de fuites, il apparaît de petites bulles dans le réservoir, ce qui permet ainsi de rectifier le serrage des joints.

La cartographie sera réalisée point par point, le déplacement du cryostat et de l'échantillon sera réalisé par une platine de translation.

II-2b) La platine de translation :

La platine de translation est le modèle Scan 150x150 de la société Marzhauser Wetzlar. Il s'agit d'une platine à deux translations orthogonales. Ce modèle de platine de translation est spécialement conçu pour être utilisé dans les techniques de cartographies.

Le mouvement de translation est assuré par un moteur pas à pas pour chaque axe. Les caractéristiques techniques du dispositif sont :

- Précision absolue $\pm 3 \mu\text{m}$,
- Résolution 1,5 nm,
- Précision de repositionnement $< 1 \mu\text{m}$.

La platine est pilotée par l'intermédiaire d'un boîtier d'alimentation des moteurs pas à pas. La commande de déplacement est obtenue de façon manuelle par un « joystick » pour les réglages initiaux, ou automatiquement par logiciel. L'usage de ce type de matériel pour réaliser de la cartographie Raman est d'autant plus simple que la commande de la platine de translation peut être pilotée par le même logiciel (Labspec) que celui servant à l'enregistrement des spectres Raman .

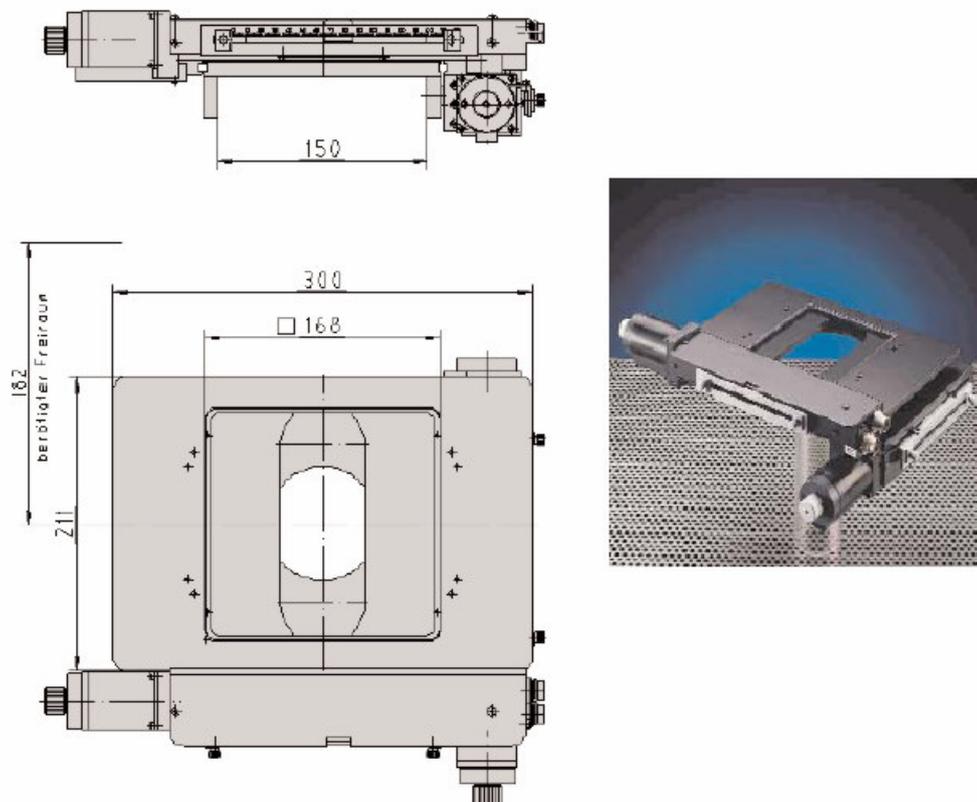


Figure 6: La platine de translation.

II-3) Imagerie Raman :

La spectrométrie Raman offre un accès aux vibrations fondamentales des molécules à partir de rayonnements visibles.

La cartographie spectrale Raman réalisée à une échelle microscopique permet de déterminer les hétérogénéités⁽⁶⁵⁾ dans les matériaux mais aussi la dureté ou les contraintes dans les matériaux⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾.

L'originalité de la méthode de cartographie que nous avons mise au point réside dans :

- L'utilisation du spectre basses fréquences comme identificateur de la phase,
- L'analyse d'un mélange de phases dans un composé unique,
- L'application de cette technique au domaine des basses températures.

II-3a) Description de l'expérience

Les expériences de cartographie Raman contrôlées en températures sont réalisées à partir du matériel développé et décrit au paragraphe III-2) du chapitre V. La résolution spatiale du spectromètre Dilor XY en géométrie confocale est limitée à la résolution du microscope, voisine de la longueur d'onde. D'autre part la résolution spatiale est fixée par le pas de déplacement de la platine de translation mais surtout par la surface analysée compte tenu de l'ouverture du trou confocal. Le système confocal permet de focaliser en profondeur la zone d'analyse ce qui permet de rajouter une troisième dimension à la cartographie spectrale. La gamme de températures d'utilisation pour les échantillons est de 2,2K à 500K pour un refroidissement à l'hélium liquide et de 80K à 500K pour une utilisation avec l'azote liquide. Les expériences sont réalisées à l'aide du dispositif de la figure 7.

Les conditions expérimentales choisies pour l'enregistrement des spectres Raman sont :

- Une longueur d'onde de 514,5 nm,
- Une puissance laser de 100 mW,
- L'objectif (Olympus LMPlan) du microscope est une longue frontale X50 avec une ouverture numérique de 0,5
- Le volume analysé compte tenu de l'ouverture du trou confocal est $\approx 20 \mu\text{m}^3$.

Les spectres Raman sont enregistrés dans la gamme des basses fréquences [0 à 600 cm^{-1}] où la distinction entre le spectre de la phase liquide et de la phase cristalline de l'échantillon

étudié (TPP) est aisée. La durée de l'enregistrement d'un spectre Raman basse fréquence dans le cas étudié (TPP) est de 30 secondes.

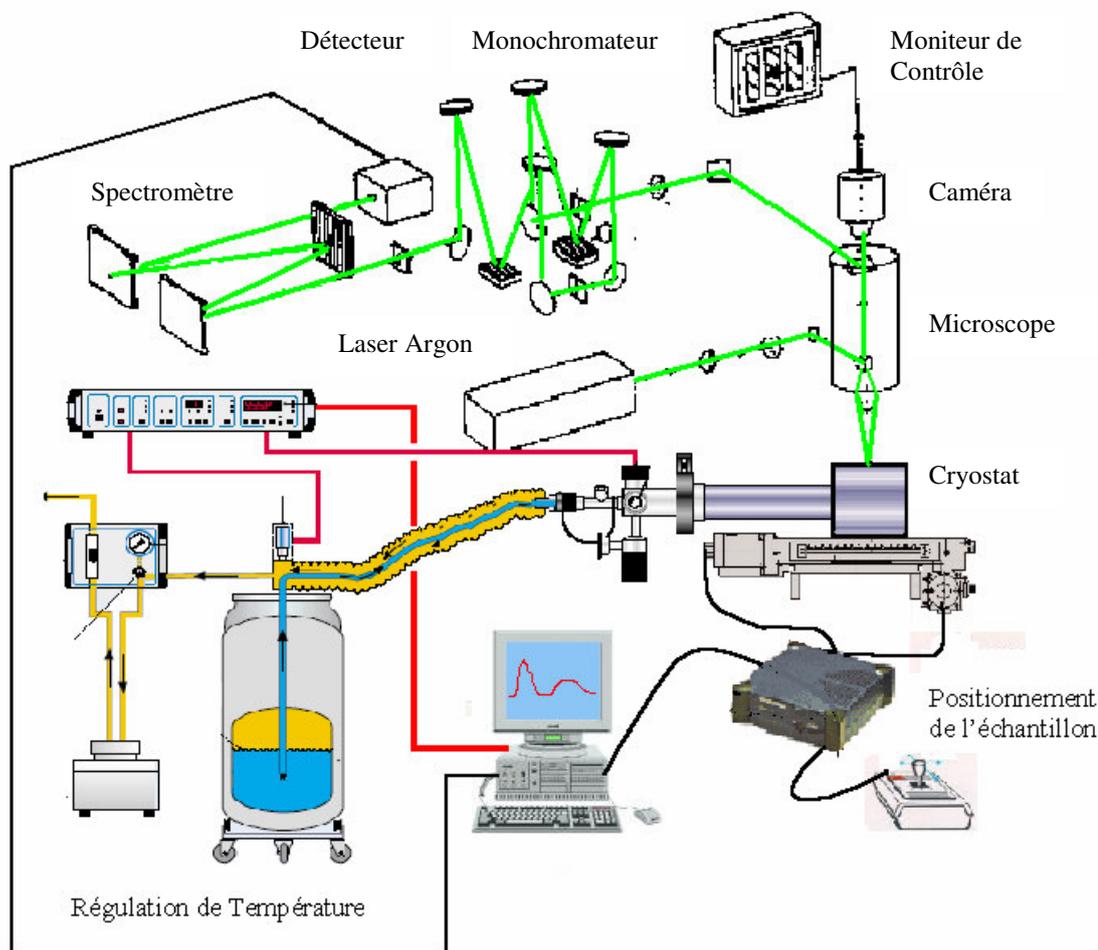


Figure 7: Schéma de l'expérience de cartographie spectrale contrôlée en température.

La pas de déplacement de la platine porte échantillon est de $5\mu\text{m}$, les dimensions de la zone étudiée sont de l'ordre de $60\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$.

II-4) Rappels sur le Triphénylphosphite :

Afin de situer notre étude par imagerie Raman, nous rappellerons tout d'abord quelques résultats expérimentaux obtenus au laboratoire sur ce composé.

La conformation de la molécule de TPP est représentée sur la figure 8. A la température ambiante (autour de 20°C) TPP est dans l'état liquide, la température de fusion est de 293 K .

La formule brute de TPP est $P(C_6H_5O)_3$.

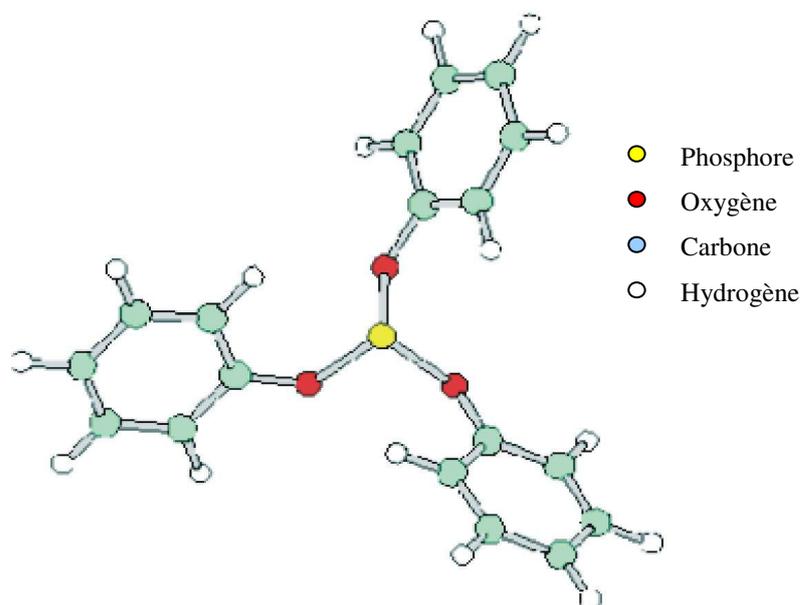


Figure 8: Représentation de la molécule de TPP.

La cristallisation est facilement évitée lors d'un refroidissement lent et TPP présente une température de transition vitreuse $T_g = 201.8 \text{ K}^{(68)(69)}$. Le TPP cristallise généralement au dessus de $T_c = 235 \text{ K}$. La structure de la phase cristalline a été résolue à partir de données sur poudre obtenues sous rayonnement synchrotron⁽⁷⁰⁾. Le groupe spatial est R_3 . La maille primitive a un volume $V = 7075.7 \text{ \AA}^3$ et contient $Z = 18$ molécules pour des paramètres de maille $a = b = 37.766 \text{ \AA}$ et $c = 5.7286 \text{ \AA}$ et présente une forme en plaquette très fortement prononcée.

II-4a) Influence de la température de transformation isotherme:

L'état glacial a été préparé, à partir du protocole expérimental décrit à la figure 9) par transformations isothermes à une température T_a comprise entre 210K et 235K.

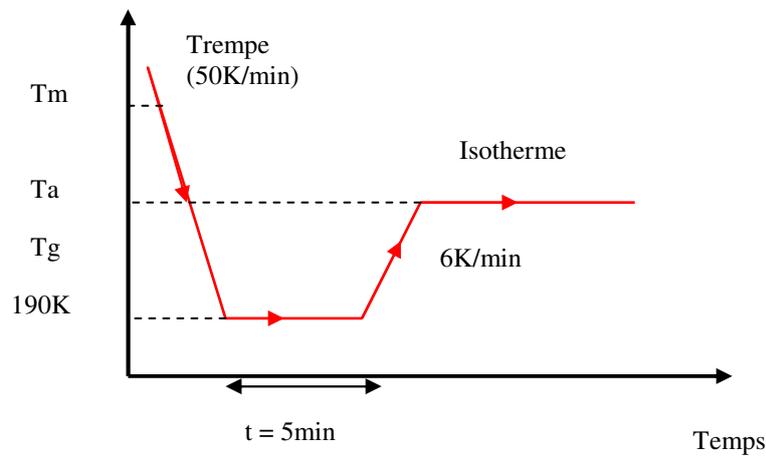


Figure 9: Cycle thermique de transformation de TPP.

L'état glacial ainsi formé a été systématiquement analysé pour des températures incrémentées par pas de deux degrés. L'intensité Raman basses fréquences est transformée en susceptibilité et est reportée sur la figure 10 pour plusieurs températures.

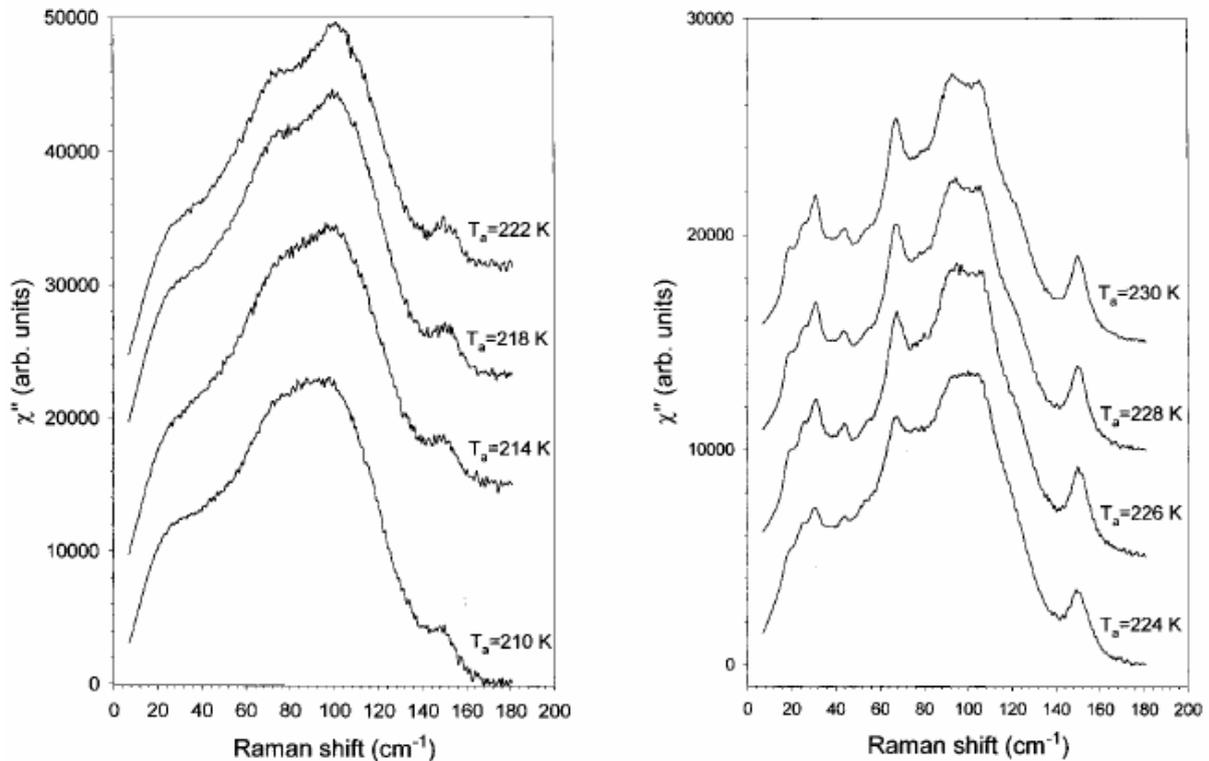


Figure 10: Spectres basses fréquences de l'état glacial obtenus pour différentes températures d'isothermes

Cette figure montre que lorsque la température d'isotherme est augmentée, l'état glacial formé est plus structuré. En admettant que l'état glacial est un état partiellement cristallisé le taux de cristallisation a été déterminé.

Le taux de cristallinité a été déterminé par les différentes transformations isothermes, à partir des spectres « différences » entre le spectre de l'état liquide sous refroidi ($t=0$) et le spectre de l'état glacial (t_{fin}).

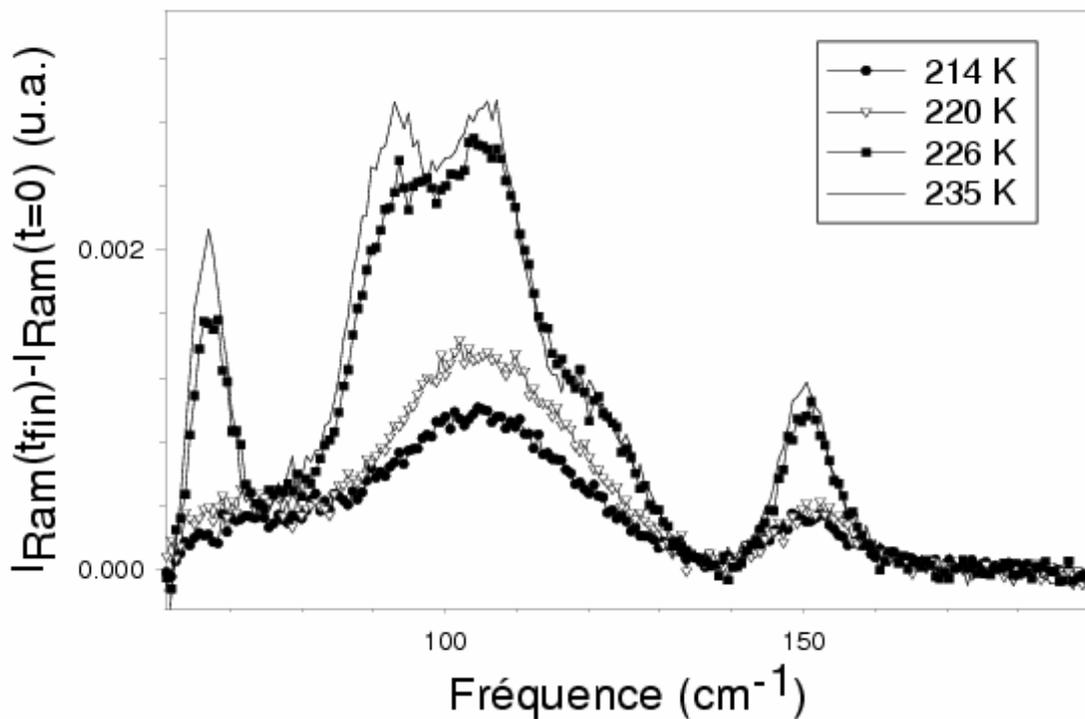


Figure 11: Comparaison de la différence d'intensité Raman normalisée pour différentes températures de vieillissement T_a . La température $T= 235K$ représente la cristallisation complète.

Cette différence permet d'extraire les signatures Raman de l'état cristallin. Le rapport de l'intensité intégrée des ces signatures ($I_{nor}(T_a)$) sur l'intensité du spectre de l'état cristallin ($I_{nor}(T_a=235K)$) donne le taux de cristallinité ρ_c (relation 6-1 est reporté au tableau 2) de l'état glacial formé à différentes températures.

$$\rho_c = \frac{I_{nor}(T_a)}{I_{nor}(T = 235K)} \quad (6-1)$$

Température de glaciation (Ta)	Taux de cristallinité (ρ_c)
214K	43,6%
218K	50,2%
220K	53,7%
222K	63,9%
224K	74,1%
226K	96,8%

Tableau 2: Taux de cristallinité pour différentes températures Ta.

II-5) La cartographie Raman de TPP :

Le protocole du traitement thermique de TPP est celui décrit à la figure 9. Les images sont enregistrées une fois la cinétique de transformation terminée.

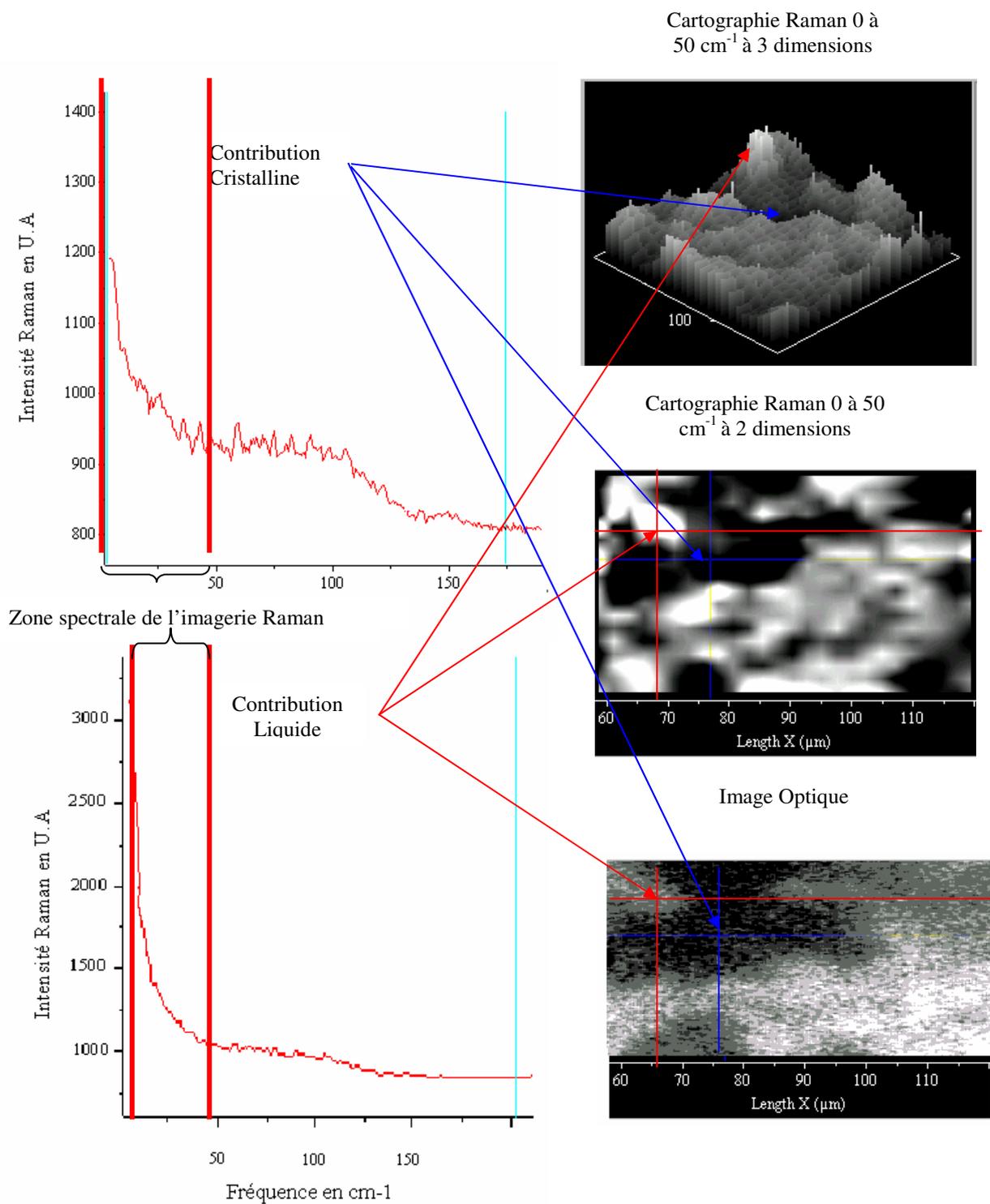


Figure 12: Comparaison de l'image Raman et de l'images optique à 216K.

Les figures 12 et 13 présentent la comparaison des différentes images (optique et Raman) et les spectres Raman obtenus pour différentes positions de l'échantillon pour des températures $T_a = 216\text{K}$ et $T_a = 226\text{K}$.

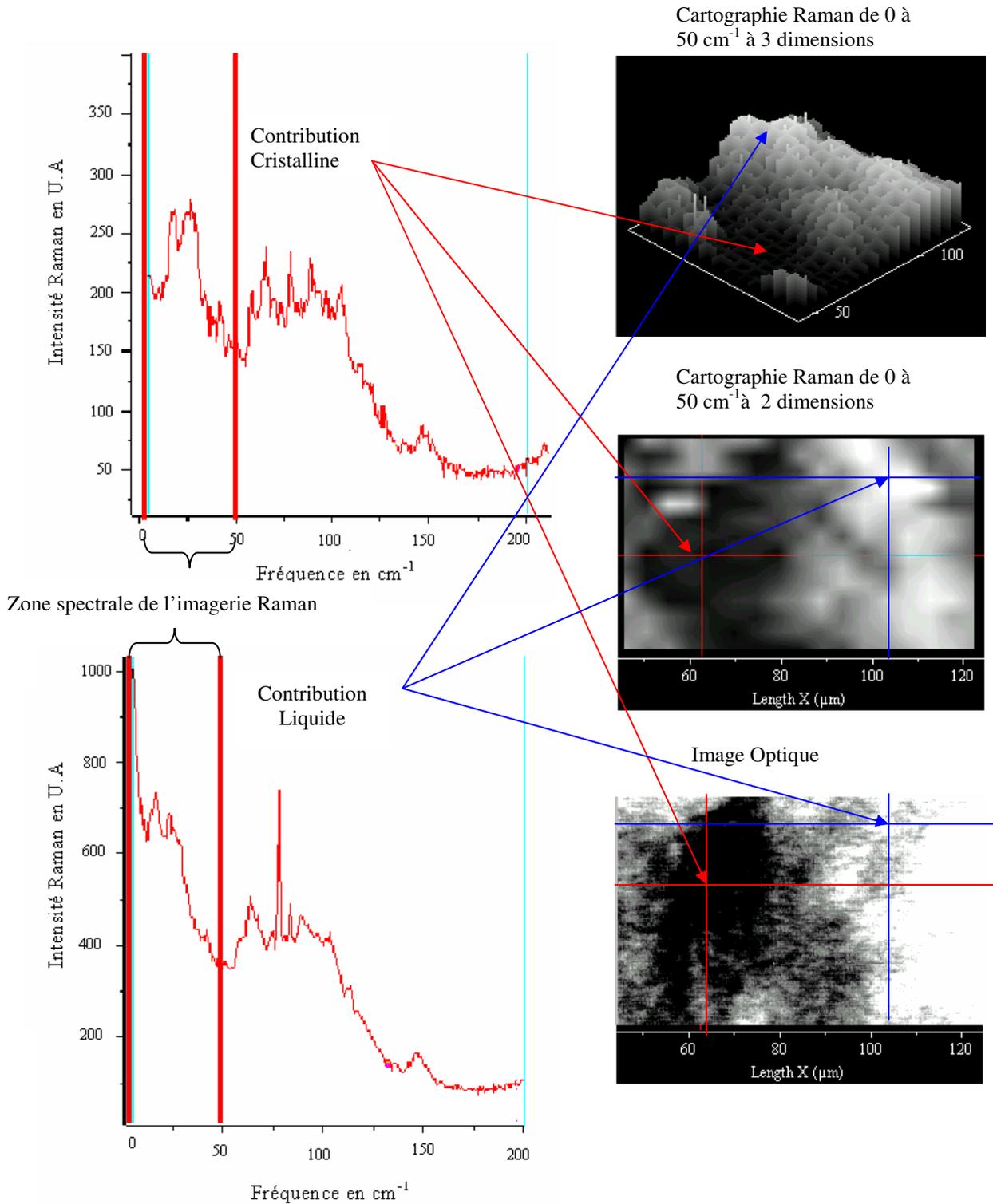


Figure 13: Comparaison des images Raman et de l'image optique à 226K.

L'intervalle de fréquence utilisé ($0\text{-}50\text{cm}^{-1}$) pour construire l'image Raman est choisi pour prendre en compte la partie quasi élastique des spectres (contribution liquide).

II-6) Discussion :

Pour notre étude, nous allons comparer les spectres Raman basses fréquences, les images Raman obtenues par analyse du domaine des basses fréquences et les images optiques pour deux températures de vieillissement l'une de $T_a = 216\text{K}$ et l'autre pour $T_a = 226\text{K}$. Une séparation nette en zone purement liquide et purement cristallisée est impossible dans l'image optique et la cartographie Raman. En effet, la taille des nano-cristaux est d'environ 30\AA à 216K et 300\AA à 226K . De plus, il existe un fort taux de recouvrement entre les zones correspondant à chaque pas, le diamètre du faisceau d'analyse est de l'ordre de $8\ \mu\text{m}$ et le pas de déplacement de la platine de translation est de $5\ \mu\text{m}$. La différence d'échelle entre la taille de la zone d'exploration et la dimension des nano-cristaux ne permet d'indiquer qu'une tendance à une composition majoritaire liquide ou cristalline. Néanmoins, il existe une grande similitude entre les images optiques et l'image Raman avec une résolution équivalente. Les images Raman traduisent un état majoritairement liquide pour des zones claires (composante quasi-élastique importante) et un état principalement cristallin pour des zones sombres. L'imagerie Raman à 216K présente plus de zones claires qu'à 226K . Ainsi, la lecture des images Raman à 216K et à 226K permet de dégager une tendance en accord avec les taux de cristallinité calculés par les intensités intégrées⁽⁴³⁾ (6-1) (Tableau 2). Le taux de cristallinité calculée⁽⁴³⁾ à 216K est de l'ordre de 48% alors qu'il est de 97% à 226K . La composition de liquide à 216K est donc plus importante qu'à 226K . Ainsi, les zones sombres correspondent à des domaines plus cristallins de l'état glacial.

Les spectres Raman basses fréquences des zones sombres à 216K font apparaître une structuration avec un pic à $150\ \text{cm}^{-1}$ observé dans l'état cristallin ou en présence de domaines nano cristallisés. L'existence de ce pic est caractéristique d'un ordre à longue portée. Les spectres Raman à 226K des zones claires et sombres font tous deux apparaître ce pic à $150\ \text{cm}^{-1}$. Cela provient du fait que le spectre Raman basses fréquences est très sensible à l'ordre à longue portée. Une très faible partie cristallisée dans une zone majoritairement liquide fera apparaître ce pic. C'est pourquoi pour l'imagerie Raman, nous avons limité la zone d'analyse spectrale dans une gamme de 6 à $50\ \text{cm}^{-1}$.

L'identification des zones constituées majoritairement de liquide ou de cristal est matérialisée par différents niveaux de gris de l'image Raman à deux dimensions. Il apparaît intéressant de vérifier si la traduction en niveaux de gris correspond au taux de cristallinité obtenu pour les différents échantillons à partir des expériences décrites précédemment.

Ainsi en effectuant une analyse rapide de la répartition statistique du niveau de gris des pixels, il est possible d'obtenir une estimation du taux de cristallinité.

Les images des cartographies Raman sont codées sur 255 niveaux de gris. L'étude statistique est effectuée en divisant les 255 niveaux de gris en 5 classes égales représentant 51 niveaux de gris chacune. A l'aide du logiciel AnalySIS® de la compagnie Soft Imaging system, le niveau de gris de chaque pixel composant l'image est réparti dans l'une des 5 classes. Les figures 14 et 15 présentent les histogrammes des pourcentages de pixels pour chacune des classes de niveau de gris pour les deux températures étudiées : 216K et 226K.

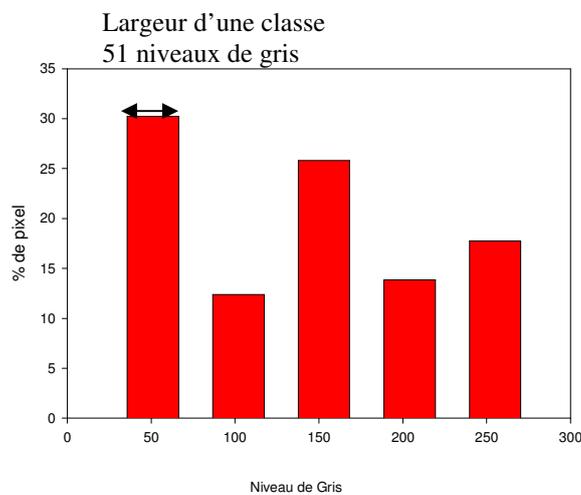


Figure 14: Histogramme des niveaux de gris à 216K.

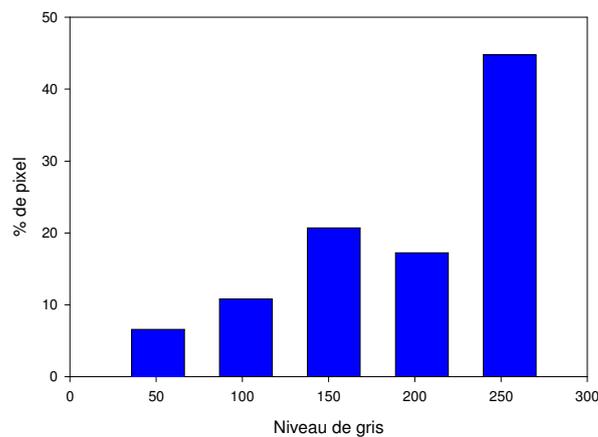


Figure 15: Histogramme des niveaux de gris à 226K.

La figure 14 représente l'histogramme des niveaux de gris pour la température de vieillissement $T_a = 216\text{K}$. Le graphe présente un pourcentage important de pixels clairs : 30,2% (classe 51) correspondant à une composition de liquide et 17,8% de pixels très sombres (classe 255) correspondant à une composition de cristal. De plus le graphe montre une classe importante : 25,8% pour un niveau de gris de 50% (classe 153). Le taux de cristallinité estimé est de l'ordre de 45% en effectuant la somme pondérée de chacune des classes, par rapport à un taux de cristallinité de 48% calculé par le rapport de l'intensité Raman intégré⁽⁴³⁾ (Tableau 2). L'écart dans la détermination du taux de cristallinité peut provenir de l'état cristallin très confiné dans des nano domaines d'environ 30\AA . Ainsi les signatures Raman de l'état cristallin sont peu marquées par rapport au spectre de l'état amorphe (pic à 150 cm^{-1} peu intense).

La figure 15 est relative à la température de vieillissement $T_a = 226\text{K}$. Le pourcentage de pixels sombres (classe 204 et 255) est de 62% alors que le pourcentage de pixels clairs n'est que de 6,5%. L'histogramme indique clairement un nombre plus important de pixels sombres et un taux de cristallinité important de l'ordre de 70% obtenu par la somme pondérée de chacune des classes. La différence des taux de cristallinité peut provenir de l'état cristallin confiné dans des nano domaines d'environ 300\AA à 226K devant le faisceau laser sonde d'un diamètre de $8\mu\text{m}$. De plus, une très faible partie cristallisée dans la matrice liquide (pic à 150 cm^{-1}) ne sera pas traduite par une couleur sombre du pixel de l'image Raman.

L'observation des deux histogrammes permet clairement d'indiquer la tendance du taux de cristallinité pour chacune des températures de vieillissement. Cependant la zone d'analyse par cartographie Raman ne représente encore qu'une partie de la surface totale de l'échantillon. L'analyse de l'image Raman n'est indicatrice que de la zone observée. Ce qui fait de cette méthode de détermination du taux de cristallinité une méthode qualitative qui n'apporte un intérêt que par la rapidité de sa mise en œuvre.

Enfin la cartographie Raman du triphénylphosphite permet également d'apporter une démonstration supplémentaire dans l'interprétation de la phase glaciale comme résultant d'un mélange de la phase cristalline stable et de liquide sous refroidi non transformé dont les taux respectifs sont fortement dépendant de la température de vieillissement isotherme. Les résultats présentés permettent également d'illustrer la grande sensibilité de la spectroscopie Raman pour étudier des mélanges de phases dans un composé.

Cette analyse constitue un premier exemple d'imagerie Raman réalisé à la fois :

- Dans le domaine des basses fréquences,
- A basses températures,
- Pour identifier différentes phases au sein d'un même composé.

III) Instrumentation de la sortie micro-Raman pour l'étude des processus de déshydratation et la lyophilisation:

III-1) Contexte de l'étude :

L'amorphisation des matériaux peut être réalisée par des voies thermique et non thermique. Dans le cas de matériaux pharmaceutiques, les divers traitements subis (ex : chauffage, mise en solution) pendant leur élaboration peuvent altérer les propriétés thérapeutiques. Ainsi depuis de nombreuses années, les techniques de génie pharmaceutique se sont intéressées à l'obtention de matériaux sous forme amorphe par les voies non thermiques mais aussi par lyophilisation (conservation des vaccins).

Les principales techniques d'amorphisation sont :

- Le broyage⁽⁷¹⁾ (athermique),
- La pression⁽⁷²⁾ (athermique),
- L'irradiation⁽⁷³⁾ (athermique),
- La déshydratation⁽⁷⁴⁾ (thermique),
- La lyophilisation⁽⁷⁵⁾. (thermique),
- Trempe de liquide (thermique).

Cependant malgré l'intérêt de l'état amorphe pour sa plus grande efficacité thérapeutique dans le domaine des matériaux pharmaceutiques, sa stabilité temporelle pose encore des problèmes. Ainsi de nombreuses études sont menées sur les différentes routes vers l'état amorphe, mais également sur le polymorphisme qui peut en résulter. Ce problème crucial pour l'industrie pharmaceutique se révèle être connecté aux problèmes de physique fondamentale liés à la compréhension de l'état liquide sous refroidi, et de l'état vitreux.

III-2) Principe de la déshydratation :

La déshydratation consiste à éliminer l'eau du matériau par évaporation. Le phénomène de déshydratation est basé sur deux opérations simultanées :

- 1) La transformation de l'eau liquide en gaz par transfert de chaleur.
- 2) L'élimination de la vapeur générée par transfert de matière.

Pour les opérations de déshydratation il est important de maintenir le matériau à une température inférieure à la température de fusion T_{fusion} . Lorsqu'un matériau humide est placé

en contact avec une source chaude dont la température est inférieure à sa température de fusion T_{fusion} et inférieure à la température d'ébullition de l'eau, il s'établit une variation de sa température et de sa pression partielle. Ainsi la source chaude apporte l'énergie nécessaire à la vaporisation. L'eau est alors évaporée sans ébullition sous l'effet du gradient de pression partielle. La vapeur d'eau est transférée par conduction et convection du matériau dans le milieu extérieur où elle sera éliminée par entraînement. Le matériau prend spontanément une température telle que les transferts de chaleur permettent l'évaporation d'un débit d'eau égal à celui capable de traverser la couche limite. La température d'équilibre du matériau ne dépend alors que de la quantité de chaleur apporté par le dispositif de déshydratation

Le phénomène de déshydratation est constitué de trois étapes:

- (0) La mise en température,
- (1) La déshydratation à vitesse constante,
- (2) Le ralentissement.

La succession des étapes du processus de déshydratation est illustrée par la figure 16.

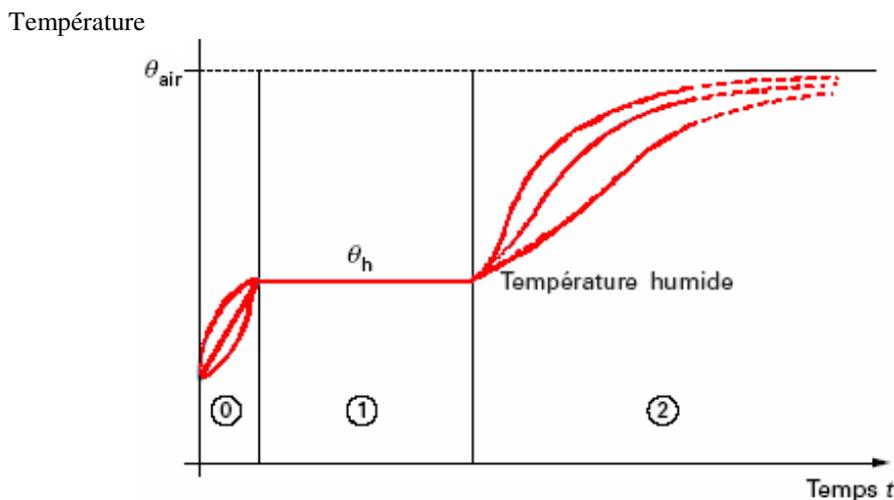


Figure 16: Evolution de la température de l'échantillon soumis à la déshydratation.

La séquence de mise en température repérée (0) sur le graphe figure 16, représente une mise en contact de l'échantillon et de la source chaude. Généralement l'échantillon se trouve à la température ambiante ce qui se traduit par une pression de vapeur d'eau en surface p_s faible. Dans ces conditions de début de déshydratation, le débit de matière est faible. Cependant la différence de températures entre l'échantillon et le dispositif de déshydratation est important. Cette différence de température permet une augmentation rapide de la pression de vapeur

d'eau en surface p_s jusqu'à l'équilibre thermique. Ainsi la pression de vapeur d'eau en surface p_s et le débit de matière ont atteint un palier.

La zone de déshydratation suivant une vitesse constante est représentée par la zone (1) sur la figure 16. Dans cette période de déshydratation à vitesse constante, l'eau s'évapore en surface de l'échantillon. La quantité d'énergie nécessaire au changement d'état est uniquement apportée par le dispositif de déshydratation.

La fin de la période de déshydratation à vitesse constante est caractérisée par le fait que la surface de l'échantillon en contact avec l'air n'est plus alimentée en eau libre. Ce comportement est représenté sur la figure 16 dans la zone (2). Une partie de la quantité de chaleur apportée pour vaporiser l'eau est en excès. La température et la pression de l'échantillon augmentent. L'augmentation de température est d'abord observée en surface puis au centre de l'échantillon jusqu'à tendre asymptotiquement vers la température du dispositif de déshydratation. Le débit de matière diminue alors car la pression de vapeur est plus faible. L'augmentation de la température et la diminution de la teneur en eau entraînent un nouvel équilibre. Dans ce nouvel équilibre, la différence de températures entre l'air et la surface de l'échantillon diminue. Cet écart de températures diminue jusqu'à devenir nul à l'équilibre. La vitesse de déshydratation diminue. Pendant cette phase de ralentissement de la déshydratation l'eau migre, de plus en plus difficilement dans l'échantillon et le transfert interne de matière devient un facteur limitatif. La diffusion de l'eau dans la matière varie de façon importante en fonction de la teneur en eau du produit ce qui a pour effet de rendre l'échantillon de plus en plus imperméable à l'eau. Ce phénomène s'accompagne des phénomènes de concentration de soluté en surface, de « croûtage » et de durcissement de la surface.

III-3) Description de l'expérience de déshydratation :

Dans le cadre général des études entreprises au laboratoire sur les sucres, en liaison avec les industries agroalimentaire et pharmaceutique, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'analyse du processus de déshydratation du tréhalose qui est un disaccharide non seulement utilisé comme excipient mais qui est aussi susceptible de présenter des propriétés particulières de préservation des molécules biologiques.

L'originalité des expériences que nous souhaitons réaliser réside dans la possibilité de suivre en temps réel les opérations de déshydratation par micro diffusion Raman tout en pouvant

contrôler les paramètres pression, température, et vitesse de chauffe. De plus le dispositif expérimental doit permettre une exploration en tout point de la surface de l'échantillon.

Afin de réaliser ce travail, il a tout d'abord été nécessaire de réaliser l'assemblage de la platine de translation motorisée Marzhauser et de la platine Linkam sous la sortie du microscope. Le montage mécanique entre les deux platines doit éliminer tout mouvement entre elles sans pour autant empêcher les déplacements de l'échantillon sous le faisceau laser. D'autre part, il fallu également porter une attention particulière sur la connexion de la platine Linkam sur les lignes de pompage et de circulation de liquide de refroidissement afin qu'elles ne soient pas une source de perturbations mécaniques. La stabilité et la fonctionnalité du montage mécanique établies, nous avons effectué une étude systématique en agissant indépendamment sur les paramètres température, pression et vitesse de chauffe afin d'établir des protocoles reproductibles pour l'obtention des différentes phases du tréhalose à la fin du processus de déshydrations. En effet malgré de nombreux travaux ⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾ effectués sur ce composé, les paramètres influant sur le résultat final obtenu sont encore mal compris et les interprétations qui en découlent sont parfois contradictoires.

La figure 17 présente le dispositif expérimentale de déshydratation.

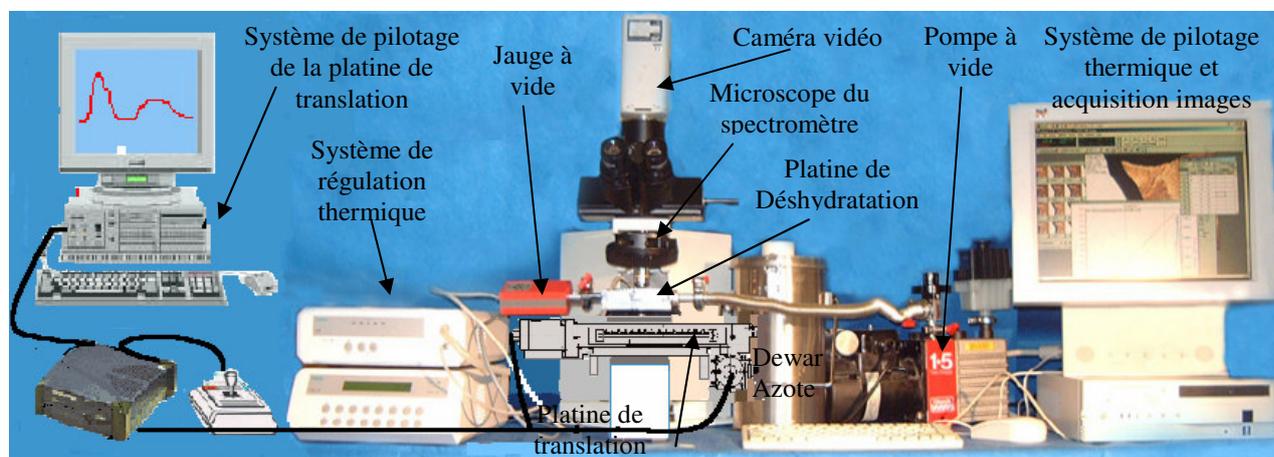


Figure 17 :Schéma de l'expérience de déshydratation

Le montage de déshydratation ainsi réalisé permet un contrôle indépendant des trois paramètres afin d'analyser l'influence de chacun sur la transformation de phase associée au phénomène de déshydratation.

III-4) Le tréhalose :

Le tréhalose utilisé est la forme α - α tréhalose dihydrate proposé par la société Fluka avec une pureté de l'ordre de 99%. Le tréhalose est un disaccharide naturel constitué de deux molécules de glucose à température ambiante. Le tréhalose existe sous deux formes stables l'une anhydre de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$ et l'autre dihydrate de formule brute $(C_{12}H_{22}O_{11})2H_2O$.

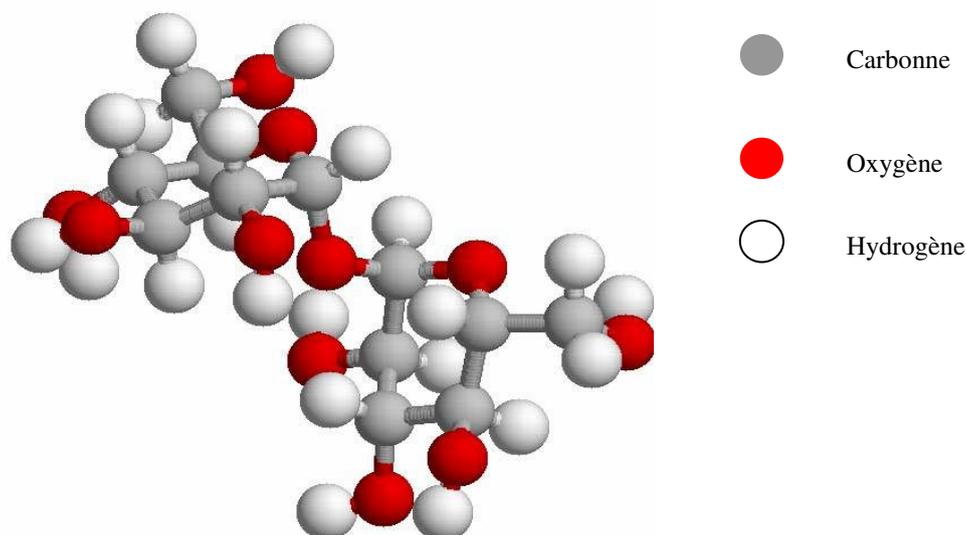


Figure 18: Représentation de la molécule de tréhalose.

Depuis de nombreuses années, le rôle de conservation du sucre est connu. Ainsi dans la conservation de fruits sous forme de confiture une partie de l'eau est éliminée par traitement thermique et remplacée par le sucre.

Depuis 1702, quand Leeuwenhoek décrit pour la première fois le retour à la vie « d'animalcules » provenant de sédiment sec, les scientifiques et les profanes n'ont cessé de s'intéresser à la capacité de certains organismes complètement secs à retrouver leur métabolisme après réhydratation⁽⁸¹⁾. Cette propriété est aujourd'hui connue sous le nom « d'anhydrobiotique ». Cette propriété a été référencée dans des organismes tels que le tardigrade (animalcule de Leeuwenhoek), le nématode, le lichen, certaines graines et la levure...Le tardigrade synthétise naturellement le tréhalose.

Le point commun entre tous ces organismes (tardigrade, nématode, lichen,...) est qu'ils contiennent une grande proportion de disaccharides tels que le tréhalose ou le sucrose quand ils sont déshydratés.

Des investigations dans ces organismes ont mis en évidence le fait que la propriété anhydrobiotique était liée à la synthèse par ces organismes de molécules comme le glycérol, le sucre (tel que le sucrose ou le tréhalose⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾), ou des oligosaccharides comme le dextran. Des études⁽⁸⁵⁾ ont montré que le tréhalose présentait des propriétés de bio-protection supérieures aux autres disaccharides.

De nos jours en pharmacie, le sucre est régulièrement utilisé comme additif aux formulations. Il joue alors un rôle d'excipient. Il est utilisé comme protection de principe actif lors d'opérations de lyophilisation⁽⁸⁶⁾ ou même comme stabilisant thermique.

III-4a) Les différentes phases du tréhalose :

La connaissance de matériaux bio-protectants est surtout empirique et les mécanismes de préservation sont encore incompris. Certaines hypothèses supposent que ces mécanismes peuvent être liés à la mobilité moléculaire très lente⁽⁸⁵⁾ des matériaux moléculaires vitrifiables. Pourtant certains d'entre eux ne sont pas des bio-protectants. D'autres hypothèses stipulent que ces propriétés bioprotectantes résultent des effets destructurants du réseau de liaisons hydrogène.

Des hypothèses supplémentaires ont suggérés les capacités de certains sucres dans une forme cristalline hydratée à réduire leur quantité d'eau au cours d'une transformation dans la phase amorphe⁽⁷⁸⁾. De cette façon, la connaissance des propriétés des formes cristallines du tréhalose devient très intéressante pour la compréhension de ses propriétés bioprotectrices. Le tréhalose existe sous deux formes cristallines principales, l'une dihydrate et l'autre anhydre (appelée phase β). Leurs structures cristallines ont été déterminées⁽⁷⁸⁾ à partir d'expériences de diffraction des rayons X.

L'identification des différentes phases du tréhalose est clairement connue depuis 1962 pour « la phase cristalline » α -anhydre⁽⁸⁷⁾, 1972 pour la phase dihydrate⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾, 1985 pour la phase cristalline β -anhydre⁽⁸⁹⁾. Des premières investigations⁽⁷⁹⁾ ont montré que la phase dihydrate pouvait, sous l'effet de la chaleur, se transformer dans la phase anhydre β ou dans une phase amorphe. Ainsi en 1997, Taylor et al⁽⁷⁹⁾ ont enregistré les spectres de diffusion Raman pour ces différentes phases et la figure 19(a) montre leurs spectres hautes fréquences dans la gamme 2600 à 3800 cm^{-1} , la figure 19(b) montre leurs spectres basses et moyennes fréquences dans la gamme 5 à 1700 cm^{-1} enregistrés au cours de nos propres expériences.

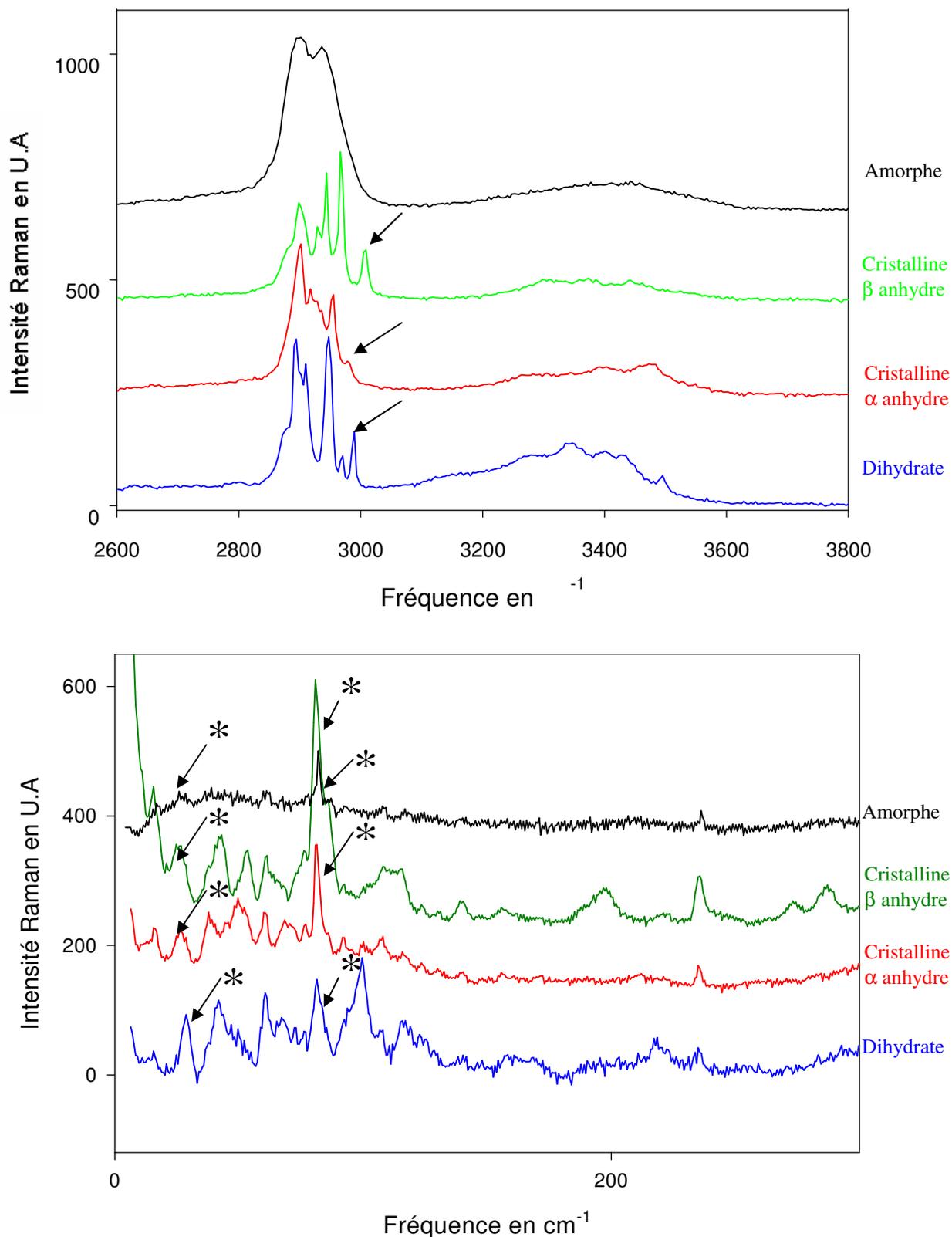


Figure 19: (a) Spectres hautes fréquences (b) basses et moyennes fréquences des phases du tréhalose.

Dans la gamme des hautes fréquences, chacune de ces phases cristallines est caractérisée par la présence de pics à des fréquences spécifiques :

- $\nu = 2934 \text{ cm}^{-1}$ pour la phase α ,
- $\nu = 3013 \text{ cm}^{-1}$ pour la phase β ,
- $\nu = 2989 \text{ cm}^{-1}$ pour la phase dihydrate.

La phase amorphe quant à elle est constituée dans la région des élongations CH (autour de 2900 cm^{-1}) de deux bandes larges à $\nu = 2894 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 2945 \text{ cm}^{-1}$.

Dans la gamme des basses fréquences, la phase cristalline β anhydre et la phase cristalline dihydrate présentent des pics fins et distincts caractéristiques d'un ordre à longue portée. La phase amorphe est identifiée par la présence d'une bande large caractéristique d'une phase désordonnée. La phase cristalline α anhydre présente à la fois une succession de pics et une bande large. Le spectre de phase cristalline α anhydre est caractéristique d'une phase micro ou nano-structurée tout comme dans la phase glaciale de TPP. Les repères* indiquent des pics du laser sonde.

III-4b) Influence des paramètres tailles de grain et température dans la littérature :

Les premiers travaux de Taylor et al⁽⁸⁰⁾ ont montrés la nature de la phase obtenue à la fin de la déshydratation du tréhalose est directement liée à la taille des grains considérés dans une atmosphère non contrôlée. Les grains dont la taille est inférieure à $45 \mu\text{m}$ se transforment pour donner la phase amorphe alors que les grains de taille supérieure à $425 \mu\text{m}$ donnent la phase anhydre α .

Plus tard en 1998, Taylor et al⁽⁹⁰⁾ ont montré par des analyses par thermogravimétrie un comportement différent des cinétiques de déshydratations en fonction de la température d'étude. Ce comportement est observé quelque soit la taille des grains considérés en présence d'une atmosphère d'azote sec. La figure 20 présente ce comportement en représentant l'évolution de la cinétique de déshydratation à différentes isothermes pour une taille de grains supérieure à $45 \mu\text{m}$. Le changement de cinétique dans le processus de déshydratation pour des températures supérieures à 70°C est interprété comme une altération du mécanisme de déshydratation dans cette gamme de températures.

Un comportement particulier de la cinétique de déshydratation est obtenu pour une température de 80°C . Le matériau formé à cette température serait plus perméable à la diffusion de l'eau. La libération d'eau pourrait expliquer le réarrangement du dihydrate en anhydre α .

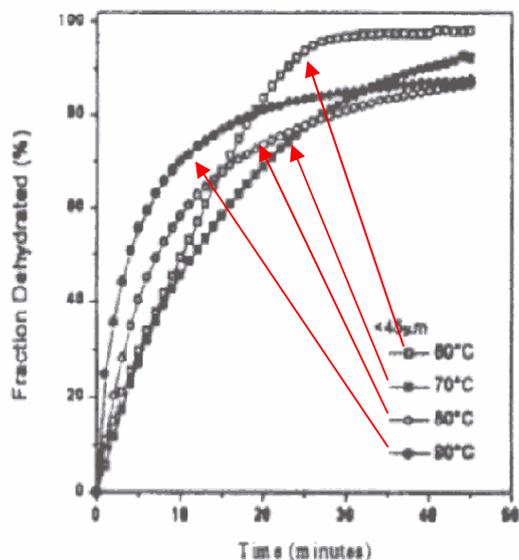


Figure 20: Cinétique des déshydratations isothermes pour une taille <45µm.

III-5) Etudes expérimentales de la déshydratation du tréhalose:

III-5a) Les conditions expérimentales :

Un de nos objectifs est d'étudier les propriétés de la phase anhydre α du tréhalose. Pour cela nous devons d'abord établir un protocole expérimental reproductible pour son obtention, puis évaluer l'influence des paramètres expérimentaux (pression, température, humidité...) sur la phase obtenue en de fin de déshydratation.

Pour ce faire, nous choisissons d'utiliser la fenêtre spectrale $2600-3800\text{ cm}^{-1}$ pour l'analyse par spectrométrie Raman de la déshydratation. Cette gamme spectrale est représentative des elongations C-H ($2800-3100\text{ cm}^{-1}$) et OH ($3200-3600\text{ cm}^{-1}$) et très bien adaptée à la caractérisation de chacune des phases du tréhalose.

Pour une expérience de déshydratation, un échantillon est soumis à plusieurs paramètres physiques :

- La pression,
- La taille des grains,
- La température d'isotherme,
- La vitesse de chauffage pour atteindre la température d'isotherme.

III-5b) Influences des paramètres :

Afin de déterminer l'influence de chaque paramètre, nous allons faire varier un paramètre en gardant les autres constants.

III-5b-1) La pression :

Pour étudier, l'influence du paramètre pression, nous avons comparé les résultats de déshydratation à 40°C et 100°C pour des grains d'une taille d'environ 500 µm. Les températures de déshydratation isotherme sont atteintes avec une vitesse de 10°C par minute.

- a) A pression atmosphérique, la comparaison des spectres de diffusion Raman montre une dispersion importante des résultats pour une même température de déshydratation (40°C ou 100°C). La phase finale obtenue n'est pas toujours la même. Le résultat de la déshydratation semble être fortement influencé par le taux d'humidité contenu dans l'air.
- b) Par contre à une pression de l'ordre de 0,1 Torr (0,133 mbar), soit un vide primaire, pour le même type de grains ($\approx 500\mu\text{m}$), les mêmes températures de déshydratation (40°C et 100°C) et la même vitesse de chauffe (10°C/min) nous obtenons des résultats parfaitement reproductibles (phase finale identique).

Pour nos études de déshydratation, le paramètre pression sera donc fixé à une pression correspondant à un vide primaire (0,1 Torr). L'intérêt de placer l'échantillon sous vide se justifie également par le mécanisme d'évacuation de l'eau. Ainsi la migration de l'eau dans le matériau sera favorisée par une différence importante entre la pression dans le tréhalose et la pression de l'enceinte. De plus un pompage primaire permet également une élimination de l'eau évacuée.

III-5b-2) La taille des grains :

Le tréhalose dihydrate commercialisé par les laboratoires Fluka Biochemika se trouve sous la forme de cristaux. Les grains se présentent sous forme de rectangles, les plus longs peuvent atteindre des longueurs de 1 millimètre.

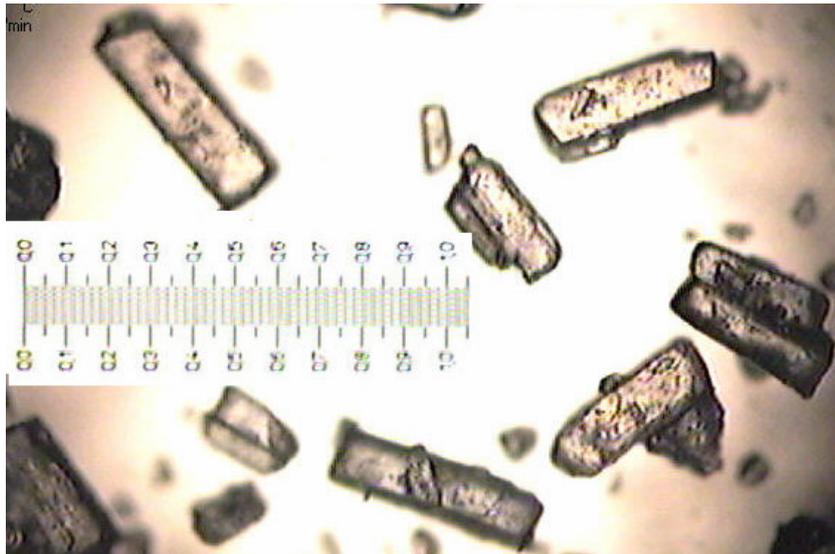


Figure 21: Photographie au microscope du tréhalose brut.

La réduction de taille des grains est réalisée par broyage manuel au pilon (pendant 5 minutes) de 20 grammes de produit commercial. Puis un tri des différentes tailles est réalisé par tamisage à deux niveaux :

1. Tailles inférieures à 300 μm et supérieures à 150 μm ,
2. Tailles supérieures à 75 μm et inférieures à 150 μm .

Les figures 22 et 23 présentent les résultats de la séparation avec une échelle d'unité 0,1 mm.

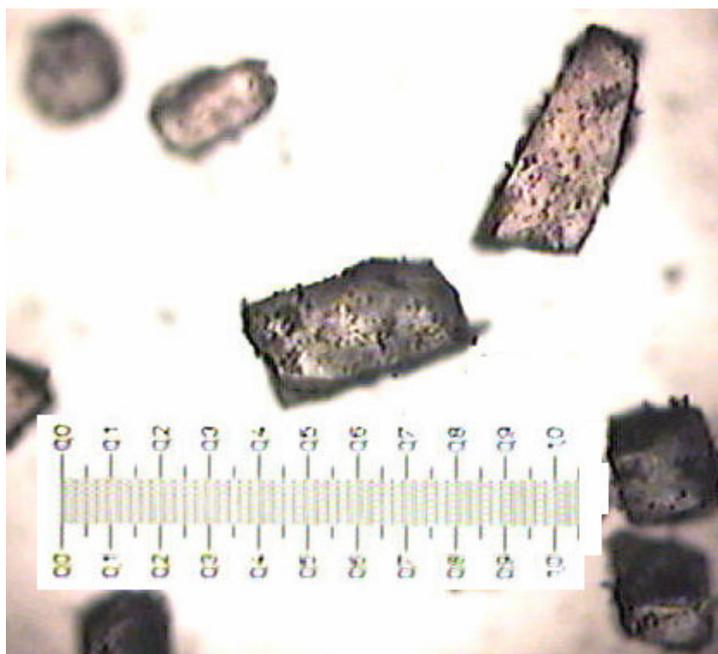


Figure 22: Tréhalose de taille 150 ϕ <math>< 500 \mu\text{m}</math>.

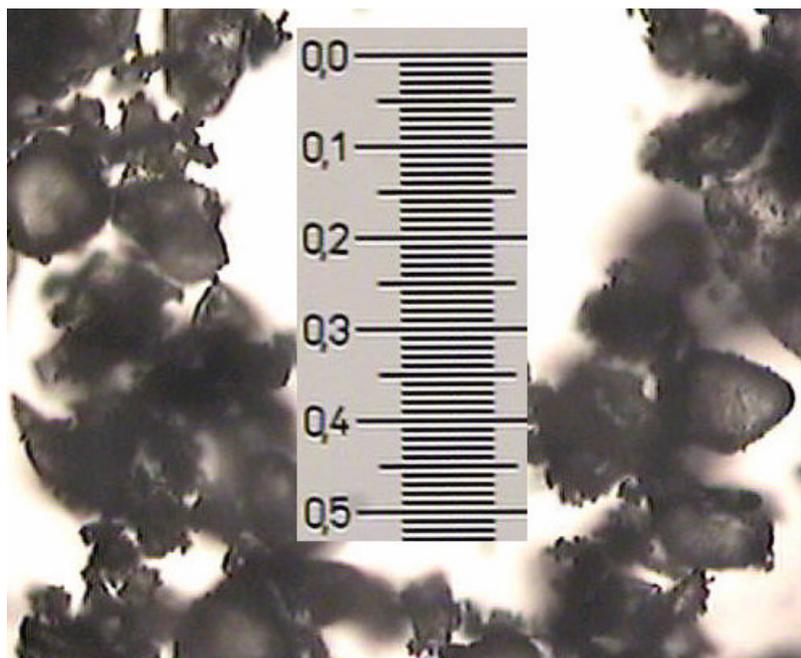


Figure 23: Tréhalose de taille $75 < \phi < 150 \mu\text{m}$.

Avant d'effectuer une déshydratation, un spectre Raman est réalisé afin de s'assurer que la préparation et la sélection des grains n'ont pas induit de transformation de phase. De plus l'étude de l'influence de la taille des échantillons a également été menée avec un monocristal.(Figure 24)

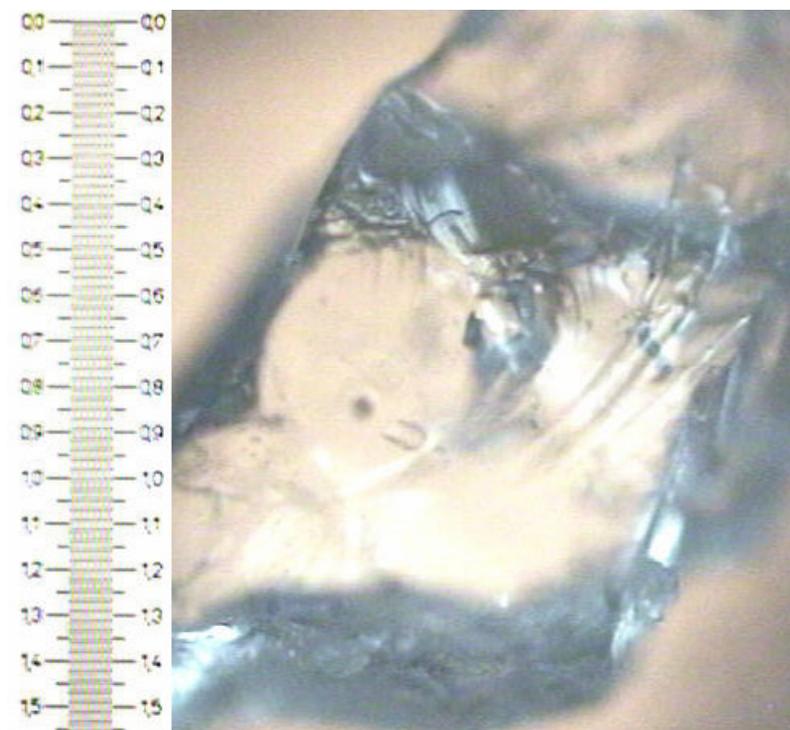


Figure 24: Taille du monocristal utilisée pour l'étude.

Les monocristaux utilisés ont tous une taille supérieure à 1,5 mm. Les spectres Raman obtenus en fin de déshydratation à 80°C pour chaque taille sont reportés sur la figure 25.

La température de déshydratation isotherme 80°C est obtenue avec une rampe de 10°C par minute, sous vide primaire avec un vide limite d'environ 0,1 Torr (0,133 mbar).

La comparaison des spectres Raman obtenus pour les différentes tailles de grains indique clairement que la déshydratation du tréhalose dihydrate produit de façon reproductible du tréhalose sous forme cristalline α -anhydre. L'identification de la forme cristalline α -anhydre est possible par la forme structurée du spectre (cristalline) et la phase α -anhydre par la présence d'un pic 2934 cm^{-1} et d'un autre pic à 2880 cm^{-1} . De plus il est possible de confirmer que le produit de fin de déshydratation est la forme cristalline α -anhydre notamment par l'absence du pic à 3013 cm^{-1} uniquement présent dans la forme β -anhydre. La forme cristalline α -anhydre est obtenue systématiquement pour la déshydratation sous vide avec les différentes tailles de grains. La différence qui peut être observée sur les spectres résulte de variations relatives d'intensité des pics, la largeur et la fréquence des bandes sont identiques et constantes. Ces variations peuvent s'expliquer par des phénomènes d'orientation des faces des grains réfléchissant la lumière vers le spectromètre (polarisation différente de la lumière diffusée par l'échantillon).

III-5b-3) Analyse de la phase cristalline α -anhydre :

D'autre part, pour s'assurer de l'homogénéité de la transformation induite par déshydratation sur le volume total des grains, ceux ci ont été analysés en profondeur. Ainsi en utilisant le système confocal du microscope des analyses jusqu'à environ 9 μm de profondeur ont été réalisées. Les spectres indiquent également la forme cristalline α -anhydre. (Figure 25).

Nous montrons donc que la taille des grains n'influence pas la forme finale de la déshydratation du tréhalose dans nos conditions expérimentales, à savoir : la température de déshydratation isotherme 80°C est obtenue avec une rampe de 10°C par minute, sous vide primaire avec un vide limite d'environ 0,1 Torr (0,133 mbar). Nos observations ne sont pas en accord avec celles réalisées par Taylor et al ⁽⁸⁰⁾. Une explication possible est la différence de pression. En effet Taylor réalise des expériences de diffraction X et de diffusion Raman à pression atmosphérique. Comme nous l'avons étudié au paragraphe précédent la reproductibilité des résultats est fortement liée aux conditions de pression et d'humidité de l'environnement

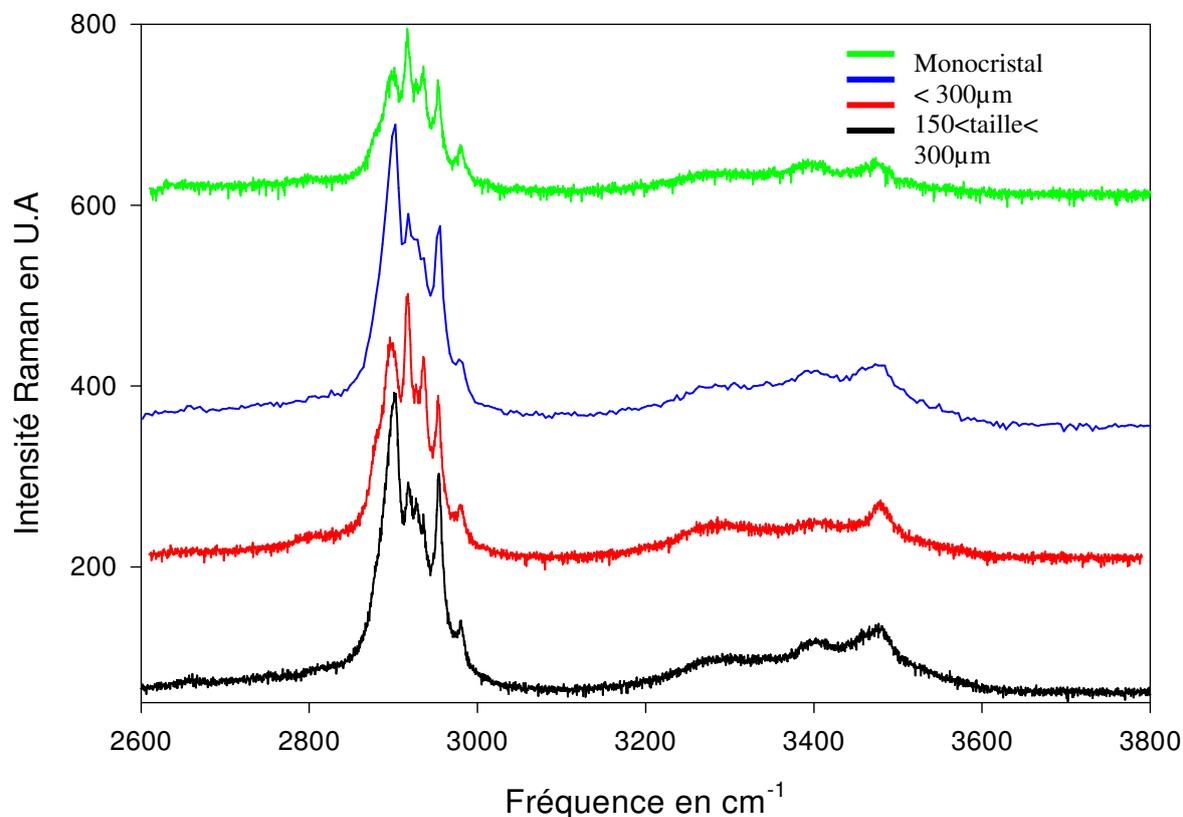


Figure 25: Comparaison des spectres hautes fréquences pour différentes tailles après déshydratation à 80°C, sous vide primaire, chauffage à 10°C/min.

III-5b-4) La température d'isotherme :

Afin d'observer l'influence de la température de déshydratation, l'enregistrement systématique des cinétiques de déshydratation est réalisé sous vide primaire. La pression de déshydratation est de 0,1 Torr (0,133 mbar) pour une même taille de grain de l'ordre de 500 µm, et avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute. La figure 26 présente les spectres Raman obtenus pour des températures de 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, et 120°C.

La comparaison des spectres Raman obtenus pour les différentes températures de déshydratation indique clairement que la déshydratation du tréhalose dihydrate produit de façon reproductible du tréhalose sous forme cristalline anhydre α .

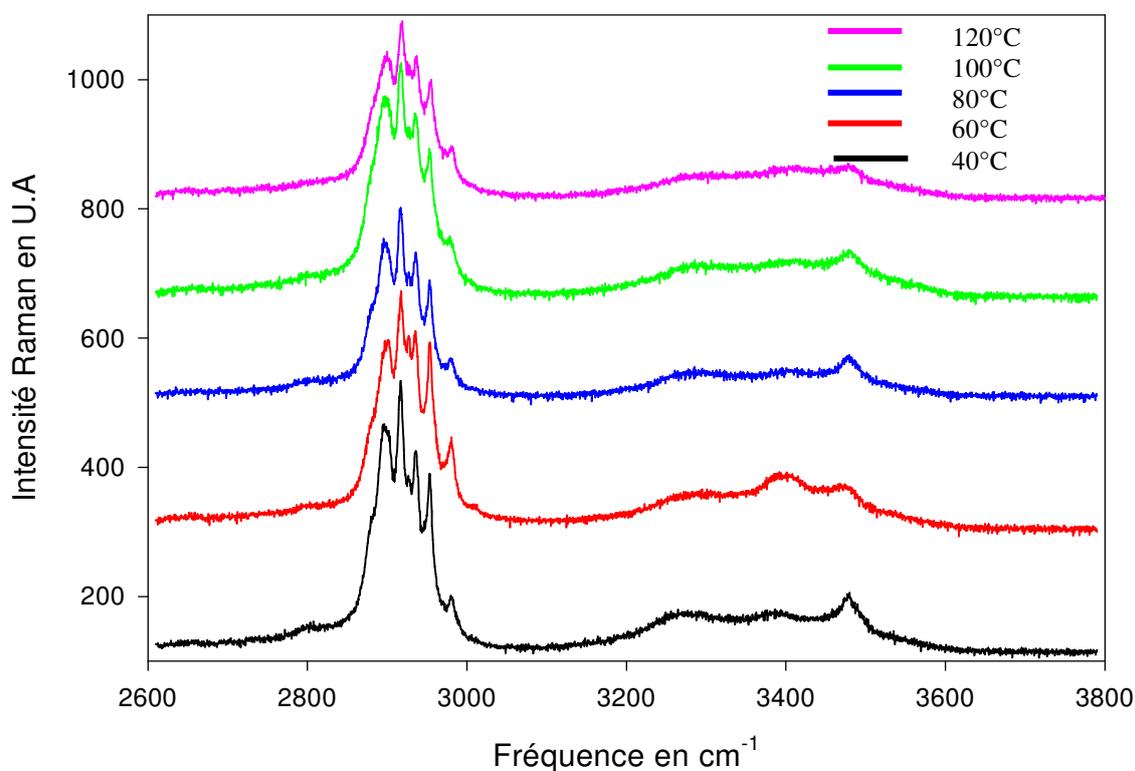


Figure 26: Comparaison des spectres hautes fréquences pour différentes températures de déshydratation isotherme, pour une même taille de grain, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous vide primaire.

De plus il est possible de montrer que le produit de fin de déshydratation est la forme cristalline α -anhydre notamment par la présence du pic 2934 cm^{-1} et du pic à 2880 cm^{-1} , et par l'absence du pic à 3013 cm^{-1} . Cette forme est obtenue systématiquement pour des protocoles de déshydratation sous vide à différentes températures d'isothermes jusqu'à 120°C.

Cependant au cours des expériences aux différentes températures d'isothermes, nous nous sommes aperçus que la durée de la déshydratation était directement liée à la température de déshydratation.

Une étude de la cinétique de déshydratation est réalisée pour les températures de 40°C, 60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, et 120°C. La cinétique présentée sur la figure 28, correspond à une température de déshydratation isotherme de 80°C d'un grain dont la taille est d'environ 500 μm . Le temps nécessaire à la transformation complète du produit est déterminé en traçant l'évolution des paramètres d'analyse du spectre Raman en fonction du temps. Les spectres sont traités par le logiciel PeakFit en effectuant des ajustements sur des fonctions gaussiennes

ou lorentziennes sur les pics mesurés. Dans la partie hautes fréquences (2600 à 3800 cm^{-1}) du spectre, l'ajustement est de meilleure qualité en appliquant des fonctions lorentziennes dans la bande des liaisons CH (entre 2880 et 3000 cm^{-1}) et des fonctions gaussiennes dans la bande des liaisons OH (entre 3015 et 3600 cm^{-1}). La figure 27 et le tableau 3, illustrent le traitement d'un spectre.

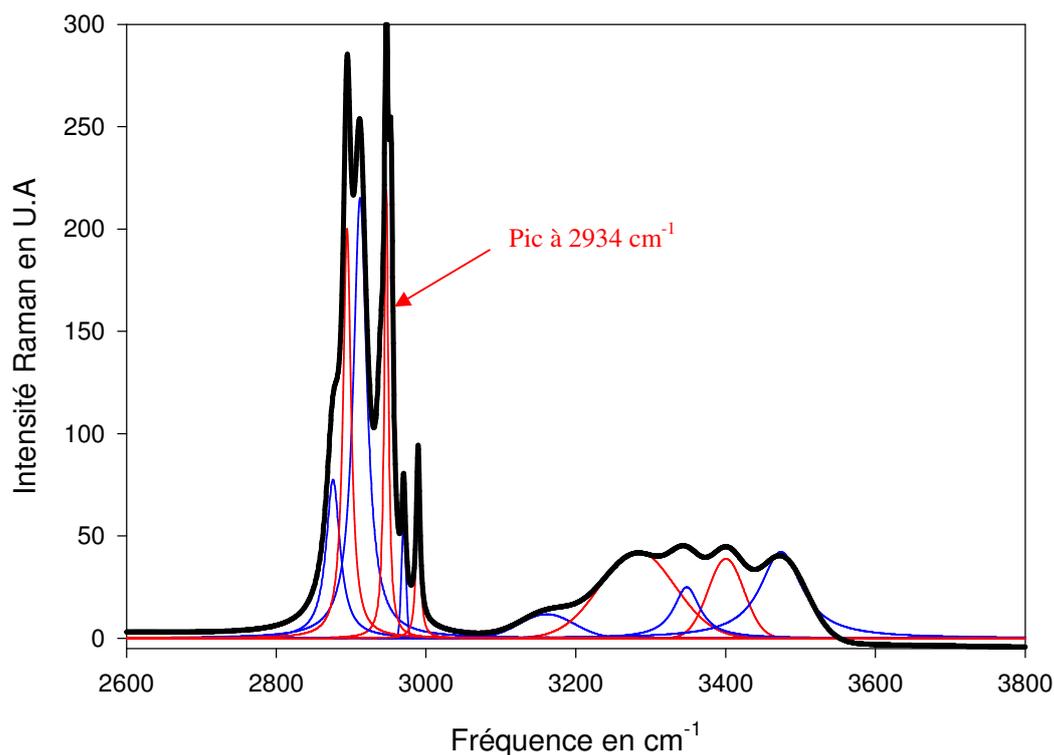


Figure 27: Illustration de l'ajustement mathématique (trait fin bleu et rouge) sur un spectre Raman (trait épais noir) .

L'ajustement mathématique est réalisé avec 11 pics et donne un coefficient de corrélation $r^2 = 0,9929$ par le logiciel PeakFit.

type de fonction	Amplitude	Fréquence cm^{-1}	FHWM cm^{-1}
Lorentz Amp	77.5	2875.83	22.32
Lorentz Amp	200.07	2894.53	12.75
Lorentz Amp	215.22	2912.05	21.90
Lorentz Amp	219.81	2934.44	9.13
Lorentz Amp	170.38	2970.09	6.08
Lorentz Amp	82.96	2989.53	5.83
Gauss Amp	11.81	3161.04	85.86
Gauss Amp	42.52	3282.31	117.24
Gauss Amp	25.03	3348.14	49.76
Gauss Amp	38.89	3400.43	56.26
Gauss Amp	42.32	3473.88	79.58

Tableau 3 : Données numériques de l'ajustement mathématique

L'ensemble des spectres est traité sur ce même principe. L'ajustement mathématique permet de tracer la cinétique de transformation d'un de ces paramètres (souvent la fréquence) pour les différents pics. Le temps de transformation de la forme dihydrate vers la forme cristalline α -anhydre est déterminé à partir du graphe d'évolution de ce paramètre pour les différents pics. La détermination du temps de transformation est illustrée par la cinétique d'évolution de la fréquence du pic à « 2934 cm^{-1} » sur la figure 29. Ce pic à 2934 cm^{-1} est attribué à une liaison C-H caractéristique de la forme cristalline α -anhydre⁽⁹¹⁾ en liaison avec le décalage en fréquence du pic à 2949 cm^{-1} .

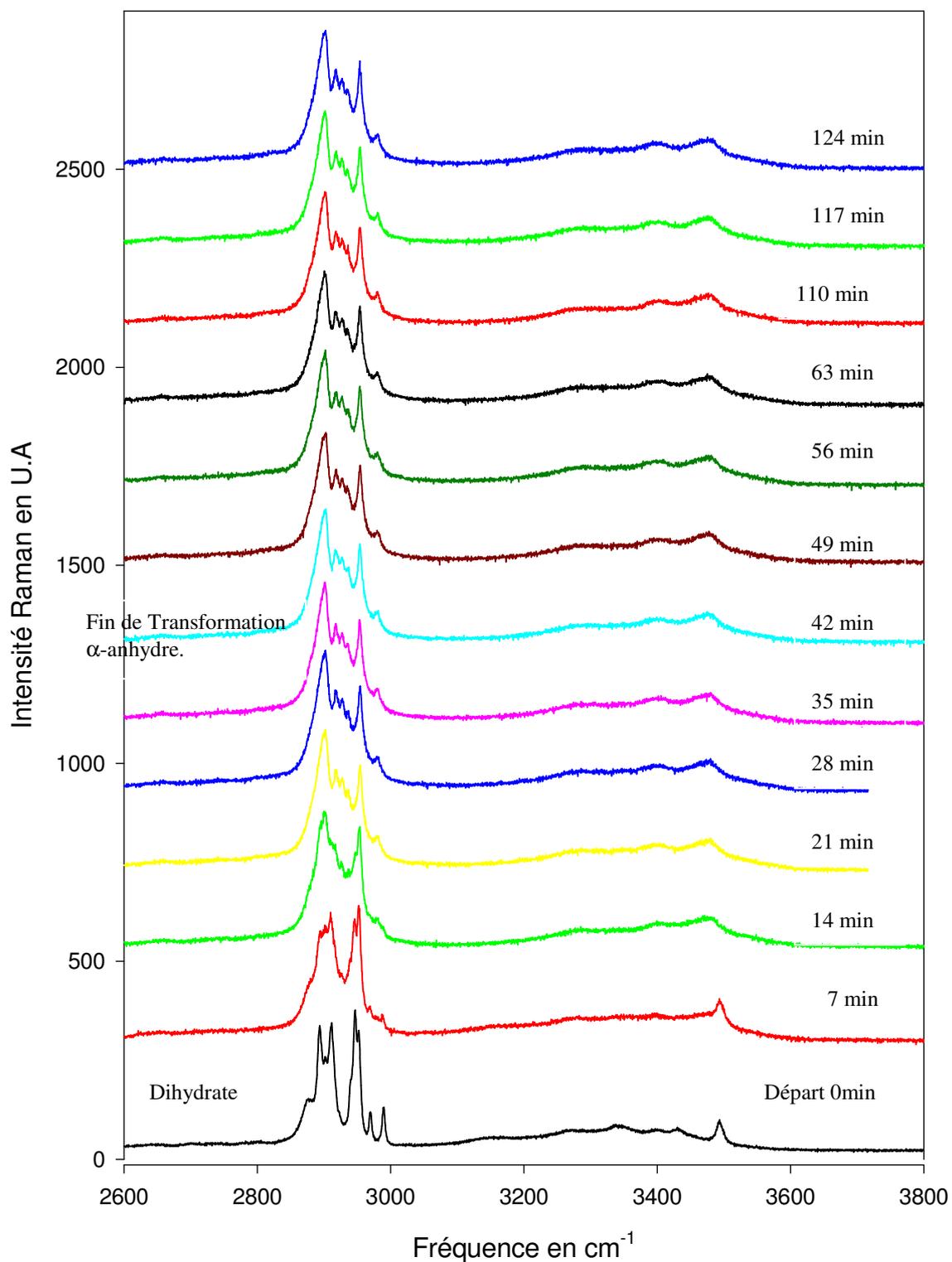


Figure 28: Evolution du spectre Raman HF pour une déshydratation à 80°C, pour une taille de grain d'environ 500 μm , avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous vide primaire.

L'évolution de la fréquence de ce pic est représentée à la figure 29 pour une déshydratation à 80°C.

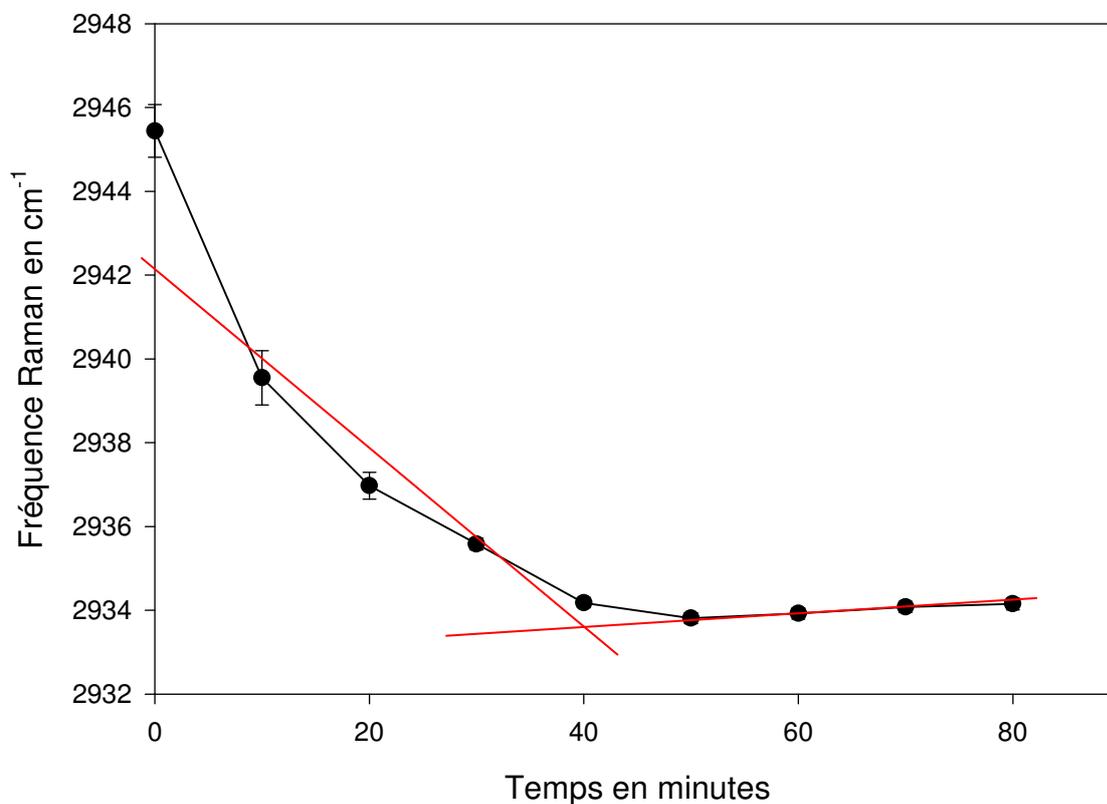


Figure 29: Cinétique du pic à 2934 cm⁻¹ pour une déshydratation à 80°C, pour une taille de grain d'environ 500 µm, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous vide primaire. La droite en trait plein rouge est l'ajustement linéaire.

La courbe met clairement en évidence un temps de transformation complète de l'ordre de 40 minutes pour les conditions décrites précédemment. A l'aide des cinétiques des transformations suivies par l'évolution de la fréquence du pic à 2934 cm⁻¹, il est possible de déterminer un temps de transformation pour chacune des températures de déshydratation isotherme.

Ainsi l'influence de la température à laquelle est effectuée la transformation peut être mise en évidence.

La figure 30 présente le graphe du temps de transformation en fonction de la température de déshydratation isotherme.

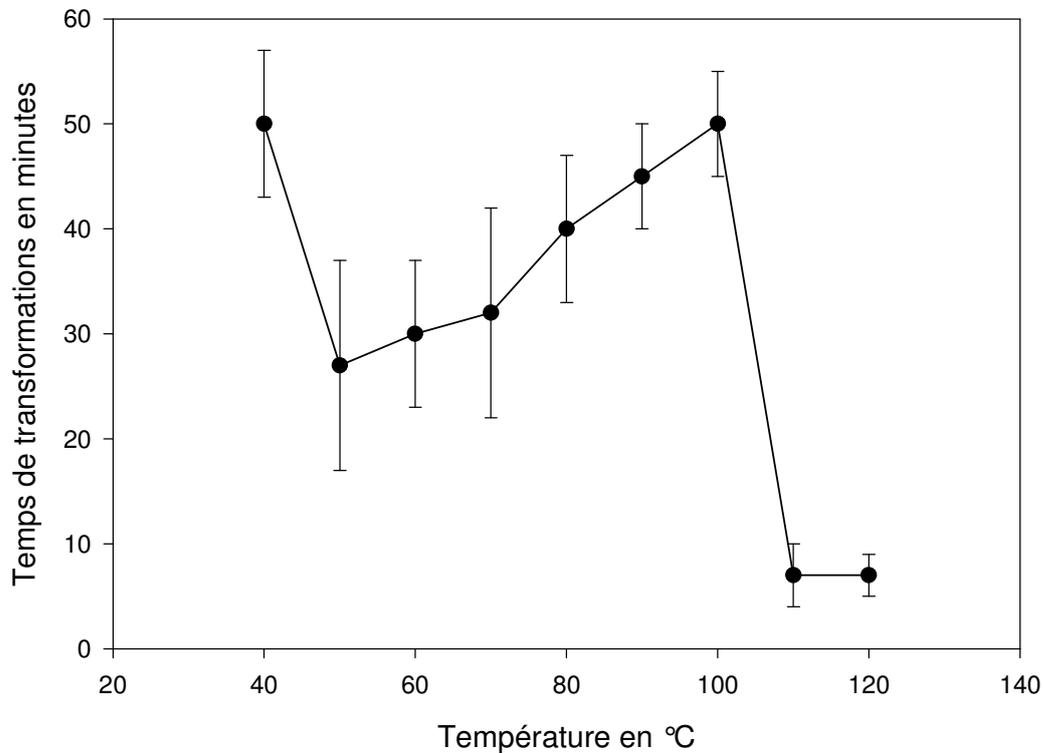


Figure 30: Evolution du temps de fin de transformation en fonction de la température de déshydratation pour une taille de grain d'environ 500 μm , avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous vide primaire. La ligne continue n'est ici qu'un guide.

Ce même comportement est observé pour les différentes tailles de grains et de façon reproductible. Pour les différentes températures de déshydratation isotherme, l'évolution du temps de déshydratation en fonction de la température met en évidence l'importance du paramètre température sur la durée totale de déshydratation. Cette durée est une grandeur propre à l'échantillon placé sous certaines conditions. Le débit d'eau pendant la déshydratation isotherme a été étudié par Armelle De Gussemé⁽⁷⁵⁾ par des analyses thermogravimétrique (ATG). L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température. Cette méthode d'analyse permet de suivre les processus de déshydratation. Les analyses sont effectuées à partir de l'appareil TGA Q500 de TA Instruments. Le principe de la mesure consiste à placer un échantillon de masse comprise entre 5 et 10 mg dans une nacelle réglée en température et balayée par un flux d'azote sec sur une microbalance. Les évolutions de masse de

l'échantillon sont mesurées avec une précision de $0,1\mu\text{g}$. Dans notre cas nous relèverons les évolutions de masse en fonction du temps pour différentes températures d'isothermes. La déshydratation totale est obtenue pour une perte de masse de 9,5% qui représente la variation de masse correspondant à la perte de $2\text{H}_2\text{O}$

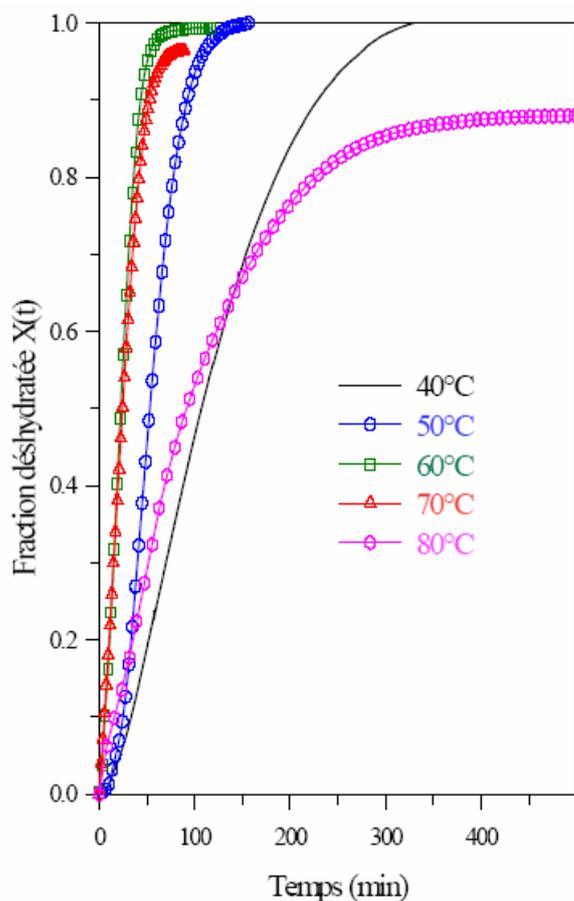


Figure 31: Evolution de la fraction déshydratée du tréhalose dihydrate pour différentes températures⁽⁷⁵⁾ réalisée par De Gusseme A.

La courbe (figure 31) représente l'analyse thermogravimétrique de grains dont la taille est supérieure à $200\mu\text{m}$. La courbe de l'évolution de la fraction déshydratée fait apparaître un ralentissement du processus de déshydratation pour les températures supérieures à 60°C . Pour les isothermes 40°C , 50°C et 60°C l'évolution de la fraction d'échantillon déshydratée diminue en fonction du temps. A 40°C le temps de déshydratation est de l'ordre de 300 minutes et à 60°C il est de 75 minutes. A partir de 70°C la tendance s'inverse. Le temps de déshydratation est quasiment le même à 60°C qu'à 70°C . A 80°C la déshydratation est complète pour une durée de 8 heures.

III-5b-5) La vitesse de chauffe :

Pour étudier l'influence de la vitesse de chauffe, nous avons placé des grains de taille moyenne d'environ 500 μm sous vide primaire aux températures d'isothermes 40°C, 60°C, 80°C, 100°C et 120°C.

Les températures d'isothermes sont atteintes avec des vitesses de chauffe de 10°C/min, 20°C/min et 50°C/min.

Pour la vitesse de chauffe de 10°C par minute, et pour toutes les températures d'isothermes nous obtenons la phase α -anhydre en fin de déshydratation.

Pour la vitesse de chauffe de 20°C par minute, et pour toutes les températures d'isothermes inférieures à 100°C nous obtenons la phase α -anhydre en fin de déshydratation. Pour les températures de 100°C et 120°C nous obtenons la phase amorphe ou transitoirement la phase α -anhydre qui se transforme en amorphe en fin de déshydratation.

Pour la vitesse de chauffe de 50°C par minute, les températures d'isothermes inférieures à 100°C donnent la phase α -anhydre en fin de déshydratation. Pour la température de 100°C nous obtenons la phase amorphe stable ou transitoirement la phase α -anhydre qui se transforme en phase amorphe stable. A 120°C nous obtenons la phase β -anhydre stable en fin de déshydratation.

III-6) Discussion :

Pendant la déshydratation du tréhalose dihydrate, le réseau cristallin est déstabilisé par le retrait des molécules d'eau et la rupture de certaines liaisons hydrogènes. Il en résulte une réorganisation structurale du réseau cristallin soit vers une forme cristalline α ou β anhydre soit vers la formation d'un amorphe. La compréhension et la maîtrise de ces transformations induites par déshydratation restent largement empiriques. L'évacuation rapide des molécules d'eau de la surface produirait une destruction de l'édifice cristallin⁽⁹²⁾. A partir des analyses par diffraction X⁽⁸⁰⁾ il a été montré que le processus de déshydratation détruirait le réseau cristallin du dihydrate et donnerait naissance à une nouvelle phase. Par un processus de relaxation cette nouvelle phase désorganisée donnerait la phase cristalline α -anhydre métastable.

Les diverses expériences réalisées montrent clairement que la température de déshydratation ne constitue pas à elle seule le paramètre permettant de prédire l'état structural du tréhalose après déshydratation. Les paramètres « vitesse de chauffage pour atteindre la température de déshydratation isotherme » et « pression sous laquelle se trouve l'échantillon » jouent également des rôles importants.

Ainsi en plaçant l'échantillon sous un vide primaire (0,1 Torr) et pour des vitesses de chauffe faibles 10°C/min la forme cristalline α -anhydre est obtenue de façon reproductible en fin de déshydratation, quelque soit la taille des grains. Il faut cependant noter que la durée de déshydratation est fonction de la taille des grains. Nous montrons clairement que la reproductibilité n'est obtenue que pour des échantillons placés sous atmosphère contrôlée.

De plus, nous montrons également l'importance du paramètre vitesse de chauffe pour atteindre les températures d'isothermes. Ainsi pour des vitesses de chauffe importantes, (50°C/min) le résultat final de déshydratation est la forme amorphe pour des températures d'isothermes autour de 100°C

	Vitesse de chauffe 10°C/min	Vitesse de chauffe 20°C/min	Vitesse de chauffe 50°C/min
Température d'isotherme 40°C	Phase α	Phase α	Phase α
Température d'isotherme 60°C	Phase α	Phase α	Phase α
Température d'isotherme 80°C	Phase α	Phase α	Phase α
Température d'isotherme 100°C	Phase α	Amorphe ou Phase α transitoire	Amorphe ou Phase α transitoire
Température d'isotherme 120°C	Phase α	Amorphe ou Phase α transitoire	Phase β stable

Tableau 4: Résumé des conditions expérimentales et produits finaux pour la déshydratation sous vide primaire.

L'observation d'un mélange de phase amorphe et de phase α -anhydre pour des températures d'isothermes élevées (100°C et 120°C) atteintes à des vitesses de chauffe élevées (20°C/min et 50°C/min) pourrait s'expliquer par un modèle développé par F. Affouard et al.⁽⁹³⁾.

Une hypothèse de ce modèle propose que la phase α -anhydre n'est stable qu'en dessous de T_g (119°C) en comparaison avec l'état amorphe. Pour les températures inférieures à T_g la phase α -anhydre existe de façon métastable grâce à la dynamique du matériau beaucoup trop lente pour donner l'état amorphe pourtant plus stable. De plus, ils expliquent l'apparition de l'état amorphe en présence de la phase α -anhydre, proche de T_g pour des températures de chauffe importantes par la cinétique de perte d'eau résultant du cycle thermique appliqué. Dans ces conditions de températures voisines de T_g et pour des rampes de chauffe grandes, il pourrait se produire en surface une déshydratation rapide donnant l'état amorphe. Cette couche d'état amorphe serait plus imperméable à l'évacuation de l'eau ralentissant ainsi la cinétique de déshydratation du reste de l'échantillon. Le cœur du grain serait alors transformé dans la phase α -anhydre. L'établissement de l'équilibre ne serait plus gouverné par les lois de transformation de phase classique (nucléation croissance) mais par des lois d'hydrodynamique.

La détermination du temps de déshydratation pour chaque température d'isotherme et pour les différentes tailles de grains a permis de caractériser la cinétique de transformation de la phase dihydrate en α -anhydre. Cette cinétique a été établie par l'évolution de la fréquence du pic à 2934 cm^{-1} particulièrement sensible à la transformation de la forme cristalline dihydrate en α -anhydre du tréhalose. Le passage de la forme cristalline dihydrate vers la forme cristalline α -anhydre se ferait suivant une loi exponentiellement décroissante simple (Figure 29). L'ajustement de la courbe sur une décroissance exponentielle simple donne l'équation :

$$v_{(2934\text{cm}^{-1})} = 2933,79 + 11,46 e^{-0,067 t(\text{minute})} \quad (6-2)$$

et un coefficient de corrélation de 99,1%.

L'évacuation des molécules d'eau pourrait alors se faire par des canaux et les espaces entre les couches du matériau jusqu'à la surface selon les mêmes hypothèses développés par F. Affouard et al.⁽⁹³⁾. La durée totale d'évacuation de l'eau obtenue à différentes températures d'isothermes permettrait de poser une hypothèse sur le ralentissement observé pour des températures autour de 80°C. La nouvelle phase α -anhydre obtenue au cours de la déshydratation, apparaîtrait d'abord en surface et serait plus perméable que la phase dihydrate au cœur du grain de tréhalose (non déshydraté).

Cependant l'ensemble des mécanismes de déshydratation du tréhalose reste encore très controversé. La maîtrise des mécanismes de transformation de phase est un challenge pour contrôler et prédire la structure , la microstructure et le degré de stabilité des différentes phases cristalline et amorphe pour les processus industriels. Elle est aussi indispensable pour étudier et comprendre les propriétés bioprotectrices exceptionnelles du tréhalose.

IV) Instrumentation de la sortie micro-Raman pour la lyophilisation

IV-1) Contexte de l'étude :

La lyophilisation est un procédé de déshydratation employé de façon courante dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique. Elle permet l'obtention d'un produit sec (dont la durée de conservation est importante) sans avoir à subir les dégradations parfois inévitables induites par le chauffage et inhérentes au procédé de déshydratation. Les études menées autour de la lyophilisation ont un double objectif qui s'inscrit dans le projet de recherche du laboratoire (2006-2009):

- Un objectif de technique appliquée. La lyophilisation sera étudiée afin d'affiner les paramètres du processus pour obtenir un rendement maximum pour des quantités industrielles. Le travail présenté dans ce mémoire constitue une première approche de la technique qui entrera également dans la cadre de l'ERT (Equipe de Recherche Technologique) Matériaux Thérapeutiques : Maîtrise des états amorphes en partenariat avec les établissements Roquette, AstraZeneca, Sanofi Aventis et TA Instruments. En effet, la nature de l'état amorphe pourrait conditionner l'efficacité des médicaments et leurs stabilité dans le temps en relation avec la biodisponibilité.

- La lyophilisation constitue également une voie possible d'amorphisation qui permettra d'étudier la biodisponibilité des médicaments liée à la nature du lyophilisat.

D'un point de vue plus fondamental, lors du processus de lyophilisation le système est placé dans une situation bien particulière représenté dans le diagramme de phase (figure 32) correspondant à une température T_g' et une concentration C_g' . Des études⁽⁹⁴⁾ antérieures montrent l'intérêt fondamental des analyses à cette température. Il apparaît intéressant d'analyser la description structurale d'un tel état ainsi que son évolution au cours du temps. Il pourrait exister une relation entre les nano organisations et les propriétés structurales du lyophilisat obtenu. Des investigations micro Raman in situ devraient apporter des informations précises sur ces régions très particulières des diagrammes de phase qui ont un impact de première importance sur la compréhension de la stabilité des états amorphes formés et de leur propriété de cryoprotection des sucres. La très grande sensibilité de la fenêtre spectrale basses fréquences à détecter des nano-domaines cristallisés, associée à la très rapide capacité d'acquisition du spectromètre Raman font de celui-ci un puissant outil d'investigation structurale en temps réel de la matière (désordonnée) à l'échelle du nanomètre.

IV-2) Description générale de la lyophilisation :

Le processus de lyophilisation (Freeze drying) consiste à retirer l'eau d'une solution « congelée » par sublimation de désorption. Il est souvent décrit comme un processus composé de trois étapes :

1. La congélation (Freezing),
2. Le séchage primaire (primary drying),
3. Le séchage secondaire (secondary drying).

IV-2a) La congélation :

La congélation de la solution engendre la formation de cristaux ou simplement de noyaux. La solution peut être sous refroidie et de ce fait la formation de glace apparaît bien en dessous de 0°C. Une congélation rapide entraîne l'apparition de petits cristaux de glace. Ceux-ci favorisent la sublimation lors du séchage primaire mais ont pour effet de ralentir le séchage secondaire. La transformation de l'eau en glace lors de la congélation a pour effet d'augmenter la concentration de la solution et, par là même, la viscosité. A un certain point, une valeur de saturation est atteinte correspondant à une température T_g' (Température de transition vitreuse associée à une concentration maximum de la solution congelée).

IV-2b) Le séchage primaire :

Dans cette étape la glace séparée de la solution est sublimée. Cette étape nécessite le contrôle de deux paramètres :

- La température,
- La pression.

La vitesse de sublimation de la glace du produit congelé dépend de la différence entre la pression de vapeur dans le produit et celle dans le piège à glace. Les molécules migrent de la pression (la plus haute) du produit vers la surface (où la pression est plus basse). La température à laquelle l'opération s'effectue doit être un compromis entre la température nécessaire à maintenir le produit congelé et la température pour laquelle la pression de vapeur du produit est maximum. Ce compromis est la clé de l'optimisation de cette étape. Il est connu que les solutions de sucres peuvent subir des « changements structuraux » dans cette

étape si la solution est congelée en dessous de la température correspondant à l'eutectique, cela engendre un phénomène d'effondrement (collapse) de la matrice. Pour éviter ce phénomène une méthode consiste à rester en dessous d'une température critique (critical collapse temperature) qui est de -32°C pour le sucre.

IV-2c) Le séchage secondaire :

Après la seconde étape, il peut subsister jusqu'à $7 - 8\%$ ($\approx 10\%$) d'humidité résiduelle. Il est donc nécessaire de poursuivre le séchage à plus haute température. Le processus est appelé désorption isotherme car il y a un phénomène de désorption de l'eau de la matrice. La température est généralement supérieure à la température ambiante. La durée de cette procédure est approximativement de un tiers à la moitié de la durée de l'étape précédente. Cette durée représente le temps pendant lequel le produit passe de la température de séchage primaire à la température de séchage secondaire. Cette durée est typiquement de plusieurs heures.

IV-3) Description du processus de lyophilisation pour les mélanges sucres-eau :

Lors de la congélation de notre solution de tréhalose à 10% en masse, il y a création de cristaux de glace accompagnée d'une diminution de la quantité d'eau dans la solution et d'une augmentation de la concentration de tréhalose (phénomène de cryo-concentration). Cela se traduit par un déplacement sur la courbe de congélation (courbe verte) vers des concentrations plus importantes. La concentration en tréhalose de la solution liquide devrait croître jusqu'au point d'existence de la dernière goutte de liquide (intersection de la courbe de congélation de l'eau et de la courbe de solubilité du tréhalose). Cependant si le liquide restant peut être refroidi la concentration continue d'augmenter suivant la ligne d'état métastable (courbe rouge) jusqu'à son intersection avec la ligne des températures de transition vitreuse (courbe bleue) déterminée à partir de la loi de Gordon-Taylor donnée par la relation (6-3).

$$Tg = \frac{w_1 Tg_1 + K w_2 Tg_2}{w_1 + K w_2} \quad \text{avec} \quad K = \frac{\Delta Cp_2}{\Delta Cp_1} \quad (6-3)$$

Un refroidissement supplémentaire n'entraîne plus aucun changement d'état dans le matériau.

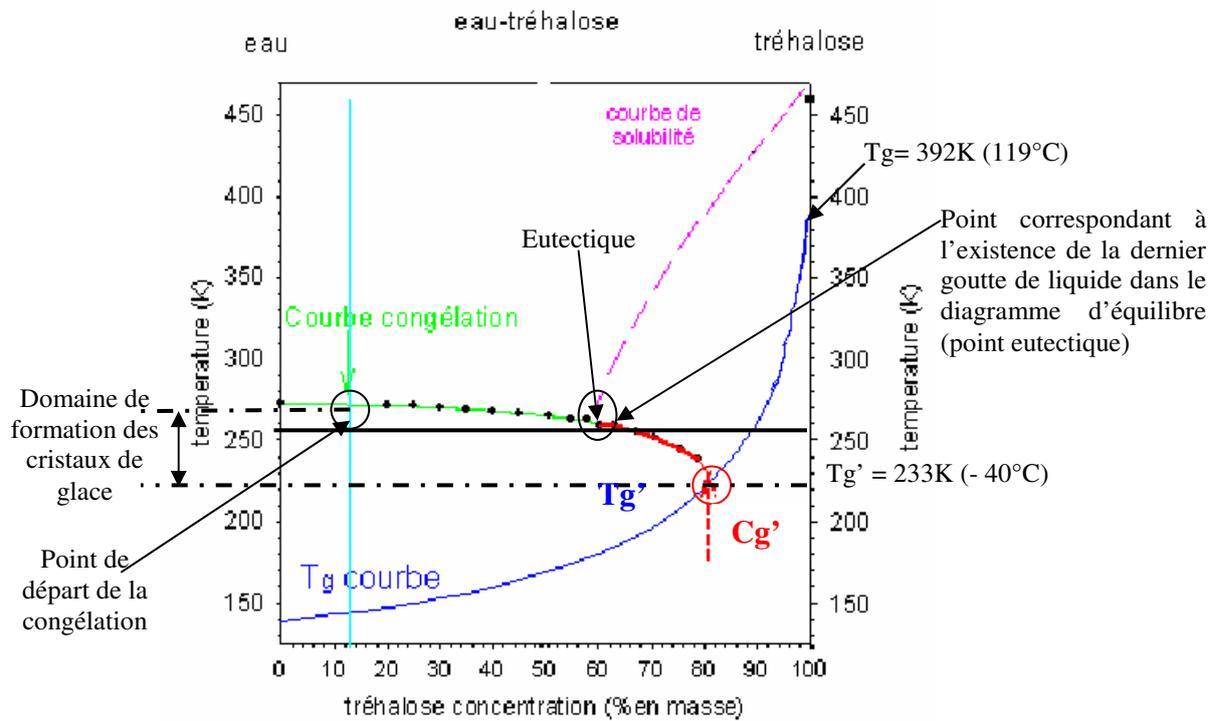


Figure 32: Diagramme d'état.

A partir d'une faible concentration en tréhalose dans l'eau ($\approx 10\%$) on aboutit à une température de transition vitreuse T_g' de -40°C ⁽⁹⁵⁾ alors que le composé pur a une température de transition vitreuse T_g de 119°C .

D'autre part, la lyophilisation est notamment étudiée dans l'usage de nouveaux agents thérapeutiques comme les protéines et les peptides qui demandent une stabilisation de leur formulation en solution aqueuse mais qui nécessitent un produit final sec pour une conservation prolongée. La lyophilisation de ces nouveaux matériaux requiert l'usage d'additifs comme par exemple des sucres pour préserver la structure des protéines au cours du processus de refroidissement. Les sucres jouant un rôle de cryoprotectant⁽⁹⁶⁾.

IV-4) Les expériences de lyophilisation :

Mon apport aux expériences de lyophilisation a été :

- d'adapter la platine de lyophilisation sur la sortie « micro » du spectromètre.

- d'établir un protocole expérimental reproductible afin d'obtenir un produit final dans la phase amorphe.
- d'analyser les paramètres les plus sensibles à l'obtention d'un « bon » lyophilisat.
- de débiter une optimisation de ces paramètres.

L'optimisation des paramètres, même dans le cas de très faibles variations peut être source d'économies très importantes sur des quantités industrielles. Enfin la lyophilisation est surtout décrite par des connaissances empiriques. Une étude scientifique pourrait permettre de mieux comprendre les phénomènes physiques liés à cette technique expérimentale.

Les expériences de lyophilisation sont réalisées avec des solutions à 10% en masse de tréhalose dans l'eau.

IV-4a) Le protocole de lyophilisation :

Pour les expériences de lyophilisation l'environnement échantillon est le même que pour les expériences de déshydratation décrites au paragraphe V-3) du chapitre V. De la même manière, le schéma de l'expérience est identique à celui décrit au paragraphe III-3) du chapitre VI. La différence entre les expériences de déshydratation et de lyophilisation est le protocole de traitement thermique.

L'étude de lyophilisation est exclusivement réalisée sur le tréhalose sous forme de mélange binaire : tréhalose/eau sans adjonction d'autre principe actif.

Le protocole de traitement thermique est représenté à la figure 34. La courbe en trait plein représente l'évolution de la température et la courbe en pointillé l'évolution de la pression. Le diagramme du protocole de lyophilisation présente les différentes étapes :

1. L'étape de congélation de la solution à -45°C obtenue avec une vitesse de 10°C par minute pendant 2 heures afin d'obtenir des cristaux de glace. La température de congélation est choisie pour que l'ensemble de l'échantillon ait au moins atteint la température T_g' .
2. L'étape de dessiccation primaire qui consiste à sublimer la glace lors d'une isotherme à -9°C obtenue après réchauffage avec une vitesse de 10°C par minute sous vide primaire de 10×10^{-3} mTorr soit $13,3 \times 10^{-3}$ mbar pendant 10 heures. La température de dessiccation primaire est choisie pour obtenir le phénomène de sublimation ($< 0^{\circ}\text{C}$).

3. L'étape de dessiccation secondaire qui permet de terminer le séchage de l'échantillon à 30°C obtenue par réchauffage avec une vitesse de 10°C par minute sous vide primaire de 10^{-3} mTorr soit $1,33 \times 10^{-3}$ mbar pendant 10 heures. La température de dessiccation secondaire est choisie légèrement supérieure à la température ambiante et inférieure au Tg du tréhalose pur.

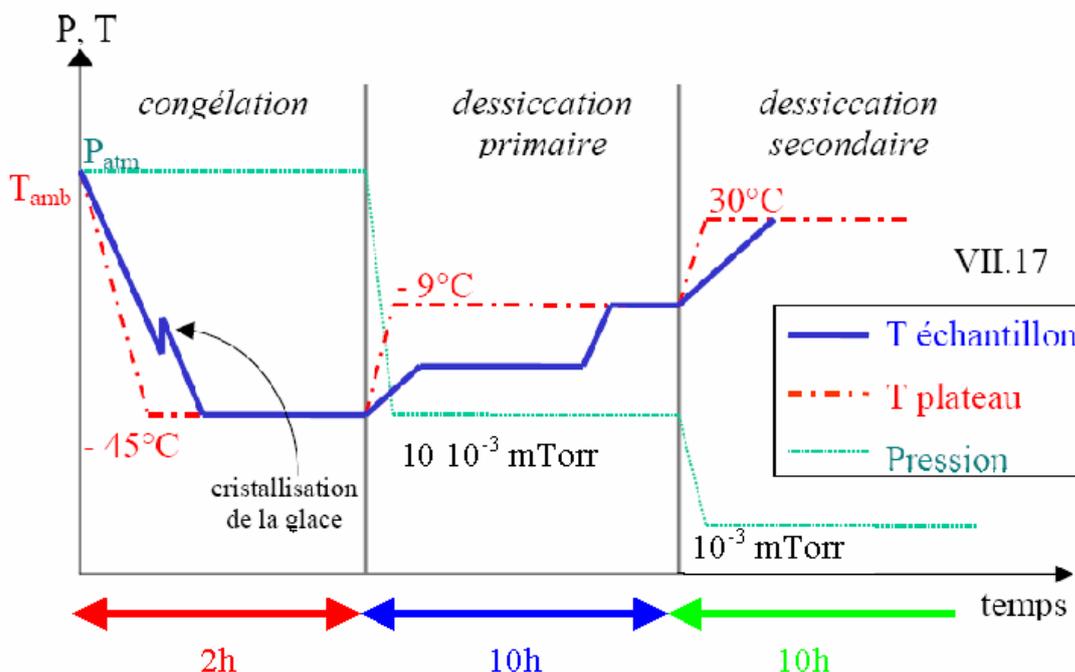


Figure 33: Cycle du protocole de lyophilisation.

IV-4b) Caractéristiques visuelles du lyophilisat du tréhalose :

Les images des lyophilisations du tréhalose sont réalisées par microscopie optique avec un objectif X10. Pour donner un ordre de grandeur, un insert d'échelle d'unité 0,01 mm est ajouté sur les images. La figure 34 montre l'image d'une lyophilisation réussie du tréhalose. Une première analyse macroscopique visuelle permet d'estimer la qualité d'une lyophilisation. Il faut que le volume du lyophilisat occupe tout le volume de la solution. Une diminution de volume signale des problèmes d'effondrement⁽⁹⁷⁾, de « collapse ». Ensuite, les images d'une lyophilisation réussie doivent présenter un matériau avec une grande porosité. Les pores et les canaux ont permis l'évacuation de l'eau au cours des différentes étapes du processus. En comparaison, avec la figure 34 représentant une lyophilisation réussie, la figure 35 présente l'image d'une lyophilisation effondrée.

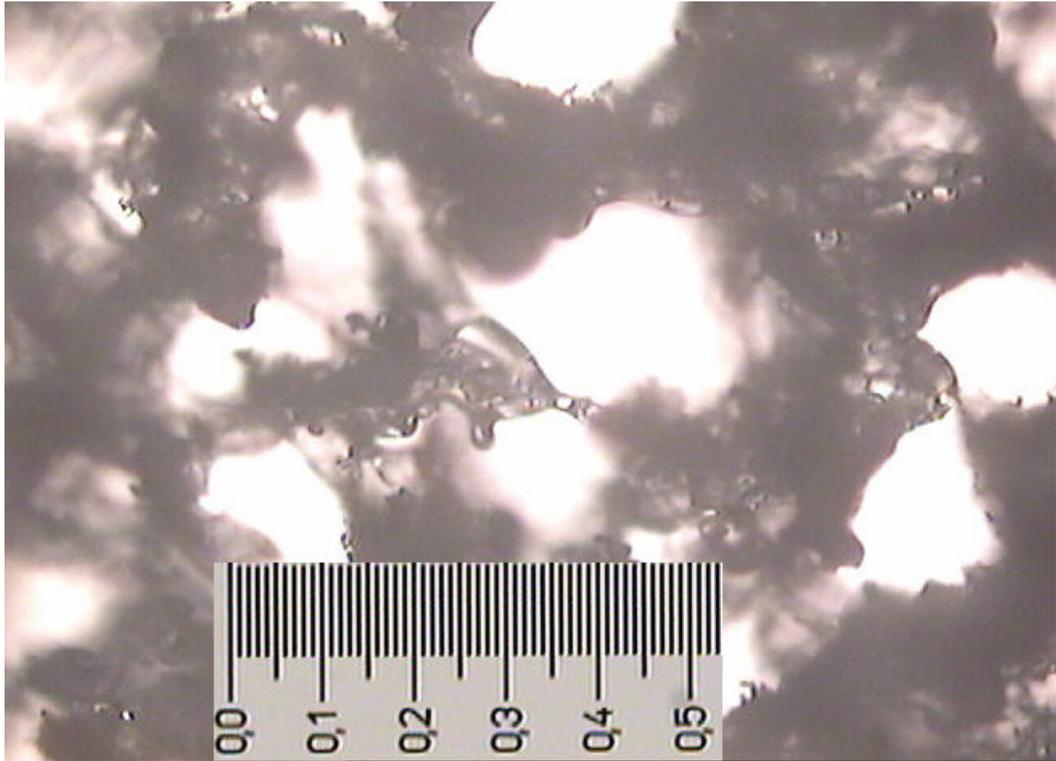


Figure 34: Image optique au microscope de la lyophilisation du tréhalose X50.

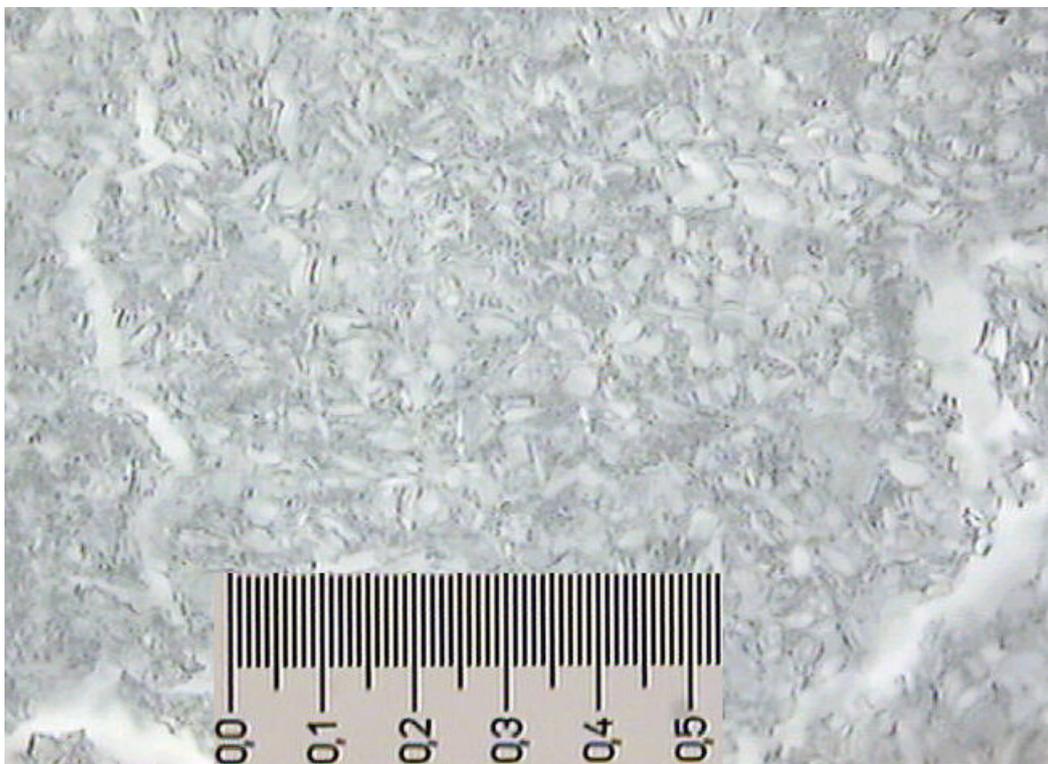


Figure 35: Image optique d'une lyophilisation effondrée du tréhalose X50.

Le caractère non effondré, « non collapsé », est un critère très important pour la qualité et la stabilité du produit lyophilisé. La figure 35 représentant l'image d'une lyophilisation effondrée montre le caractère de micro-stucturation résultant de l'effondrement. Il est également possible d'apercevoir les canaux qui ont permis l'évacuation d'une partie de l'eau. Pour vérifier le caractère amorphe du tréhalose lyophilisé, l'échantillon sera analysé in-situ par spectroscopie Raman.

IV-5) Analyse de la lyophilisation du tréhalose :

Le caractère amorphe du lyophilisat est comparé à des échantillons de tréhalose amorphe obtenu par :

- broyage mécanique pendant 20 heures sous un flux d'azote sec dans un broyeur planétaire.
- Application d'une très haute pression de 10 Giga Pascal
- déshydratation à une température d'isotherme de 120°C après réchauffage de l'échantillon avec une vitesse de 20°C par minute sous un vide primaire de 0,1 mTorr

Les spectres Raman hautes fréquences des phases finales obtenues par broyage, par application de hautes pressions, par déshydratation et par lyophilisation montrent l'existence d'état amorphe caractérisé par la présence de bandes d'intensité très larges en comparaison de celles observées dans différentes phases cristallines (figure 19a).

La partie hautes fréquences de 2600 à 3800 cm^{-1} correspondant à la bande de vibration des liaisons CH et OH ne présente pas de différences notables pour les quatre méthodes d'obtention de l'état amorphe.

Le spectre de la phase amorphe obtenu sous pression semble sensiblement différent des autres spectres.

En fait, la forme générale des spectres est globalement la même (caractère amorphe) et le glissement des bandes de vibrations associées aux élongations CH (repère 1 figure 34) n'est que la conséquence attendue de l'effet de la pression par rapport aux spectres enregistrés à pression atmosphérique.

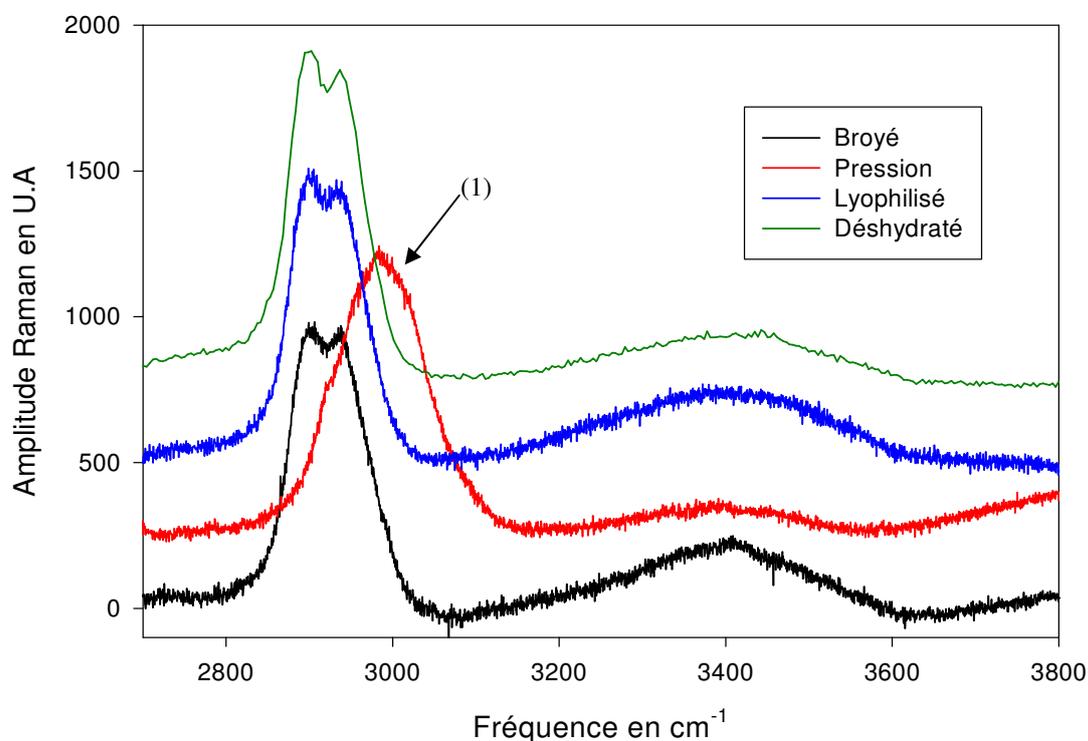


Figure 36: Les spectres Raman hautes fréquences du tréhalose amorphe obtenus par différentes voies.

IV-6) Discussion :

Ces résultats montrent que l'on peut obtenir la phase amorphe du tréhalose par déshydratation, lyophilisation, broyage et par pression. La maîtrise de l'état amorphe s'inscrit dans un des objectifs du laboratoire et représente une étape indispensable pour la compréhension des propriétés bioprotectrices du tréhalose. Les paramètres les plus sensibles à l'obtention du lyophilisat de bonne qualité sont :

1. La température de congélation de manière à être sous la température T_g' afin que le maximum d'eau de la solution soit transformé en glace.
2. Les vitesses de refroidissement et de chauffage utilisées dans les rampes de températures.

D'autre part, la possibilité du tréhalose d'atteindre l'état amorphe par différentes voies complètement indépendantes constitue une originalité.

Enfin le tréhalose prend un intérêt particulier pour l'étude de l'état amorphe. Il s'agit de déterminer si le tréhalose présente un comportement de poly-amorphisme comparable à celui observé dans le triphénylphosphite ou dans la glace.

Le prolongement de ces travaux consiste à étudier la stabilité dans le temps de ces différents états amorphes et à analyser les processus de recristallisation (éventualité de polymorphisme cristallin) de ces états amorphes obtenus par ces différentes voies. Des études des différentes régions spectrales permettront l'étude de la conformation des sucres, de l'ordre local et de l'ordre à longue portée à l'intérieur de nano domaines. De même que l'étude du vieillissement autour de la température T_g' semblent également très intéressante, tout comme l'étude du phénomène de collapse lui même.

Ces travaux ouvrent également un large champ d'étude du comportement à la ré-hydratation avec notamment l'utilisation d'une platine à humidité contrôlée.

V) Instrumentation de la sortie macro-analyse :

V-1) Description de l'expérience :

L'intérêt du dispositif mécanique conçu et réalisé à partir du cryostat OPTISTAT CF de la société Oxford Instruments consiste à pouvoir réaliser avec le même appareillage des études Raman sur des solides ou liquides dans une gamme importante de températures (1,5K à 700K). L'un des avantages du cryostat OPTISTAT CF est de pouvoir tremper rapidement les échantillons à basses températures par introduction directe de ces derniers dans le dispositif préalablement réglé en température. Le deuxième avantage est de pouvoir suivre des cinétiques de transformation très longues grâce à la stabilité thermique ($\pm 0,1\text{K}$) et la faible consommation (0,55 litre par heure à 80K) de ce dispositif. Enfin ce cryostat permet l'utilisation d'échantillons de diamètre jusqu'à 15 mm.

Le schéma du montage du cryostat OPTISTAT CF est représenté sur la figure 37. Le système de circulation de liquide cryogénique est le même que celui utilisé pour le cryostat Microstat.

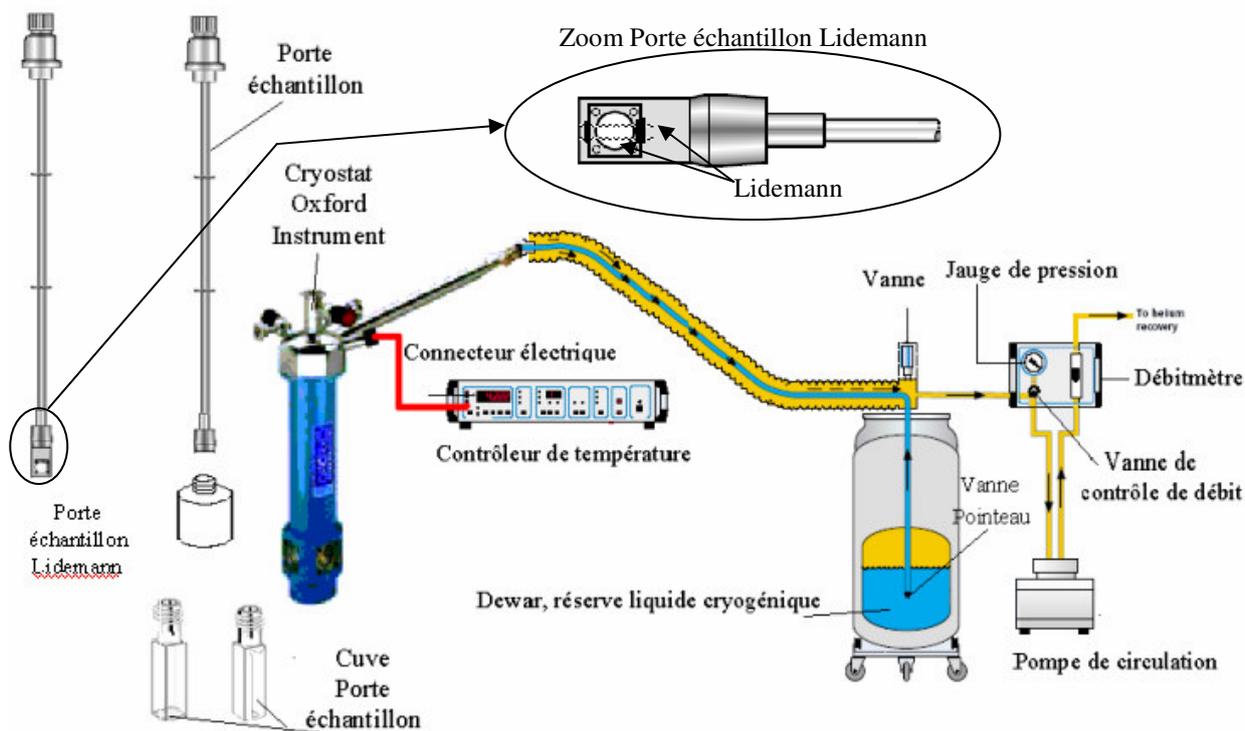


Figure 37: Schéma d'utilisation du cryostat.

Mon apport au niveau du développement de l'environnement échantillon a été de concevoir un système mécanique permettant de positionner précisément le cryostat devant la sortie

macro-analyse du spectromètre. Le cahier des charges nécessite une position stable de l'échantillon tout en permettant son ajustement dans le faisceau laser sonde. Cette contrainte fut rendue plus complexe par le poids du cryostat (3,7kg). Pour assurer la stabilité du montage, le dispositif s'appuie sur l'utilisation d'un plateau réglable en hauteur fixé sur le châssis du spectromètre. Le réglage des pieds du plateau est très important pour ne pas créer de contraintes mécaniques qui risqueraient d'entraîner un désalignement optique du spectromètre. L'ajustement fin de la position est obtenu par un système de glissière commandé par des vis de réglage à pas fin. Le réglage dans la direction du faisceau laser est réalisé par déplacement du dispositif de focalisation. Enfin, deux types des porte échantillons ont été réalisés. L'un permet l'utilisation d'échantillons dans des tube capillaires (Lindemann) et l'autre dans des cellules de verre.

Le porte échantillon « Lindemann » permet une étude simultanée de plusieurs capillaire de petits volume (≈ 2 à 3mm^3) grâce au déplacement latéral du cryostat qui positionne un des échantillons choisis dans l'axe du faisceau laser incident. Le deuxième porte échantillon est réalisé à partir de cellules optiques Hellma de $1,2\text{ cm}^3$ et $0,6\text{ cm}^3$, étanches en Suprasil, fixées sur la tige porte échantillon. La figure 38 représente une photographie du montage réalisé avec les différents dispositif de réglage.

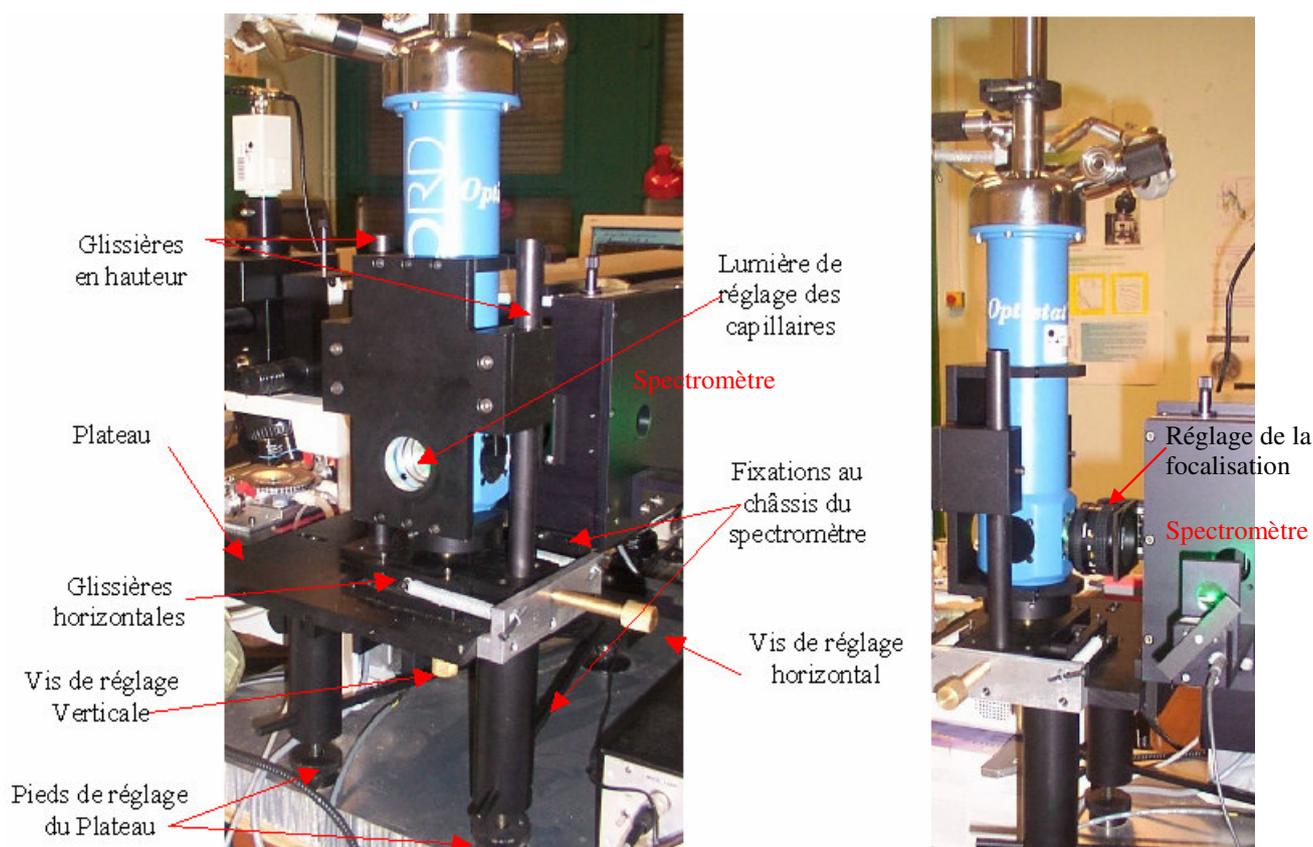


Figure 38: Photographies du montage mécanique du cryostat.

V-2) Contexte de l'étude :

Un autre objectif de mon travail de thèse a consisté à concevoir un montage expérimental destiné au positionnement d'un cryostat nécessaire à l'étude Raman d'analyses macroscopiques (solides ou liquides) en fonction de la température. La finalisation de ce travail a permis la réalisation d'une partie des expériences de la thèse de Thomas Denicourt⁽⁴⁷⁾ qui seront résumées dans la suite de ce paragraphe.

Dans le cadre des études des systèmes vitrifiables et des problèmes liés à la métastabilité des phases désordonnées, l'utilisation des cristaux plastiques est particulièrement intéressante. A hautes températures, ces cristaux présentent une phase à désordre orientationnel appelé phase plastique. Les centres de masse des molécules forment un réseau périodique, mais les molécules présentent un désordre d'orientation dynamique. Il n'y a pas de périodicité des positions atomiques. Dans certains cas, cette phase plastique peut être sous refroidie et est alors susceptible de donner sous trempe profonde un état désordonné gelé. On parlera alors de cristaux vitreux. Dans ces derniers, la dynamique de relaxation des mouvements de réorientation des molécules apparaît, en de nombreux points, semblable à la dynamique de

relaxation des liquides formateurs de verre.⁽⁹⁸⁾. L'existence dans ce type de matériaux d'un réseau cristallin périodique constitue alors une aide potentielle supplémentaire aux analyses expérimentales structurales et dynamiques de ces systèmes.

V-3) Le cyanoadamantane :

La molécule de cyanoadamantane, molécule rigide de formule $C_{10}H_{15}CN$ est représentée à la figure 39. Dans la famille des cristaux plastiques, on trouve le cyanoadamantane (Cna) qui présente l'avantage de pouvoir donner des mono cristaux d'excellente qualité qui peuvent être facilement sous-refroidis sans dommage par trempe brutale en dessous d'une température T_g appelée température de transition vitreuse.

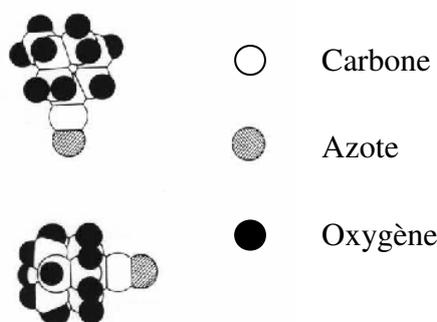


Figure 39: La molécule de cyanoadamantane

A pression atmosphérique, les différentes phases dans lesquelles peut se trouver le cyanoadamantane sont représentées par le diagramme de la figure 40.

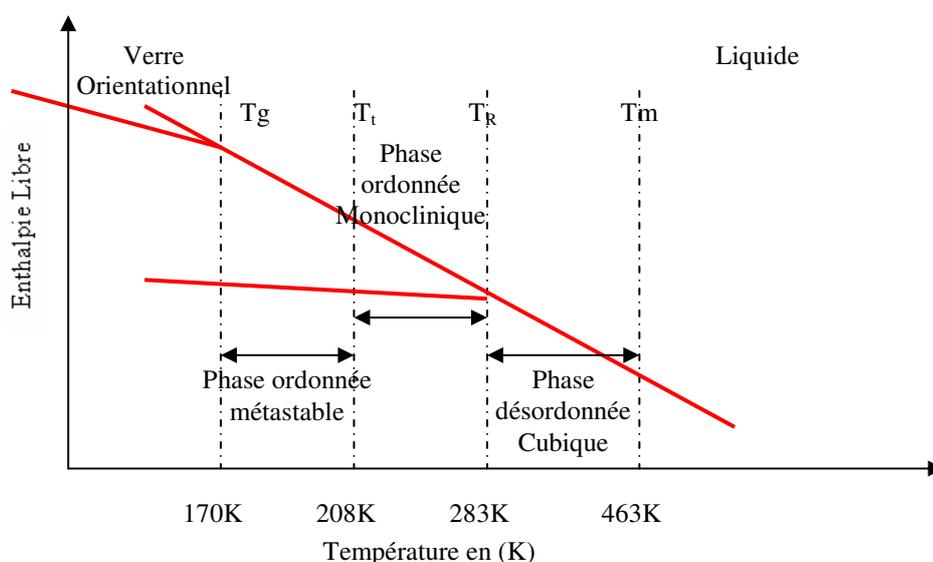


Figure 40: Diagramme de phase du cyanoadamantane.

V-3a) La phase plastique haute température :

Au dessus de $T = 283\text{K}$, à température ambiante, la phase stable est la phase plastique de structure cubique faces centrées F_{m3m} , avec un paramètre de $9,81\text{\AA}$ à $Z=4$, 295K. La phase plastique à haute température est caractérisée par un désordre dynamique d'orientation des molécules⁽⁹⁹⁾ décrit ci dessous :

- 1) Un basculement de la molécule entre six positions d'équilibre confondues avec les axes cristallographiques d'ordre 4. Le temps de résidence de chacune des positions est de $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-7}\text{s}$.
- 2) Une rotation rapide autour de l'axe dipolaire avec une période de $\tau_2 = 3,5 \cdot 10^{-12}\text{s}$

Les mouvements sont représentés sur la figure 41.

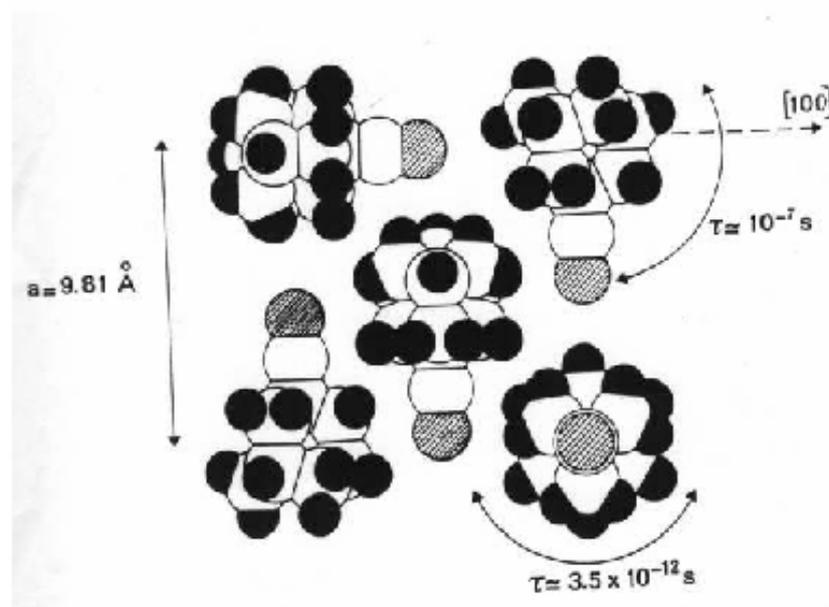


Figure 41: Illustration des mouvements et de la répartition des molécules de cyanoadamantane dans sa phase plastique à haute température.

V-3b) La phase ordonnée basse température :

En dessous de $T = 283\text{K}$, la phase ordonnée basse température⁽¹⁰⁰⁾ est monoclinique, de groupe spatial $C_{2/m}$. Cette phase ordonnée basse température est obtenue par refroidissement lent de la phase plastique haute température.

V-3c) La phase « cristal vitreux » :

En dessous de $T_g = 170\text{K}$, après une trempe rapide de la phase plastique, un état de verre orientationnel est obtenu accompagné du gel des mouvements des dipôles. Le réseau cubique faces centrées⁽¹⁰¹⁾ de centre de masse des molécules est conservé dans cette phase vitreuse.

De nombreuses analyses par diffraction X⁽¹⁰¹⁾ ont mis en évidence le développement d'un ordre à longue portée confiné dans de très petits domaines dans les premières étapes de transformation lors de trempes profondes. Cet ordre à longue portée serait de plus haute symétrie que la phase monoclinique mais son domaine de stabilité serait situé (voir figure 41) à plus basse température. Cette inversion de stabilité pourrait être lié à un phénomène de compétition entre le développement des ordres à longue portée à basse température qui pourrait expliquer la capacité du cyanoadamantane sous refroidi à se transformer dans la phase plastique. L'étude des cinétiques de transformation pour différentes profondeurs de trempe a donc été réalisée dans le but d'obtenir des informations sur le mécanisme de vitrification d'un cristal plastique : le cyanoadamantane.

L'objectif de ce travail de thèse était d'analyser le développement des nano organisations après des trempes (à différentes profondeurs) en relation avec les cinétiques de transformation vers l'état ultimement stable.

La spectroscopie Raman s'est avérée être une sonde parfaitement adaptée à la caractérisation structurale de nano domaines, à partir de l'analyse du profil de la susceptibilité Raman très basses fréquences [6 à 125 cm^{-1}], dont l'évolution très rapide (trempe profonde) en début de transformation nécessitait un temps d'acquisition très faible (quelques secondes).

L'analyse des cinétiques de transformation a été réalisée sur les raies à 496 cm^{-1} et 505 cm^{-1} . La transformation dans l'état ultimement stable est du premier ordre, il y a coexistence de phases (plastique et monoclinique). Il s'agit de vibrations qui sont très sensibles à l'environnement moléculaire. L'intensité de chacune de ces raies est proportionnelle au volume de matière dans chaque phase. On notera l'existence d'une raie insensible au changement de phase à 382 cm^{-1} .

V-4) Etude du cyanoadamantane⁽⁴⁷⁾ :

De façon à optimiser la rapidité de la trempe, le cryostat est préalablement réglé à la température désirée. Une fois la température de consigne atteinte, l'échantillon est placé

rapidement dans le cryostat de façon à réaliser un refroidissement « quasi-instantané ». Le cyanoadamantane sous forme de poudre est placé dans un tube capillaire de diamètre $\phi = 0,7\text{mm}$. Le volume de l'échantillon est alors de 2 à 3 mm^3 et favorise la trempe rapide. L'analyse des spectres de diffusion Raman sera réalisée dans la partie basse fréquence qui couvre un domaine allant de 6 à 600 cm^{-1} utilisant la longueur d'onde du laser $\lambda = 514 \text{ nm}$. Dans cette zone spectrale on trouve :

Les modes basses fréquences dans la zone [6 à 125 cm^{-1}] correspondent aux modes de vibrations liés aux vibrations de réseaux.

Le mode de déformation angulaire (« bending ») de la liaison par rapport à l'axe d'ordre 3 de la molécule $C-C\equiv N$ vers 150 cm^{-1} et certains modes intra-moléculaires 380 cm^{-1} , 496 cm^{-1} et 505 cm^{-1} .

V-4a) Caractéristiques spectrales :

La figure 42 présente les spectres du cyanoadamantane dans sa phase plastique repérée (a) à $T = 293\text{K}$ et dans la phase monoclinique référencée (b) à $T = 210\text{K}$.

Dans la phase plastique haute température, les modes basses fréquences [6 à 125 cm^{-1}] traduisent principalement les mouvements de rotation/libration des molécules couplés aux modes de vibrations. La bande de vibration basses fréquences de la phase plastique est l'enveloppe des modes de phonons de la phase monoclinique. Cela revient à dire que la multiplicité des environnements locaux crée une distribution des fréquences de vibration.

A plus hautes fréquences [250 à 600 cm^{-1}], on observe 8 modes internes. Dans cette gamme de fréquences se trouve le mode de fréquence $\approx 382 \text{ cm}^{-1}$ très peu sensible au passage de la phase plastique à la phase monoclinique, il sera utilisé comme référence pour la normalisation des spectres. Le mode à 505 cm^{-1} dans la phase plastique disparaît pour donner naissance à une raie à la fréquence de 496 cm^{-1} dans la phase monoclinique. Ces deux modes seront considérés comme représentatifs de la phase plastique désordonnée pour le mode à 505 cm^{-1} , et de la phase monoclinique ordonnée pour le mode à 496 cm^{-1} . La présence de ces deux pics dans le même spectre de diffusion Raman pendant les transformations sera la signature de la coexistence des deux phases plastique désordonnée et monoclinique ordonnée.

Ces deux pics à 505 cm^{-1} et à 496 cm^{-1} sont donc des sondes bien adaptées pour suivre les transformations isothermes du cyanoadamantane sous-refroidi.

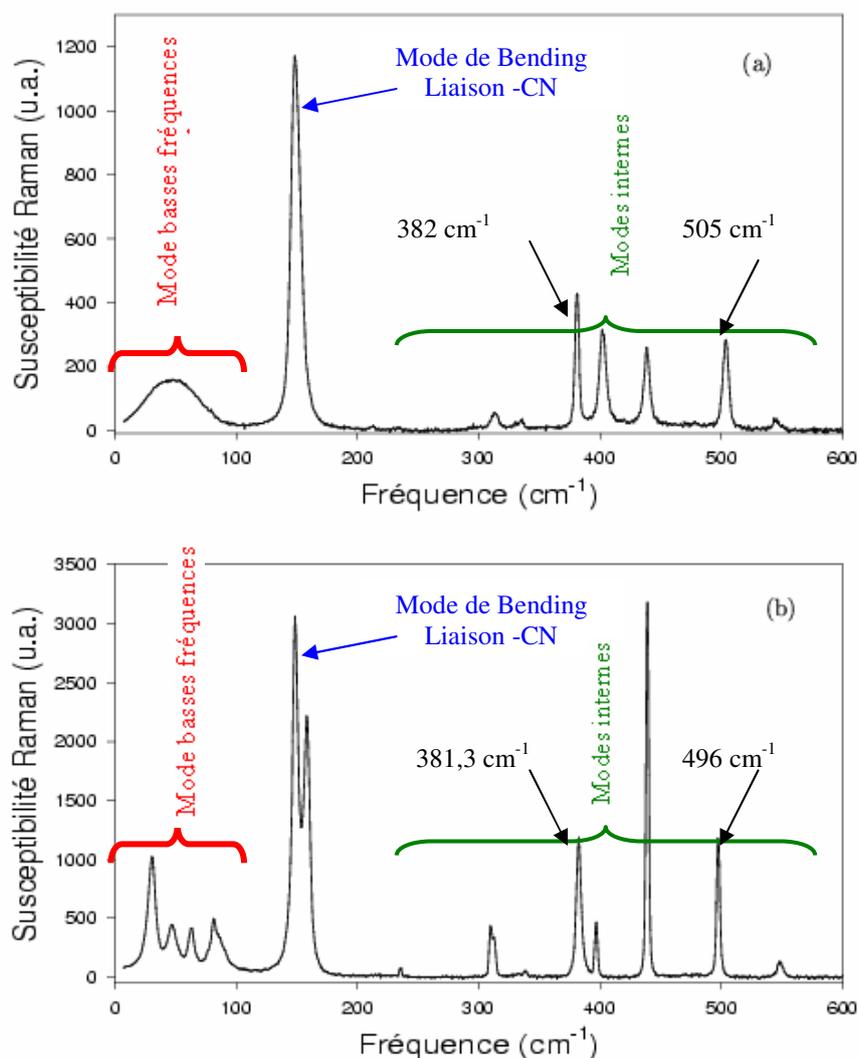


Figure 42: Spectre du cyanoadamantane dans la phase plastique (a) $T = 293\text{ K}$ et monoclinique (b) $T = 210\text{ K}$.

V-4b) Influence de la profondeur de trempe sur les transformations isothermes du cyanoadamantane sous-refroidi :

Dans le cadre de cette thèse, uniquement l'analyse systématique des cinétiques de transformation sera reportée, afin de montrer l'intérêt et la « souplesse » du montage réalisé. Cette analyse a été réalisée sur une large gamme de températures ($250\text{ K} - 170\text{ K}$). Elle a permis de mettre en évidence deux types de comportements temporels de la quantité de matière transformée, suivant la profondeur de trempe.

V-4b-1) Etude des trempes peu profondes : $T_{\text{Trempe}} \geq 200\text{K}$

La figure 43 montre l'évolution temporelle des spectres pour une transformation isotherme réalisée à 220 K.

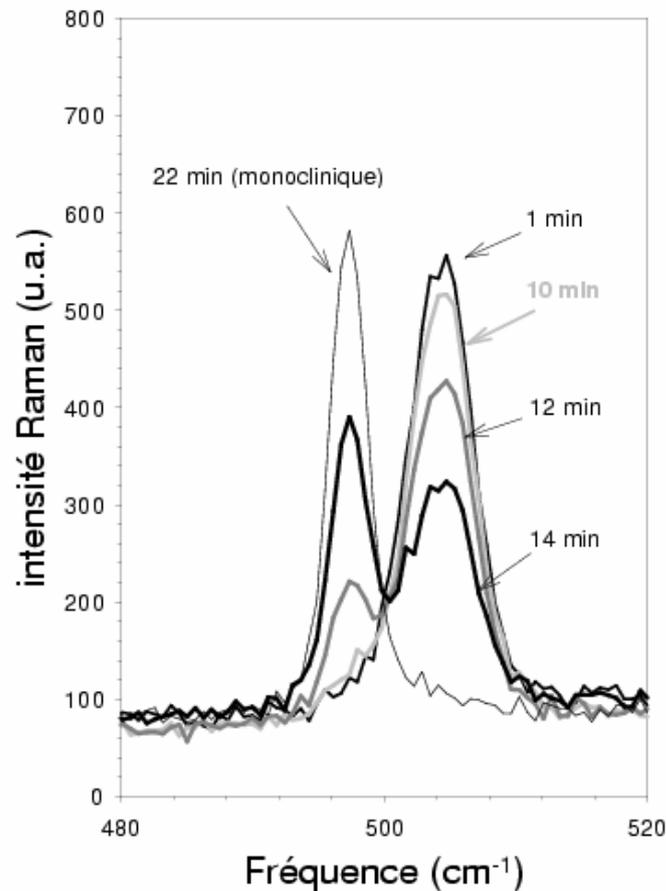


Figure 43: Evolution cinétique des bandes centrées autour de 500 cm^{-1} au cours de la transformation de la phase plastique vers la phase monoclinique après une trempe à 220K.

L'intensité de la raie à 496 cm^{-1} a été convertie (après renormalisation) en quantité de matière transformée. Celle-ci est reportée sur la figure 44 pour chaque cinétique en fonction de $t/t_{1/2}$ (où $t_{1/2}$ est le temps de demi-transformation) pour avoir une comparaison directe entre chaque transformation isotherme.

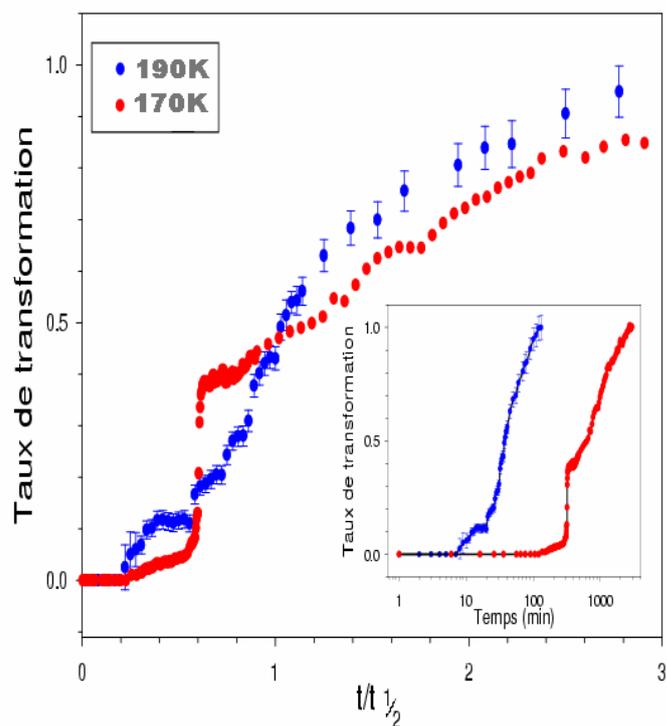


Figure 44: Comparaison pour différentes températures de l'évolution renormée de la raie à 496 cm-1 ramenée à un temps relatif. ($t_{1/2}$ temps de demi transformation)

La figure 45 met en évidence une allure sigmoïdale des taux de matière transformée qui est généralement associée à un phénomène de nucléation croissance ou simplement de croissance.

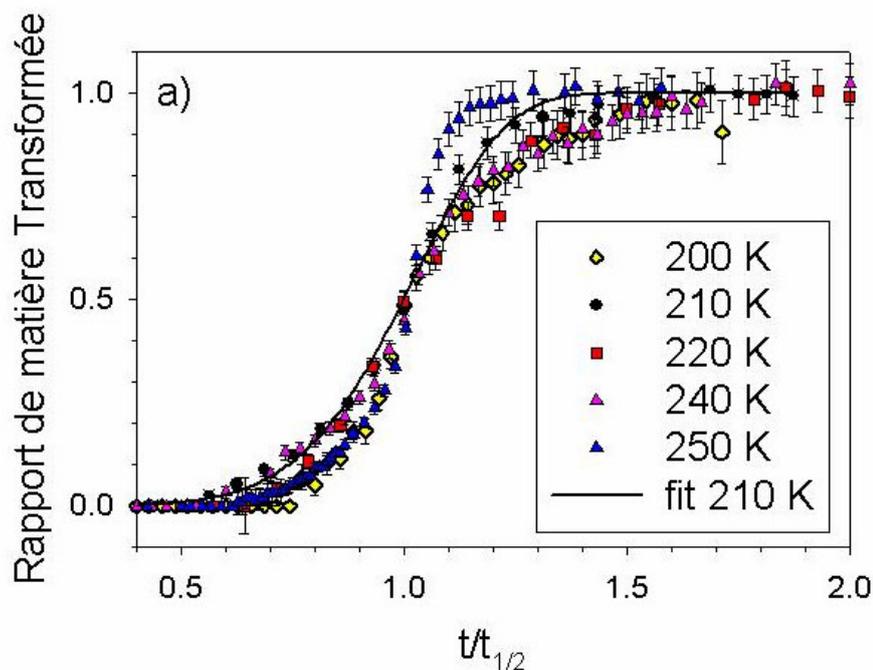


Figure 45: Taux de matière transformée en fonction du temps de transformation pour différentes températures.

Ces transformations ont alors été ajustées en utilisant une loi de type Avrami :

$$\chi(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right) \quad (6-4)$$

avec $n = 5,15$ et $\tau = 15,65$.

Un ajustement à $T = 210$ K est reporté sur la figure 45 . On observe sur cette figure que chaque transformation suit un comportement similaire associé à un exposant voisin de 4. Ceci indique que la transformation correspond à un phénomène de nucléation croissance « à 3 dimensions » (en volume).

V-4b-2) Etude des transformations isothermes sous trempe profonde ($T_{\text{Trempe}} < 200$ K).

On observe dans ce cas des transformations isothermes très longues (ex : à 190 K $t = 130$ min) et même inachevées au bout de plusieurs semaines d'analyse. On obtient des cinétiques de transformation atypiques qui s'écartent très clairement du comportement sigmoïdal observé pour des trempes réalisées au-dessus de 200 K. Il a été montré que ces écarts correspondaient au développement d'états transitoires métastables mis en évidence à basses fréquences.

Ces nombreux résultats montrent l'intérêt de l'utilisation d'un cryostat pour ce type d'étude par rapport à une soufflette à azote liquide. Outre les avantages associés à la faible consommation d'azote liquide, les facilités de réglage de l'échantillon et donc du cryostat imposées lors de la conception du support ne sont pas permises en cours d'expérience si on utilise une soufflette. De plus, lors de la trempe, la canne rigide et solidaire de la soufflette ne peut être déplacée et l'échantillon doit être amené sous le jet d'azote, ce qui rend incertain le positionnement de l'échantillon. Enfin il faut souligner le domaine de température couvert par le cryostat 3 K – 700 K beaucoup plus important que pour une soufflette.

L'utilisation de ce montage a permis d'obtenir des résultats originaux concernant l'évolution d'un système métastable profondément sous-refroidi. Il a été mis en évidence de cinétiques atypiques qui peuvent ainsi être considérées comme des images qui recourent la loi empirique énoncé par Oswald à la fin du 19^{ème} siècle :

« Dans son évolution d'un état métastable (ou instable) vers un état stable le système ne va pas directement vers sa configuration dynamique la plus stable mais préfère atteindre des états intermédiaires plus proches en énergie libre. »

Ces expériences peuvent permettre également la constitution d'un diagramme TTT (Température Temps Taux de transformation). La capacité de la spectroscopie Raman à détecter les premières traces de « cristallisation » est très bonne sensible. Il est considéré qu'une sonde structurale peut détecter un degré de cristallisation de l'ordre de 10^{-3} alors que la microscopie optique peut détecter des traces correspondant à un degré de l'ordre de 10^{-6} . Cependant on notera que la spectroscopie Raman basse fréquence permet la mise en évidence de traces de cristallisation non quantifiables via de très fins changements de profil de la susceptibilité Raman. Le report du temps de transformation correspondant à l'apparition des premières traces de cristallisation nous a permis d'obtenir le diagramme suivant, où (T/T_m) est reporté en fonction du logarithme du temps (T_m correspondant à la température de fusion du matériau formateur de verre). Ce diagramme permet de visualiser le nez de cristallisation (domaine de température le plus favorable pour développer la cristallisation) et d'établir une vitesse de trempe minimum pour obtenir un verre selon le critère de vitrification d'Uhlman. Celui-ci stipule que n'importe quel matériau peut former un verre à condition de pouvoir le refroidir suffisamment rapidement pour éviter le nez de cristallisation.

La température T_0 où la viscosité est infinie et $\Delta S = 0$ pour les verres conventionnels est empiriquement considérée comme étant égale à $T_m/2$. Les courbes TTT correspondant à la demi quantité de matière transformée (τ_c) et aux premières traces de cristallisation détectées ($\tau_{1/2}$) sont reportées sur la figure 46 suivant le modèle de Gutzow⁽¹⁰²⁾. Sur le diagramme on détermine alors la vitesse de refroidissement minimale q_c . En considérant une vitesse de refroidissement constante, les courbes correspondant aux vitesses de refroidissement ont la forme représentée figure 46 dans le diagramme TTT. La courbe q_c est tangente au nez de cristallisation à la température T_N . T_N peut être approximativement déterminé par :

$$T_N \approx \frac{1}{2}(T_m + T_0) \quad (6-5)$$

On obtient alors par cette relation $T_N \approx 212K$ alors que les données expérimentales reportées sur le diagramme TTT indiquent une valeur T_N correspondant approximativement à 215 K. La valeur de q_c est déterminée à partir de :

$$q_c = \frac{T_N}{t_N(\tau_c)} \cong \frac{1}{2} \left(\frac{T_m + T_0}{t_N(\tau_c)} \right) \quad (6-6)$$

L'estimation de $t_N(\tau_c) \sim 8$ minutes à partir du diagramme TTT conduit à la détermination de la vitesse minimale de $q_c \sim 30$ K/min, nécessaire pour obtenir l'état vitreux du cyanoadamantane.

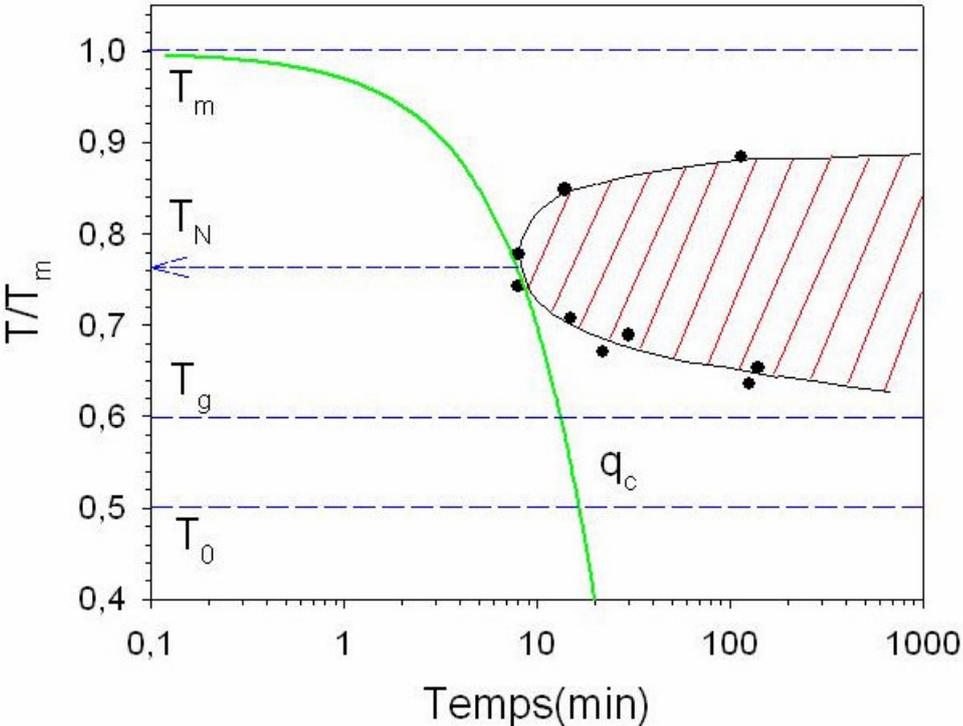


Figure 46: Diagramme TTT du cyanoadamantane.

- ⁽⁶³⁾ P.Piszczek, A. Grodzicki, B. Engelen, , Journal of molecular Structure vol. 646, pp 45-54, 2003.
- ⁽⁶⁴⁾ Article paru dans CEA technologies n° 58 nov/déc. 2001.
- ⁽⁶⁵⁾ O.Piot, J.C. Autran, M. Manfait, , J. of Cer. Sci., 32, pp57-71, 2000
- ⁽⁶⁶⁾ G. Lucazeau, L. Abello, J. Mater. Res. 12, 2262, 1997.
- ⁽⁶⁷⁾ Y. Gogotsi, C. Baek, F. Kirsch, Semicond. Sci. Technol., 14, 936, 1999.
- ⁽⁶⁸⁾ A. Ha, I. Cohen, X. Zhao, M. Lee, D. Kivelson, Journal Physic C : Solid State Physic, 100, 1, (1996).
- ⁽⁶⁹⁾ G.P. Johari and C. Ferrari Journal Physic Chem. B, 101, 10191, (1997).
- ⁽⁷⁰⁾ O. Hernandez, A. Hedoux, J. Lefebvre, Y. Guinet, M. Descamps, R. Papoular, and O. Masson, Journal of Appl. Cryst., 35, 212, (2002).
- ⁽⁷¹⁾ Bakker H., Zhou G.F. Yang H., Prog. Mater. Sci., 39, 159, 1995
- ⁽⁷²⁾ Kruger, M.B., Jeabloz R., Science 249, 647, 1990.
- ⁽⁷³⁾ Martin G., Bellon, Solid State Phys. 50, 189, 1997.
- ⁽⁷⁴⁾ Onodera N., Suga H., Seki S., Bull. Chem. Soc., Jpn. 41, 2222, 1968.
- ⁽⁷⁵⁾ De Gusseme A., Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1, Transformation des phases a l'état solide de matériaux pharmaceutiques la fananserine et le tréhalose. 2003
- ⁽⁷⁶⁾ Levine H., Slade L , Biopharm., 5, 36-40, 1992.
- ⁽⁷⁷⁾ Aldous B.J., Auffret A.D., Franks F., Cryo. Letters, 16, 181-186, 1995.
- ⁽⁷⁸⁾ Brown G.M., Roher D. Berking B., Beevers C.A., Gould R.O., Simpson R., Acta Cryst. B28, 3145-3158, 1972.
- ⁽⁷⁹⁾ Taylor L.S., York P., J. Pharm. Sci. Vol. 87, 3, 347-355, 1997
- ⁽⁸⁰⁾ Taylor L.S., Williams A.C., York P., Pharma. Resea. Vol 15, 6, 1998
- ⁽⁸¹⁾ KeilinD., The Leeuwnhoek lecture. The problem of anabiosis or latent life : History and current concepts, Proc. R. Soc. Lond. B150, 149-191, 1959
- ⁽⁸²⁾ Madin K.A.C, Crowe J., J. Exp. Zool., 193, 335-342, 1975.
- ⁽⁸³⁾ Payen R. ; Can. J. Res. 27, 749-756, 1949.
- ⁽⁸⁴⁾ Harding T.S., Sugar , 25, 476-478, 1923.
- ⁽⁸⁵⁾ Crowe J., Crowe L.M., Oliver A.E, Tsvetkova N., Wolkers W., Tablin F, Cryobiology 43, 89-105, 2001

- ⁽⁸⁶⁾ Crowe L.M., Reid D.S., Crowe J.H., *Biophys. J.* 71, 2087-2093, 1996.
- ⁽⁸⁷⁾ Reisener H.J., Goldsclmid H.R., Ledingham G.A., Perlin A.S., *Can. J. Biochem. Physiol.*, 2, 403, 1962.
- ⁽⁸⁸⁾ Taga T., Senma M., Osaki K., *Acta Cryst.*, B28, 3258, 1972.
- ⁽⁸⁹⁾ Jeffrey G.A., Nanni E., *Carbohydr. Res.*, 137, 21, 1985
- ⁽⁹⁰⁾ Talor L.S, York P., 167, 215-221,1998.
- ⁽⁹¹⁾ Abbate S., Conti G., Naggi A., *Carbohydr. Res.*, 210, 1-12, 1991.
- ⁽⁹²⁾ Petit S., Coquerel G., *Chem. Matter.* 8, 2247-2258, 1996.
- ⁽⁹³⁾ A. Dzyabchenko, F. Affouard et M. Descamps, Solid-state dehydration mechanism of trehalose dihydrate: a crystal structure prediction study, *Soumis a Carbohydrate Research (2005)*
- ⁽⁹⁴⁾ Franks F., *Proc. Inst. Refrig.*, 91, 32-39, 1994.
- ⁽⁹⁵⁾ Roos Y.H., *J. Therm. Anal.* 48, 534-544, 1997.
- ⁽⁹⁶⁾ Frank F. *Biophysics and biochemistry at low temperature*, 1st ed. Cambridge University press, Cambridge, 1985
- ⁽⁹⁷⁾ Franks F., *Cryo-Letters* , 11, 93, 1990.
- ⁽⁹⁸⁾ Suga H., Seki S., *Journal of Non-Cristal Solid*, 16, 171, 1974.
- ⁽⁹⁹⁾ Foulon M., Amoureux J.P., Sauvajol J.L., Lefebvre J., Descamps M., *J. Phys. C : Solid State Physique*, 18, 6535, 1985.
- ⁽¹⁰⁰⁾ Foulon M. Les phases cristallines des adamantanes 1 substitués (plastique, ordonnée, vitreuse) thermodynamique, structures, mouvements moléculaires, Thèse, Université de Lille, 1987.
- ⁽¹⁰¹⁾ Willart J.F., *Transformation de phase et brisure d'ergodicité dans un verre d'orientation*, Thèse Université de Lille, 1992.
- ⁽¹⁰²⁾ I Gutzow et J. Schmelter, *The Vitreous State*, Springer Verlag, 1995.

Conclusions :

Raman

Conclusion

Dans le cadre de ce travail de doctorat en Instrumentation Scientifique et Analyses Avancées, la seconde partie du travail est consacrée au développement de l'environnement échantillon d'un spectromètre Raman. Le développement de ces montages expérimentaux est essentiellement réalisé sur la sortie micro-analyse du spectromètre Raman XY DILOR. L'instrumentation s'appuie principalement sur une table de translation 150x150 à deux axes de la société Marzhauser Wetzlar et la platine porte échantillon FDCS 196 de la société LINKAM. Les dispositifs ainsi obtenus ont permis en particulier de réaliser des expériences d'imagerie Raman à basses températures, et des suivis de déshydratation et de lyophilisation.

L'étude de l'imagerie Raman réalisée sur le Tryphénylphosphite permet de confirmer avec précision la description de l'état glacial comme un mélange de phases. Les analyses réalisées dans la gamme des basses fréquences (5 à 300 cm^{-1}) ont mis en évidence la présence d'hétérogénéités dans l'échantillon. L'existence d'une composante quasi élastique importante a pu être attribuée à la présence majoritaire de liquide dans certaines parties de l'échantillon alors qu'une structuration plus importante du spectre Raman a été affectée à une dominante cristalline dans d'autres régions de l'échantillon. A partir de ces expériences nous avons pu estimer le taux de transformation du liquide en cristal, dans la phase glaciale (taux de cristallinité). Ce taux est très dépendant de la température de vieillissement isotherme. En plus de la détermination du taux de cristallinité de la phase glaciale, les analyses par imagerie Raman renforcent l'interprétation de l'état glacial comme une étape de cristallisation avortée. Le processus de blocage de la croissance de la phase cristalline conduit à la coexistence de micro ou nano domaines de la phase cristalline stable et de la phase liquide sous refroidi non transformée.

L'étude de la déshydratation et de la lyophilisation du tréhalose suivie par spectroscopie Raman s'inscrit dans un large programme de recherche sur l'étude de l'état amorphe et son contrôle ainsi que sur le rôle de bio-protection des sucres. La mise en place de la platine LINKAM et l'établissement de protocoles expérimentaux constituent la première étape de ces études par spectroscopie Raman. En effet la spectroscopie Raman est une technique d'analyse particulièrement efficace pour déterminer la nature des modes de vibration caractéristiques du composé, ou encore pour identifier la phase du matériau lors de

ses transformations. Ainsi au cours de la déshydratation ou de la lyophilisation il sera possible de suivre en temps réel les changements d'état physique du tréhalose. De plus la déshydratation et la lyophilisation des matériaux moléculaires font partie des procédés classiques de fabrication de composés pharmaceutiques ou les sucres jouent un rôle important d'excipient.

La déshydratation du tréhalose a mis en évidence l'importance des conditions atmosphériques entourant l'échantillon et l'influence du protocole expérimental employé (vitesse et température). Ainsi, suivant les conditions de chauffage, nous avons pu obtenir les signatures spectrales de différentes phases:

- La phase dihydrate,
- La phase amorphe,
- La phase « cristalline α »-anhydre,
- La phase cristalline β -anhydre.

Puis nous avons montré que pour une déshydratation sous vide primaire (0,1 Torr) pour des températures jusqu'à 80°C, le produit final de déshydratation est la phase cristalline α -anhydre quelque soit la taille de grain analysé. La spectroscopie Raman de par sa rapidité de mise en œuvre est également une technique de choix pour suivre la cinétique des transformations d'une phase dans une autre. Une étude systématique pour différentes températures a été réalisée et a mis en évidence l'existence d'un ralentissement de la cinétique de déshydratation autour de 80°C qui pourrait être expliqué par le développement d'une couche moins perméable en périphérie du grain.

La lyophilisation du tréhalose a permis de mettre au point un protocole de lyophilisation afin d'éviter les problèmes d'effondrement du produit final qui est du point fondamental à respecter au niveau de l'industrie pharmaceutique. De plus une méthode rapide d'évaluation de la qualité du lyophilisat par microscopie optique est présentée. Des études systématiques, ont permis de montrer le caractère amorphe vitreux du produit final de lyophilisation du tréhalose. Enfin, à partir d'expériences de spectroscopie Raman le tréhalose amorphe obtenu par lyophilisation a été comparé à du tréhalose amorphe obtenu par broyage.

L'étude du cyanoadamantane, se situe dans le cadre des études sur les cristaux vitreux, ainsi que des phénomènes de métastabilité. L'usage de cristaux plastiques comme le cyanoadamantane permet d'obtenir un désordre orientationnel dynamique des molécules à

haute température qui peut être gelé par trempe rapide et donner l'analogie d'un verre de liquide. Le développement de l'ordre local du matériau hors équilibre a pu être suivi en fonction du temps pour différentes profondeurs de trempe. La mise en place de l'environnement échantillon sur la sortie macro analyse du spectromètre Raman permet en effet de réaliser des trempes rapides (quelques secondes de la température ambiante à 170K $\Gamma_{0,1K}$) et des suivis cinétiques d'évolutions des phases métastables obtenues sur des temps très longs (>300 heures).

Le contrôle de la profondeur de trempe nous a permis de mettre en évidence deux régimes de transformation :

Pour une trempe à 220 K (trempe peu profonde) le phase plastique sous refroidie évolue vers la phase monoclinique ultimement stable avec un processus classique de nucléation croissance qui peut être ajusté par une loi type d'Avrami.

Pour une trempe autour de $T_g = 170K$ (trempe profonde) l'évolution de la phase plastique métastable vers son état ultimement stable (phase monoclinique) se fait très lentement de manière atypique. Le système passe en effet par une succession d'états intermédiaires transitoires avant d'atteindre sa configuration la plus stable thermodynamiquement. Ce comportement peut être considéré comme une illustration de la loi empirique établie par Ostwald sur les bases de nombreuses observations expérimentales mais qui n'a encore à ce jour aucun fondement théorique.

Conclusions

Générales

Conclusion générale et perspectives :

Le thème général de ce travail de doctorat porte sur l'instrumentation d'environnements automatisés pour des expériences dans le domaine de l'optique. La première expérience est la réalisation d'un banc d'inscription de réseaux de Bragg contrôlé en position. La seconde est le développement de l'environnement échantillon d'une expérience de spectroscopie Raman. L'automatisation de ces expériences est rendue nécessaire par l'exigence de précision et de rapidité des mesures ainsi que le contrôle de l'environnement échantillon. En effet seul un processus automatisé et instrumenté permet d'obtenir ces exigences hors d'atteinte des capacités humaines.

Le premier objectif était de réaliser un banc d'inscription de réseau de Bragg contrôlé en position avec une précision nanométrique permettant l'assemblage de réseaux. Cette étude est motivée par les perspectives d'inscrire des réseaux de Bragg apodisés d'une longueur supérieure à 10 cm pour des applications dans les réseaux de communication optiques à multiplexage dense en longueur d'onde (WDM) ou une utilisation pour des sources laser à fibre DFB « distributed feedback ». La difficulté de ces investigations est liée à la précision de la mesure exigée et au choix de la grandeur indicatrice de la position du champ de frange d'interférences d'inscription par rapport à la position de la fibre optique.

Deux dispositifs sont proposés, l'un utilisant la luminescence bleue induite pendant l'insolation de la fibre optique par un faisceau laser à 244 nm, et un deuxième basé sur une méthode de type frange de Moiré entre la structure périodique du masque de phase et le réseau de Bragg inscrit dans la fibre optique. En plus d'assurer une régulation de la position, la première méthode nous a permis d'étudier la cinétique de la luminescence bleue autour de 400 nm. De cette façon nous sommes également intéressés à montrer la relation entre les variations d'intensité de la luminescence bleue et la variation d'indice effectif dans la fibre optique. Ceci nous a permis de proposer une nouvelle méthode de caractérisation de réseaux de Bragg photoinscrits dans la fibre optique en comparaison avec la méthode de Krugg sensible aux variations d'indice de modulation. Le deuxième montage est basé sur la diffraction latérale du faisceau laser d'inscription à 244 nm par le réseau de Bragg. La modélisation de l'intensité diffractée par le réseau de Bragg en fonction de la variation d'indice de modulation nous a permis de proposer le chemin vers une nouvelle méthode de caractérisation des variations d'indice de modulation pendant l'inscription du réseau.

Enfin cette nouvelle méthode de contrôle de la position à été validée aussi bien pour des fibres non-hydrogénées avec 40 assemblages que pour des fibres hydrogénées avec 20 assemblages. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec les modèles théoriques et montrent un très bon accord.

Le deuxième objectif était de réaliser un développement de la partie environnement échantillon du spectromètre Raman pour permettre d'effectuer en particulier des analyses par imagerie Raman à températures variables et des suivis d'expériences de déshydratation et de lyophilisation. L'étude par imagerie Raman du Tryphénylphosphite a permis de confirmer la description de l'état glacial comme un mélange de phase cristalline et de phase liquide. L'analyse des niveaux de gris de l'image Raman a également permis de déterminer rapidement la tendance de l'échantillon à avoir un comportement plus ou moins cristallin.

Les expériences de déshydratation et de lyophilisation du tréhalose ont mis à jour l'importance du protocole expérimental pour obtenir des résultats reproductibles. La déshydratation du tréhalose sous vide primaire donne de façon reproductible la phase α -anhydre pour des vitesses de chauffage de l'ordre de 10°C par minute cela quelque soit la taille des grains et la température de vieillissement. Ces études nous ont montré l'importance de maîtriser l'environnement de tréhalose (vide primaire 0,1 mTorr ou sous flux d'azote sec) pour obtenir des résultats reproductibles. L'étude systématique des différentes températures de vieillissement isotherme a montré un ralentissement critique de la vitesse d'obtention de la phase finale autour de 80°C qui pourrait être expliqué par le développement d'une couche moins perméable en périphérie de l'échantillon.

D'autre part, les résultats démontrent que la lyophilisation du tréhalose conduit à la formation d'un amorphe vitreux. La température de transition vitreuse du lyophilisat, est égale à celles des amorphes issus de la trempe thermique ou du broyage mécanique. L'intérêt de la lyophilisation du tréhalose était de mettre en œuvre la platine de lyophilisation et d'établir un protocole expérimental destiné à éviter les problèmes d'effondrement du lyophilisat.

Les prolongements de ces travaux sont nombreux. En ce qui concerne la problématique de déshydratation et de lyophilisation, des études sur le rôle joué par les sucres (en particulier le tréhalose) sur la protection des protéines soumises à ces processus sont envisagées.

Les études des procédés d'évacuation de l'eau des divers échantillons nous ont amené à nous intéresser à des questions relatives à la ré-humidification des échantillons. Ces études semblent être également d'un grand intérêt pour l'industrie pharmaceutique. La littérature

scientifique fait état d'études⁽¹⁴⁸⁾ relatives à la re-cristallisation de lactose amorphe sous humidité contrôlée. Dans cet objectif, le laboratoire a fait l'acquisition de la platine à humidité contrôlée VGI 2000M, de la compagnie Surface Measurement Systems. Il sera donc nécessaire dans un avenir proche de concevoir son adaptation sur le spectromètre Raman.

La possibilité de comparaison des amorphes obtenus par broyage par spectroscopie Raman oriente le futur travail d'instrumentation vers le développement d'un broyeur à température contrôlée.

La conception de ce broyeur instrumenté repose sur un broyage vertical contrôlé en température. D'un point de vue théorique, le choix d'un broyeur vertical est justifié par la plus grande facilité à modéliser et à contrôler l'intensité de broyage. Techniquement, ce choix s'impose également par une plus importante capacité à assurer la régulation de température. La jarre de broyage est placée dans un échangeur thermique. Afin de permettre un meilleur transfert de chaleur vers les matériaux à broyer, l'échangeur est placé dans une enceinte sous vide. La régulation de température est assurée par un refroidissement par circulation d'azote liquide et par un chauffage à résistance électrique contrôlé par ordinateur. Ce principe de broyeur vertical a également été retenu pour des études d'amorphisation de matériaux en métallurgie⁽¹⁴⁹⁾.

Le schéma du broyeur instrumenté est représenté à la figure 1.

Afin d'évaluer les performances du dispositif, des expériences de broyage ont été réalisées sur l'indométacine. Le choix de l'indométacine se justifie particulièrement par le fait que sa température de transition vitreuse ($T_g = 42^\circ\text{C}$) permet une amplitude de variation relative importante de la température autour de T_g ; de plus les phases cristallines sont très peu hygroscopiques. Enfin ce matériau a fait l'objet d'études antérieures de broyage en température.⁽¹⁵⁰⁾⁽¹⁵¹⁾

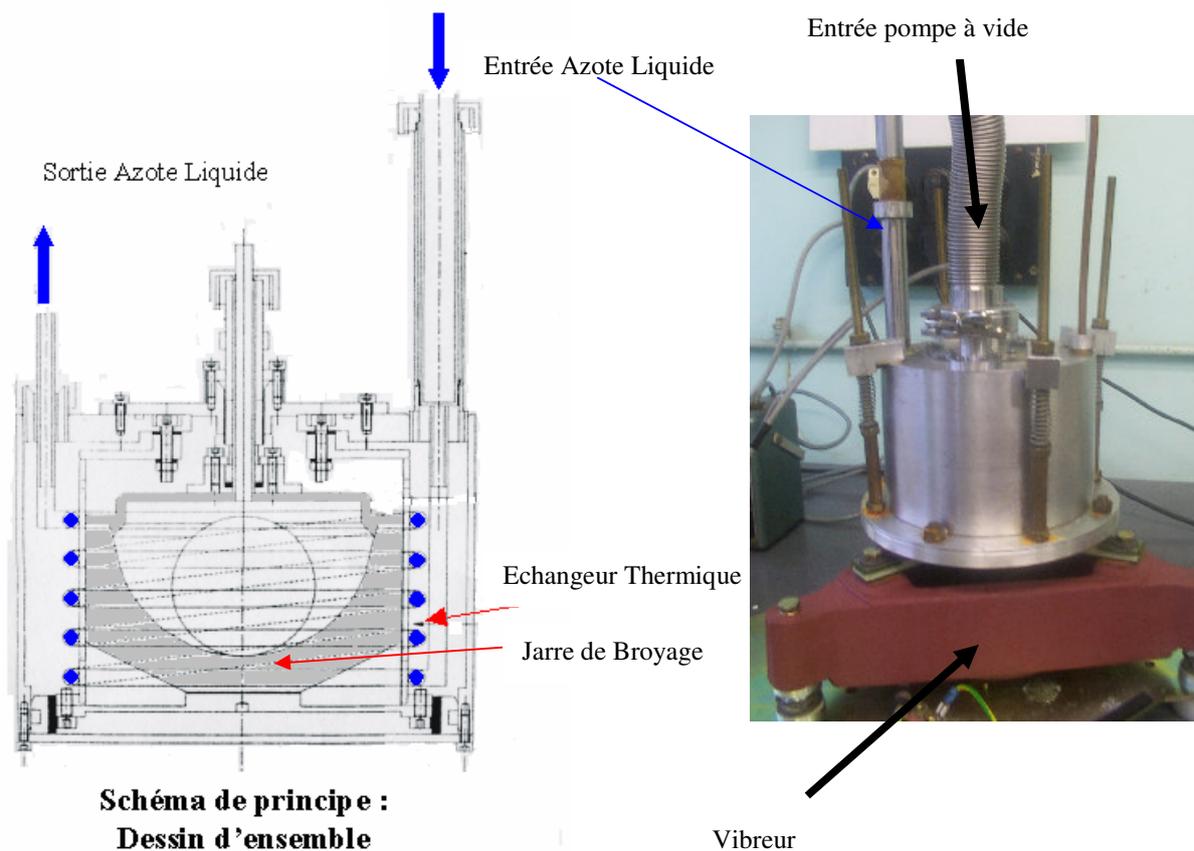


Figure 1: Schéma et photographie du broyeur instrumenté

Nos premières expériences ont été réalisées pour une gamme de températures de $+40^{\circ}\text{C}$ à -90°C à intensité de broyage fixe et pour un temps de broyage constant. Les objectifs de ces expériences étaient dans un premier temps d'établir les performances du broyeur instrumenté. Ensuite les produits de fin de broyage ont été analysés par Analyse Thermique Différentielle, par spectroscopie Raman, et par diffraction de rayon X afin de montrer la dépendance du taux d'amorphisation de l'indométacine en fonction de la température à intensité de broyage et temps de broyage constants.

L'efficacité du prototype du broyeur instrumenté a été démontrée par les expériences menées sur l'indométacine en fonction de la température. De la même façon, il semble intéressant de réaliser des études semblables en fonction soit de l'intensité de broyage soit en fonction du temps de broyage. Plus généralement, ces études pourraient être étendues à d'autres composés ou médicaments.

Enfin dans un objectif de valorisation et de transfert mais aussi d'augmentation des performances, des modifications sont envisagées :

- Un nouveau corps de broyeur (représenté sur la figure 2),
- Un dispositif de contrôle de l'intensité de broyage.

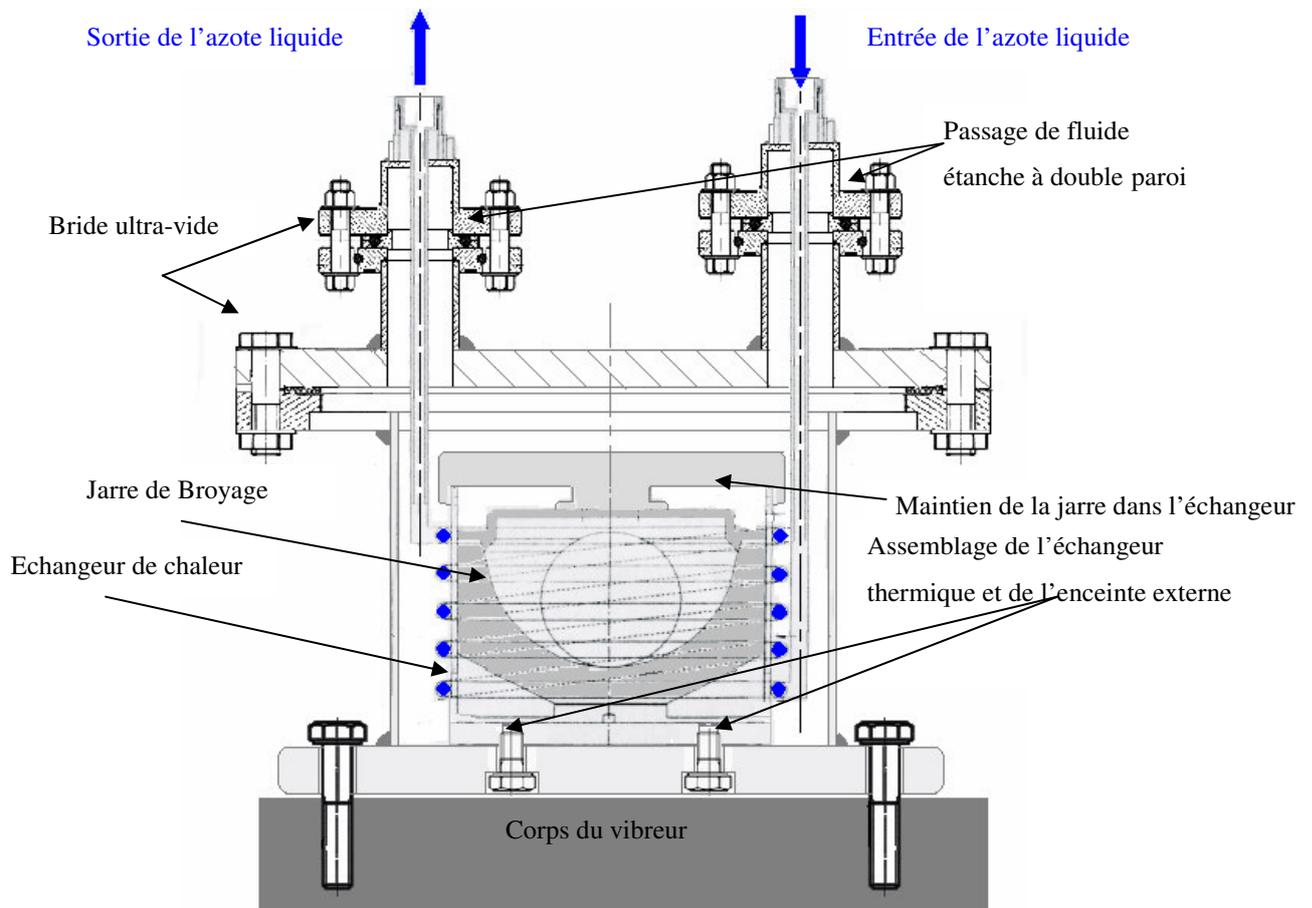


Figure 2: Schéma du broyeur 2

La réalisation d'une nouvelle enceinte externe en acier inoxydable permettrait d'obtenir un meilleur vide entre les parois de l'échangeur de chaleur et l'extérieur, autorisant ainsi une température froide limite plus importante.

De plus la réalisation de cette nouvelle enceinte permettrait d'effectuer le chargement de la jarre de broyage par le dessus. Cette modification s'impose pour un transfert vers des laboratoires industriels et une utilisation plus fonctionnelle.

Enfin pour suivre de façon plus efficace les variations d'intensité de broyage (fréquence de broyage) un système basé sur l'utilisation d'un microphone est à l'étude.

⁽¹⁴⁸⁾ Stubberud L., Forbes R.T., The use of gravimetry for study of effect of additives on moisture-induced recrystallisation of amorphous lactose, *Inter. Jour. of Pharma.* 163, 145-156, 1998.

⁽¹⁴⁹⁾ Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, et G. Martin, « Ball-milling induced amorphisation in $Ni_x Zr_y$ compounds : A parametric study » *Phys. Rev. B*, Vol. 48, N°1, pp 14-24, 1993

⁽¹⁵⁰⁾ M. Otsuka, T. Matsumoto, N. Kanewa, « Effect of environmental temperature on polymorphic solid state transformation of indomethacin during grinding », *Chem. Phys. Bull.* 34-4, pp 1784-1793, 1986.

⁽¹⁵¹⁾ K.J. Crowley, G. Zogarfi, « Cryogenic grinding of indomethacin polymorphs and solvates » *J. Pharm. Sc.*, 92-2 pp 492-507, 2002

Articles
&
Communications.

I) Publications dans revues à comités de lecture :

1) Inscription of long period gratings in pure silica and germano-silicate fiber by femtosecond laser irradiation, F. Hindle, C. Przegodski F. Durr, L. Paccou, R. Bocquet, H.G. Linberger, M. Douay, IEEE Photonic technology Letters, Vol. 16, N°8, pp. 1861, Août 2004

2) Nano-positioning of a Bragg grating inscription set-up for the concatenation of multiple gratings using the diffraction by the grating experienced by the U.V. inscription beam, L. Paccou, M. Douay, P. Niay, L. Bigot, I. Riant, Optics and Lasers in Engineering, Vol 43, pp 143-149, fev 2005.

3) Influence of homologous disaccharides on the hydrogen bond network of water: Complementary Raman scattering experiments and molecular dynamics simulations, A. Lerbret, P. Bordat, F. Affouard, Y. Guinet, A. Hedoux, L. Paccou, D. Prevost, M. Descamps, Carbohydrate Research, Vol 340, Issue 5, Avril 2005.

4) Kinetics of UV-induced blue luminescence linked with the observation of the local mean index in fiber Bragg gratings, L. Paccou, M. Lancry, M. Douay Optics Express Vol 13, N° 19, 19 Sept. 2005, pp 7342-7349.

II°) Procceding/ Compte rendu avec comité lecture :

1) Temperature dependency of ice mixtures formed by co-condensation of gaseous formaldehyde and H₂O: a micro-Raman study. B. Chazallon, G. Giobanu, Y. Guinet, L. Paccou, C. Toubin, C. Focsa, Geophysical Research Abstrasts, vol 7, 2005.

III°) Conférence internationale avec comité de lecture :

a) Orale :

1) Congrès BGPP, Bragg Gratings Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides, « Phase-matched concatenation of fibre Bragg gratings using the anti -phase amplitude modulation

experienced by the inscription UV beams after diffraction by the gratings » L. Paccou, M. Douay, P. Niay, I. Riant, paper WC4 pp 278-280, Monterey, California September 1-3, 2003.

2) Congrès BGPP, Bragg Gratings Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides, « Dynamics of the UV Blue luminescence intensity observation of the local mean photoinduced refractive index in Bragg grating ». L. Paccou, M. Douay, P. Niay, I. Riant M. Lancry, paper TuD3 pp 229-231, Monterey, California September 1-3, 2003.

3) Congrès 5IDMRCS, 5TH International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, New Results and Opportunities, « Analysis of the devitrification process in Triphenylphosphite » A. Hédoux, Y. Guinet, P. Derollez, L. Paccou, paper GT-Pam4, Polytech' lille, Villeneuve d'ascq, July 7-13, 2005

b) Poster :

1°) Congrès EGU 2005, European Geoscience Union General Assembly, Poster X012 : Temperature dependency of ice mixtures formed by co-condensation of gaseous formaldehyde and H₂O: a micro-Raman study. B. Chazallon, G. Giobanu, Y. Guinet, L. Paccou, C. Toubin, C. Focsa, Vienna, Austria, April 2005

2) Congrès 5IDMRCS, 5TH International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, New Results and Opportunities, « Analysis of Physicals parameters controlling transformation induced by dehydration in trehalose dihydrate », Laurent Paccou, Armelle De Gusseme, Alain Hedoux, Jean-François Willart, Yannick Guinet., paper PO-F32, Polytech' lille, Villeneuve d'ascq, July 7-13, 2005

3) Congrès 5IDMRCS, 5TH International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, New Results and Opportunities, « . Polymorphism and metasbility in trehalose a kinetic investigation», paper PO-Sa46, J. F. Willart, A. Hédoux, Y. Guinet, L. Paccou, F. Capet, F. Danède and M. Descamps, Polytech' lille, Villeneuve d'ascq, July 7-13, 2005

4) Congrès 5IDMRCS, 5TH International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, New Results and Opportunities, « Description of the thermal unfolding mechanism in hydrated lysozyme and analysis of the influence of sugars on the folded state stability.», paper PO-F18, A. Hédoux, R. Ionov, J. F. Willart, A. Lerbrtet, F. Affouard, M. Descamps, Y. Guinet, D. Prevost, L. Paccou, and F. Danède, Polytech' lille, Villeneuve d'ascq, July 7-13, 2005

IV°) Conférence nationale :

a) Orale :

1) 21^{ième} JNOG 2002 Journées nationales de l'Optique Guidée, Utilisation de la Luminescence bleue excitée dans les fibres germaosilicates par pompage à 244 nm à la résolution de problèmes rencontrés lors de l'inscription de réseaux de Bragg. L. Paccou, M. Douay, P. Niay, Dijon, le 23,24 et 25 septembre 2002, pp 43-45

2) 22^{ième} JNOG 2002 Journées nationales de l'Optique Guidée, « Inscription et modélisation de réseaux à longs pas dans des fibres germanosilicate et en silice pure par irradiation laser femtoseconde », F. Hindle, E. Fertein, L. Paccou, E. Kerrinckx, C. Przygodzki, M. Douay, Valence 12,13, 14, Novembre 2003

3) Congrès Imagerie optique non conventionnelle: "Imagerie Raman contrôlée en température: Description de la phase glaciale du triphenylphosphite" L. Paccou, Y. Guinet, A. Hedoux, Paris, ESPCI, 14 et 15 Mars 2005.

b) Poster :

Table des matières

Table des Matières

Remerciements

Introduction Générale	P 1
-----------------------	-----

Première Partie : Les Réseaux de Bragg

Chapitre I : Généralités, les réseaux de Bragg	P 7
--	-----

I) Introduction .	P 9
II) Epistémologie.	P 9
III) Mécanisme de la photosensibilité.	P 12
III-1) Principe de la photosensibilité :	P 12
III-1a) Modèle des centres colorés.	P 13
III-1b) Modèle de densification.	P 14
III-2) Chargement en hydrogène.	P 14
III-3) La luminescence.	P 17
IV) Etat de l'art des réseaux de Bragg :	P 19
IV-1 Méthode hybride.	P 20
V) Paramètres d'un réseau de Bragg .	P 21
VI) Conclusion.	P 25

Bibliographie.	P 26
----------------	------

Chapitre II : Présentation et études du dispositif expérimental.	P 29
--	------

I) Introduction.	P 31
II) Situation du sujet.	P 31
III) Méthode proposé.	P 32
III-1) Domaine des grandeurs mis en jeu :	P32
III-1a) Variation de longueur de la fibre due aux variations mécaniques du support.	P 33
III-1b) Stabilité thermique de la fibre.	P 34
III-1c) Etat de stabilité du montage.	P34

IV)	Automatisation.	P 38
	IV-1) Le processus.	P 38
	IV-2) L'architecture de l'asservissement.	P 39
V)	Le matériel utilisé.	P 42
	V-1) La platine de translation et la carte de contrôle moteur :	P 42
	V-1a) La platine de translation et son moteur.	P 42
	V-1b) La carte de contrôle DC2-PC100.	P 43
	V-2) Le capteur de position et sa carte d'interface :	P 45
	V-2a) La règle interférométrique Heidenhain.	P 45
	V-2b) La carte d'interfaçage.	P 47
	V-3) Le laser.	P 48
	V-4) Le dispositif de caractérisation des composants :	P 49
	V-4a) le laser accordable.	P 50
	V-4b) le mesureur de puissance.	P 51
VI)	Le montage expérimental.	P 52
VII)	Conclusion.	P 56
	Bibliographie.	P 57
	Chapitre III : Expérimentations :	P 59
I)	Introduction.	P 61
II)	Conditions expérimental.	P 61
	II-1) La fibre optique.	P 61
	II-2) Les conditions d'inscription .	P 63
	II-3) Caractérisations des composants :	P 63
	II-3a) Analyse spectrale du réseau de Bragg.	P63
	II-3b) Caractérisation de l'amplitude de modulation de l'indice photoinduit.	P 66
III)	Expérience d'inscription de composant optique dans la fibre asservie en position.	P 70
	III-1) Expérience de positionnement par la règle optique heidenhain.	P 70
	III-2) Utilisation de la luminescence induite dans les fibres optique :	P 75
	III-2a) Situation bibliographie du positionnement à partir de la luminescence	P 75
bleu.	III-2b) Exploitation de la luminescence :	P 81

III-2b1) Etude de la cinétique de la luminescence.	P 82
III-2b2) Modélisation de la cinétique de la luminescence.	P88
III-2b3) La luminescence et les variations d'indice	P 93
III-2b4) Positionnement de la fibre à partir de la luminescence bleue	P 98
III-2b5) Caractérisation de composants par la luminescence bleue	P 108
III-3) Méthode de diffraction du faisceau par le réseau de Bragg	P 113
III-3a) Description de la méthode	P 114
Bibliographie	P 132
Conclusion : réseaux de Bragg	P 135

Deuxième Partie : La spectroscopie Raman

Chapitre IV : Introduction des études Raman	P 137
I) Introduction	P 141
Bibliographie	P 146
Chapitre V : Généralités : La spectroscopie Raman et l'appareillage :	P 147
I) Spectroscopie Raman- Epistémologie.	P 149
II) Principe de l'effet Raman.	P 149
II-1) Traitement Classique.	P 150
II-2) Traitement quantique.	P 153
II-3) Exploitation des spectres.	P 155
III) L'appareillage.	P 160
III-1) Le laser	P 160
III-2) Le spectromètre :	P 161
III-2a) L'analyse spectrale.	P 162
III-2b) Le détecteur	P 163
III-2c) L'acquisition	P 163
IV) Les différentes configurations du spectromètre Raman.	P 164
IV-1) La configuration macro-analyse.	P 165

IV-2) La configuration micro-analyse.	P 165
IV-3) La microscopie confocale.	P 166
V) L'environnement échantillon	P 167
V-1) Le cryostat pour la sortie micro-analyse.	P 167
V-2) Le cryostat pour la sortie macro-analyse.	P 170
V-3) La platine de déshydratation et lyophilisation :	P 171
V-3a) La platine porte échantillon.	P 172
V-3b) La circulation d'azote.	P 173
V-3c) Le contrôleur de température.	P 174
V-3d) Le logiciel Linksys 32-DV.	P 175
Bibliographie	P 177
Chapitre VI : Expérimentations et développement instrumental :	P 179
I) Introduction	P 181
II) Instrumentation de la sortie micro-analyse Raman pour la cartographie	P 182
II-1) Principe de l'imagerie.	P 182
II-2) L'environnement thermique de l'échantillon :	P 184
II-2a) Le porte échantillon « liquide »	P 184
II-2b) La platine de translation.	P 187
II-3) Imagerie Raman.	P 188
II-3a) Description de l'expérience.	P 188
II-4) Rappels sur le triphénylphosphite.	P 189
II-4a) Influence de la température de transformation isotherme.	P 190
II-5) La cartographie Raman.	P 193
II-6) Discussion.	P 196
III) Instrumentation de la sortie micro-Raman pour l'étude des processus de déshydratation.	P 199
III-1) Contexte de l'étude	P 199
III-2) Principe de la déshydratation	P 199
III-3) Description de l'expérience de déshydratation.	P 201

III-4) Le tréhalose.	P 203
III-4a) Les différentes phases du tréhalose	P 204
III-4b) Influence des paramètres tailles de grain et température dans la littérature.	P 206
III-5) Etude expérimentales de la déshydratation du tréhalose.	P 207
III-5a) Les conditions expérimentales.	P 208
III-5b) Influences des paramètres.	P 208
III-5b-1) La pression.	P 208
III-5b-2) la taille des grains.	P 208
III-5b-3) Analyse de la phase cristalline α -anhydre.	P 211
III-5b-4) La température d'isotherme.	P 212
III-5b-5) La vitesse de chauffe.	P 220
III-6) Discussion.	P 220
IV) Instrumentation de la sortie micro-Raman pour la lyophilisation.	P 224
IV-1) Contexte de l'étude.	P 224
IV-2) Description générale de la lyophilisation.	P 225
IV-2a) La congélation.	P 225
IV-2b) Le séchage primaire.	P 225
IV-2c) Le séchage secondaire	P 226
IV-3) Description du processus de lyophilisation pour un mélange sucre eau.	P 226
IV-4) Expérience de lyophilisation.	P 227
IV-4a) Protocole de lyophilisation.	P 228
IV-4b) Caractérisation visuelle du lyophilisat de tréhalose.	P 229
IV-5) Analyse de la lyophilisation du tréhalose.	P 231
IV-6) Discussion	P 232
V) Instrumentation de la sortie macro-analyse.	P 234
V-1) Description de l'expérience.	P 234
V-2) Contexte de l'étude.	P 234
V-3) Le cyanoadamantane.	P 237
V-3a) La phase plastique haute température.	P 238
V-3b) La phase ordonnée basse température.	P 238
V-3c) La phase « cristal vitreux »	P 239
V-4) Etude du cyanoadamantane.	P 239
V-4a) Caractéristiques spectrales.	P 240
V-4b) Influence de la profondeur de trempe sur les transformations isothermes du cyanoadamantane sous refroidi.	P 241

V-4b-1) Trempe à 220K : Trempe peu profonde.	P 242
V-4b-2) Trempe à 170K : Trempe profonde.	P 244
Bibliographie.	P 247
Conclusion Spectroscopie Raman	P 249
Conclusions générales et perspectives	P 255
Bibliographie	P 262
Articles & Communications	P 265
Table des matières	P 271

