



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de  
vie  
Département de science de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de science de la matière  
Filière : Physique  
Spécialité : Matière condensée

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**ACHOUR NAIMA ET BENRIALLA RADIA**

Le : 24-06-2021

## Etude des fibres optiques dopées par les terres rares

---

### Jury :

NACEUR AMEL	MAA	Université Mohamed khider Biskra	Présidente
BOUDOUR BARIZA	MCB	Université Mohamed khider Biskra	Rapporteur
BELHAMRA NADJETTE	MCA	Université Mohamed khider Biskra	Examinatrice

Année universitaire : 2020-2021

# Table de matières

Dédicaces .....	i
Remerciements .....	ii
Table des matières .....	iii
Table de figures.....	iv
<b>Liste des Tableaux.....</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse sur les fibres optiques de verres et les terres rares</b>	
I. Introduction.....	3
I.1 les fibres optiques.....	3
I.1.1 Description d'une fibre optique.....	3
I.1.2 Fabrication des fibres optiques.....	4
I.1.3 Principe de guidage dans les fibres optiques conventionnelles.....	8
I.1.4 Les différents types de fibres optiques.....	9
I.1.4.1 Fibre optique multimode à saut d'indice.....	9
I.1.4.2 Fibre optique multimode à gradient d'indice.....	10
I.1.4.3 Fibre optique monomode.....	10
I.1.5 Principe simplifié d'une fibre optique, ouverture numérique.....	10
I.1.6 L'atténuation .....	11
I.1.7 Dispersion dans les fibres optiques.....	12
I.1.7.1 La dispersion chromatique .....	12
I.1.7.1.1 Définition .....	12
I.1.7.1.2 Effets sur la transmission .....	15
I.1.7.2 La dispersion intermodale.....	16
I.1.7.3 La dispersion de la polarisation .....	16
I.1.8 Modulation optique.....	17
I.1.8.1 Modulation optique directe .....	17

I.1.8.2 Modulation optique externe.....	18
I.1.9 Les applications de la fibre optique.....	19
I.1.9.1 Les télécommunications .....	19
I.1.9.2 Les réseaux sous-marins.....	20
I.1.9.3 L'armée .....	21
I.1.9.4 La Médecine .....	21
I.1.10 Les avantages et les inconvénients de fibre optique.....	22
I.1.10.1 Les avantage.....	22
I.1.10.2 Les inconvénients de fibre optique.....	22
I.2 Généralités sur les terres rares.....	23
I.2.1 Introduction .....	23
I.2.2 Configuration électronique des terres rares .....	24
I.2.3 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte.....	26
I.2.3.1 Niveaux d'énergie des ions libres.....	27
I.2.4 Catégorisation des terres rares .....	28
I.2.5 Applications des terres rares.....	28
I.2.5.1 Applications liées aux propriétés chimiques et structurales.....	28
I.2.5.1.1 Catalyse.....	28
I.2.5.1.2 Verres.....	28
I.2.5.1.3 Céramique.....	28
I.2.5.2 Application liées aux propriétés optiques.....	29
I.2.5.3 Application liées aux propriétés magnétiques.....	29
I.2.5.4 Propriétés générales des terres rare .....	30
I.2.5.5 Propriétés optiques des ions de terre rares.....	31
I.2.5.5.1 Structure des niveaux d'énergie.....	31
I.2.5.5.2 Intensité des transitions.....	33
I.2.5.5.3 Durées de vie radiatives et non-radiatives.....	34
I.2.5.5.4 Élargissements homogène et inhomogène des transitions.....	35
I.2.5.5.5 Transferts d'énergie.....	36

## **Chapitre II : Etude du matériau $\text{CaF}_2$**

II.1 Introduction .....	37
II.2 Description de la structure .....	37
II.3 Model structural .....	37
II.4 Synthèse du matériau.....	40
II.5 Applications.....	40
II.6 Les propriétés physico-chimiques des matrices étudiées.....	41
II.7 Le diagramme de phase du système $CaCl_2$ - $CaF_2$ .....	42
II.8 Les matériaux dopés à l'ytterbium.....	43
II.8.1 L'intérêt de l'ion ytterbium $Yb^{3+}$ .....	43
II.8.2 Structure électronique de l'ion libre $Yb^{3+}$ .....	45
II.8.3 L'ion dans le solide : champ cristallin et éclatement Stark.....	46
II.8.4 Graphe de barycentres .....	48
II.9 Détermination des niveaux d'énergie .....	49
<b>Chapitre III : Méthode de préparation et de tirage par la technique micropulling down</b>	
III.1 Introduction .....	50
III.2 Croissance cristalline par la technique M-PD.....	51
III 3. Dispositifs de caractérisations.....	57
III 3.1 Microscopie optique.....	57
III 3.2 Diffraction de rayons X.....	58
III 3.3 Micro spectroscopie Raman.....	58
<b>Chapitre IV : ANALYSES ET RESULTATS DU MATERIAU <math>CaF_2</math></b>	
IV.1 Introduction .....	60
IV.2 Application de la fibre optique cristalline dans le domaine de télécommunication.....	61
IV.3 Vue générale d'une fibre du $CaF_2$ .....	61
IV.4 Caractérisation des fibres broyées .....	61
IV.4.1 Analyse des fibres $CaF_2$ par microscopie optique .....	61
IV.4.2 Analyse par DRX .....	62
IV.4.3 Analyse par spectroscopie Raman .....	63
IV.5 Discussions .....	64
<b>Conclusion .....</b>	<b>65</b>
Bibliographie.....	

Résumé.....

## **LISTE DE FIGURES**

Figure I.1 Schéma d'une fibre optique .....	4
Figure I.2 Coupe transversale de la fibre à saut d'indice montrant le cœur, la gaine, et le profil d'indice $n(r)$ .....	5
Figure I.3 Coupe transversale de la fibre à gradient d'indice montrant le cœur, la gaine, le revêtement et le profil d'indice $n(r)$ .....	5
Figure I.4 Dopage de tronçon de silice fondu.....	6
Figure I.5 Méthode de tirage d'une fibre optique.....	6
Figure I.6 Dépôt en phase vapeur extérieur (OVD) étapes: (a) dépôt de suie, (b) le frittage, (c) fibrage.....	8
Figure I.7 La réflexion et la réfraction .....	9
Figure I.8 Fibre optique multimode à saut d'indice.....	9
Figure I.9 Fibre optique multimode à gradient d'indice. ....	10
Figure I.10 Fibre optique à saut d'indice monomode.....	10
Figure I.11 Cône d'acceptante. ....	11
Figure I.12 L'atténuation dans une fibre optique .....	12
Figure I.13 Courbes de dispersion de quelques fibres optiques.....	15
Figure I.14 Dispersion intermodale dans une fibre multi mode à saut.....	16
Figure I.15 Effet de « chirp » d'une impulsion gaussienne .....	18

Figure I.16 Modulateurs optiques externes : (a) MZM et (b) EAM .....	19
Figure I.17 Disque Dur des ordinateurs.....	30
Figure I.18 Diagramme des niveaux d'énergie d'un ion de TR illustrant l'éclatement des niveaux induit par les différentes interactions (cf texte). La flèche droite représente une transition radiative entre des niveaux $2S+1LJ$ et la flèche ondulée correspond à une transition non-radiative entre des niveaux $2S+1LJ$ ou des sous-niveaux Stark.....	33
Figure II.1 Structure cristalline de fluorure de calcium.....	38
Figure II.2 Structure de la fluorite. Gris : calcium, vert : fluor.....	38
Figure II.3 Données bibliographiques rapportées sur le diagramme de phase calculé du système $CaCl_2-CaF_2$ .....	42
Figure II.4 Schéma de niveaux d'énergie des matériaux laser dopés par l'ion $Yb^{3+}$ .....	44
Figure II.5 Schéma de fonctionnement à 4 niveaux et quasi 4 niveaux.....	44
Figure II.6 Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.....	45
Figure II.7 Eclatement de la configuration $4f^{13}$ de l'ion $Yb^{3+}$ sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien.....	46
Figure II.8 Diagramme des barycentres.....	48
Figure II.9 Transitions électroniques de l'ion $Yb^{3+}$ observé à basse température.....	49
Figure III.1 méthodes de préparation de la poudre.....	51
Figure III.2 Vue de l'intérieur de la technique $\mu$ PD.....	52
Figure III.3 Vue générale du dispositif $\mu$ PD.....	53
Figure III.4 Procédure de tirage d'une fibre monocristalline de composition $LiNbO_3$ par $\mu$ -PD (Visualisation direct du procédé de tirage) .....	56
Figure III. 5 Schématisation de l'effet Raman et des transitions mises en jeu.....	60
Figure IV.1 : Observation par l'œil humain de la fibre de la $CaF_2$ .....	61
Figure IV .2 : Fibre optique $CaF_2$ non dopée de longueur 5 cm.....	61

Figure IV .3 : Fibre optique CaF <sub>2</sub> non dopée de longueur 5 cm .....	62
Figure IV.4 : Une vue de la fibre CaF <sub>2</sub> dopée après le polissage .....	62
Figure IV.5 : Vue de l'intérieur de la fibre CaF <sub>2</sub> après le polissage.....	62
Figure IV.6 : Analyse par DRX du matériau CaF <sub>2</sub> dopé et non dopé.....	63
Figure IV.7 : Analyse par spectroscopie Raman du CaF <sub>2</sub> 15 % .....	64

## **LISTE DE TABLEAUX**

<b>Tableau I.1</b> : Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleiev .....	24
<b>Tableau I.2</b> : Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$ des ions Lanthanides sont dégénérés en $\frac{14!}{(14-N)!}$ micro états.....	25
<b>Tableau I.3</b> : Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de $TR^{+3}$ en fonction de la symétrie du champ cristallin .....	27
<b>Tableau II.1</b> : Propriétés de la matrice CaF <sub>2</sub> .....	42

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenu tout au long de ce projet : mon fiancé et bien sûr à mes frères et seours.

A toute ma famille, et mes amis. Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, je vous dis merci



## Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout Puissant et Miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier vivement notre encadreur Dr **BOUDOOR BARIZA**, pour ses précieux conseils, son aide durant toute la période du travail.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je veux également remercier tous les membres de ma famille pour leurs encouragements.

Enfin, je remercie tous mes amis.

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'apparition des premières diodes lasers dans les années 80, les performances des lasers solides à base de verres ou de cristaux dopés terres rares ont connu un véritable essor. Les premières diodes émettant autour de 808 nm étaient alors favorables pour le pompage des matériaux dopés  $\text{Nd}^{3+}$ . Ces ions terres rares présentent cependant quelques inconvénients tels que des processus d'absorption dans l'état excité et des transferts d'énergie entre les ions, qui ont pour conséquence une réduction de l'efficacité du pompage.

Les lasers s'intègrent de nos jours, dans un grand nombre d'applications et il a été nécessaire de les adapter aux besoins que ce soit pour la production de lasers à impulsions brèves, d'amplificateurs ou bien de lasers en régime continu.

L'ytterbium trivalent s'est trouvé être un candidat particulièrement intéressant. Il présente des durées de vie plus longues que le néodyme et, sa structure simple qui conduit à seulement deux niveaux d'énergie évite les processus de relaxation croisée et d'absorption dans l'état excité.

Les lampes flash auparavant utilisées ne permettaient pas de pleinement profiter du potentiel laser de cet ion. Parallèlement aux études réalisées sur les matériaux lasers solides, les besoins de développer des sources émettant autour de 980 nm se sont faits ressentir pour le pompage des amplificateurs télécoms dopés erbium, ainsi dans le début des années 90, les diodes lasers émettant entre 900 et 980 nm sont apparues ce qui a largement profité aux lasers solides dopés  $\text{Yb}^{3+}$ . Les techniques de croissance et de tirage des fibres monocristallines par les méthodes classiques (Bridgman et Czochralski) présentent une complexité des systèmes et un coût élevé des appareils à mettre en œuvre et nécessitent un travail additionnel comme la découpe, le polissage, etc.

Pour la dernière raison, nous avons opté pour la technique Micro Pulling Down (M.P.D) dans la concrétisation de notre objectif de travail qui consiste en l'étude à la réalisation et à l'analyse

de la fibre de fluor calcium par M-P.D. Le protocole mis en œuvre peut être décrit schématiquement comme suit :

1. Faire fondre la matière première dans un four résistif classique ou à induction.
2. qualité cristalline transparente dans le domaine du visible. Cette étape est la plus complexe, elle consiste en la finition du matériau selon l'application voulue, par des découpes bien appropriées et suivant l'axe cristallographique  $c$  prédéfini et des polissages de haute précision afin d'éliminer toute perte dans la propagation du signal (onde). Toutes ces étapes nécessitent des moyens et du matériel de haute technicité et confèrent au produit fini une forte valeur ajoutée.

Notre mémoire est organisé en quatre chapitres comme suit :

- Chapitre I, afin de bien comprendre le contexte dans lequel notre étude s'inscrit, ce chapitre fait office des notions fondamentales sur les caractéristiques des différents types des fibres optiques et les terres rares. La présentation de ces notions a pour but d'apporter les éléments de base, essentiels pour faciliter la lecture et la compréhension du travail.
- Chapitre II, traite de l'étude du matériau fluor calcium **CaF<sub>2</sub>**
- Chapitre III, est dédié à la compréhension de la préparation et du tirage par la technique micro pulling down.
- Chapitre IV, s'intéresse à la caractérisation par : DRX, Microscopie optique, Spectroscopie infrarouge.

Une conclusion achève ce mémoire.

## **Chapitre I :**

# **SYNTHESE SUR LES FIBRES OPTIQUES ET LES TERRES RARES**

# Chapitre I :

## SYNTHESE SUR LES FIBRES OPTIQUES ET LES TERRES RARES

### I. Introduction

Le potentiel des fibres optiques dans le domaine de l'optique non linéaire et l'oscillation paramétrique optique ainsi que l'émission stimulée, est lié principalement : à leurs structures cristallines et à la qualité des cristaux.

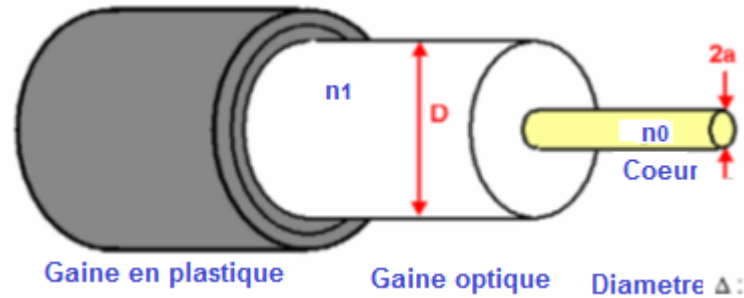
L'objectif de ce chapitre est de définir les notions nécessaires sur les fibres optiques et les terres rares, les différents types et ses caractéristiques, mode de propagation...

La présentation de ces notions à pour but de comprendre les éléments de base essentiels dans notre étude.

### I.1 Les fibres optiques :

#### I.1.1 Description d'une fibre optique

La fibre optique est ce que l'on appelle un guide d'onde optique circulaire. C'est donc un cylindre de verre possédant des caractéristiques guidantes, possédant la faculté de guider la lumière en son cœur. Le cœur de la fibre est composé de silice, ou plus exactement d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Cette molécule, qui est présente dans de nombreux minéraux comme le quartz, la calcédoine ou l'opale, a la particularité de réfléchir de façon optimale les longueurs d'ondes de 850, 1300 et 1500 nanomètres. Ce cœur parfait est entouré d'une couche de silice de moindre qualité formant la gaine optique

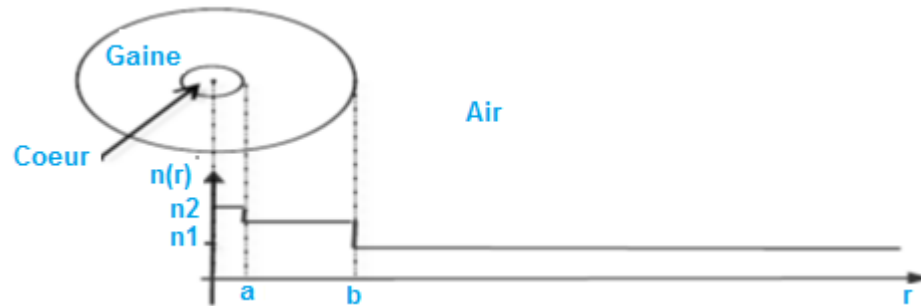


**Figure I.1 :** Schéma d'une fibre optique [1]

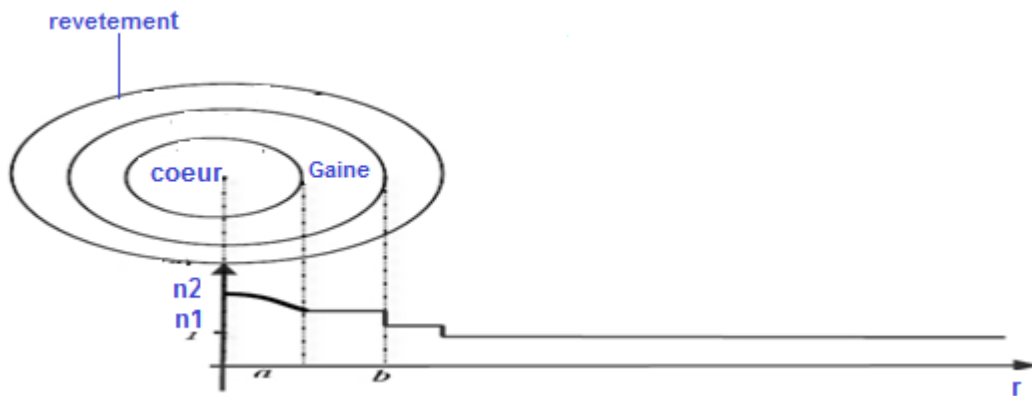
Les propriétés guidantes d'un cylindre de silice reposent sur le principe physique de la réflexion totale. Le cœur et la gaine de la fibre optique ont des indices de réfractifs différents. Ainsi pour qu'il y ait propagation de la lumière, l'indice de réfraction du cœur de la fibre doit être plus grand que celui de la gaine de sorte que l'on retrouve un effet miroir à l'intérieur de la gaine. La lumière est donc confinée à l'intérieur du cœur. Pour avoir une propagation de la lumière sans perte dans la fibre optique, tous les rayons lumineux heurtant l'interface entre le cœur et la gaine devra respecter la condition de réflexion totale interne. L'angle d'entrée de la lumière, calculé en fonction des indices, sera donc scrupuleusement respecté. [2]

### I.1.2 Fabrication des fibres optiques

Dans sa forme la plus simple, une fibre optique est constituée d'un arrangement coaxial de deux verres homogènes, comme représenté sur la Figure I.2. Étant donné que le profil d'indice de 13 réfractifs représentées sur la figure est une fonction échelon, nous parlons d'une fibre à saut d'indice. L'indice de réfraction du matériau du cœur doit être supérieur à celui de la gaine. La Figure I.3 représente une fibre constituée d'un cœur d'indice de réfraction non constante entourée par une région de gainage, le tout est protégé par un revêtement en matière plastique. Cette protection est importantes, car les rayures sur la surface des fibres, provoquent des contraintes et par suite développent des fissures microscopiques évolutives [3].



**Figure I.2 :** Coupe transversale de la fibre à saut d'indice montrant le cœur, la gaine, et le profil d'indice  $n(r)$  [3].



**Figure I.3 :** Coupe transversale de la fibre à gradient d'indice montrant le cœur, la gaine, le revêtement et le profil d'indice  $n(r)$  [3].

Le cœur de la fibre représentée sur la Figure I.3 présente une distribution d'indice de réfraction qui n'est pas constante mais varie en fonction de la coordonnée radiale lui conférant le nom de fibre à gradient d'indice. La plupart des fibres à faibles pertes fabriquées aujourd'hui sont réalisées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) ou par un procédé appelé le dépôt chimique en phase vapeur modifié (MCVD : Modified Chemical Vapor Deposition).

Le procédé MCVD, décrit la première fois par [4] en 1974 est devenu le principal procédé de fabrication des fibres de haute qualité pour les systèmes de communication.

Le processus est simple et flexible, c'est pour cela, il a été adopté par de nombreuses entreprises aux États-Unis, en Europe et au Japon. Les dimensions de la fibre, l'ouverture numérique ( $N_A$ ),



et le profil d'indice de réfraction peuvent être modifiés en faisant varier le programme de distribution des produits chimiques.

Le procédé MCVD commence par un tube de silice fondue traversé par un mélange de gaz d'oxygène et de vapeurs de chlorure  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ , etc. Figure I.4.

Le tube est chauffé à une température élevée, ce qui amène les vapeurs à se décomposer et à se déposer sur les parois.

La préforme est ensuite tirée jusqu'à l'obtention d'une fibre de diamètre standard. Le dioxyde de Germanium est le dopant le plus couramment utilisé pour augmenter l'indice de  $SiO_2$  pour former un cœur de guidage. Les Figure I.4 et I.5 montrent la procédure de fibrage et de calibrage du diamètre de la fibre. Le revêtement en polymère est obtenu par polymérisation à l'ultraviolet [3, 4,5].

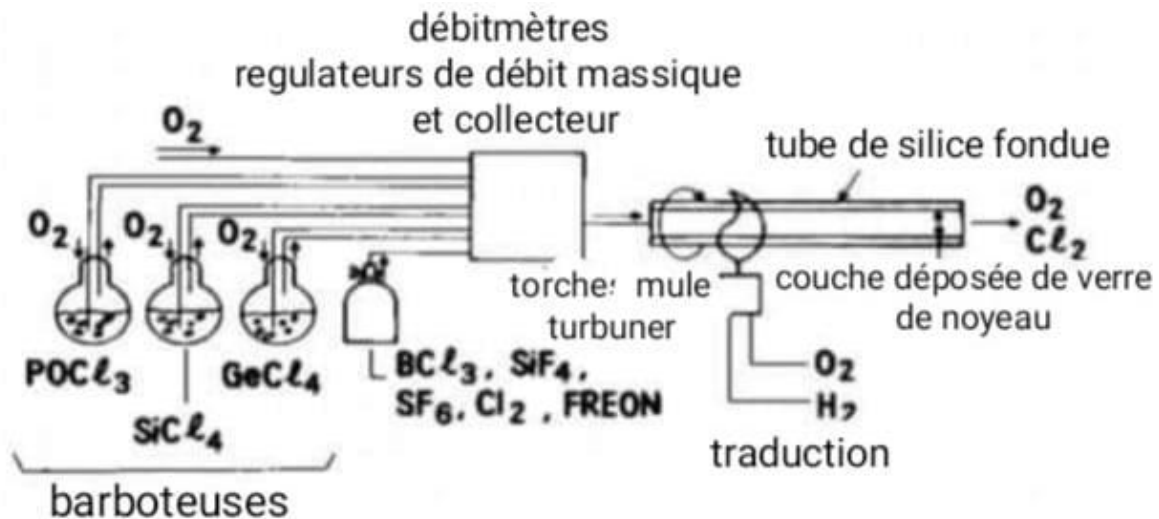
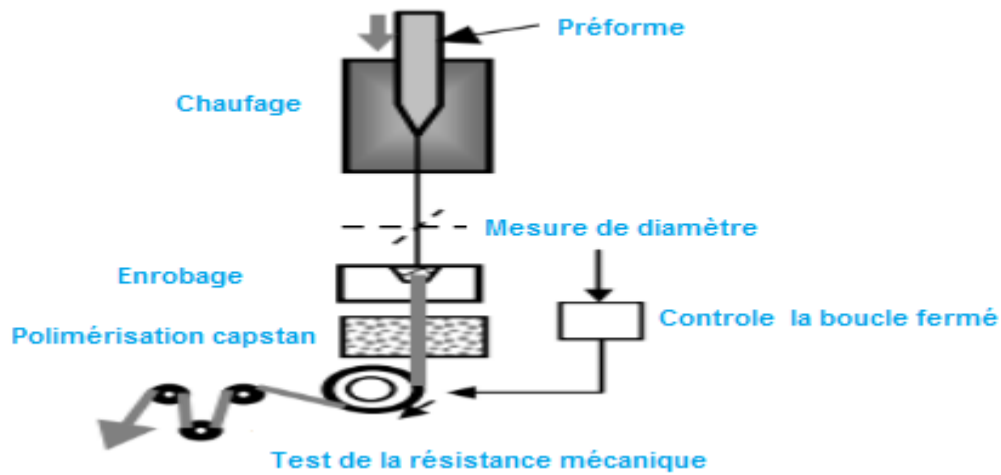


Figure I.4 : Dopage de tronçon de silice fondu [5]

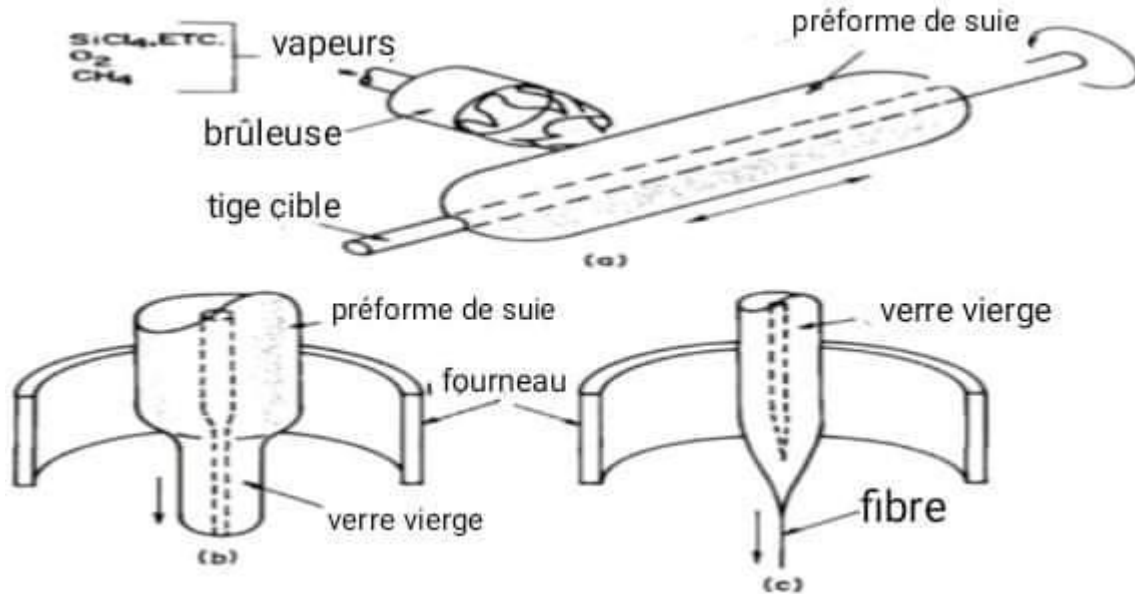


**Figure I.5 :** Méthode de tirage d'une fibre optique [5].

L'autre méthode, est le Dépôt en phase vapeur extérieur (OVD): Outside Vapor Deposition) qui est l'un des principaux processus utilisés pour la fabrication de fibres optiques après le MCVD. L'OVD est nettement plus complexe. Sa complexité réside dans la nécessité d'un équipement conçu sur mesure ce qui le rend d'un usage restreint. La société Corning Glass Works, est la pionnière dans l'utilisation du procédé OVD. En dépit de la complexité du processus ; Corning estime comme un processus très flexible, économique et capable de produire des fibres de haute qualité pour diverses applications [4,5].

Le procédé OVD se fait en trois étapes illustrées voir la Figure I.6.

- La première étape du procédé est le dépôt de suie. Dans cette étape, un courant chaud de particules de suie de la composition désirée est généré en faisant passer le courant de vapeur à travers une flamme d'oxygène dans le gaz combustible dirigée vers une tige de cible rotatif. La préforme poreuse en verre se constitue couche par couche.
- La préforme poreuse est alors prise à la deuxième étape du procédé, le frittage. Dans cette étape du procédé, la préforme est mise dans un four à des températures comprises entre 1400 et 1600°C (selon la composition du verre) pour extraire la tige, et aussi les bulles d'air (Figure I.6.b).
- A la troisième étape de fibrage, la préforme est soumise à des températures beaucoup plus élevées (1800-2200°C) (Figure I.6.c).



**Figure I.6** : Dépôt en phase vapeur extérieur (OVD) étapes: (a) dépôt de suie, (b) le frittage, (c) fibrage [6].

### I.1.3 Principe de guidage dans les fibres optiques conventionnelles

Le principe physique majeur qui a inspiré la technologie des fibres optiques est ce que l'on appelle la réflexion totale interne (RTI). (Figure I.7)

Lors qu'un rayon de lumière entre indirectement en collision avec la surface séparant les deux autres milieux ou moins transparent, car le rayon lumineux est divisé en deux : un réflexe et un rayon réfracté, c'est-à-dire qu'il est déplacé dans le deuxième milieu en changeant de direction. L'indice de réfraction est la propriété quantitative des propriétés optiques d'un matériau. On obtient l'indice de réfraction en divisant la vitesse de la lumière dans le vide par la vitesse de la même onde dans l'matériau. Plus le coefficient est élevé, plus la lumière se propage lentement dans l'air, la vitesse de la lumière est à peu près égale à  $C$ , dans l'eau, elle est égale à 75 % de  $c$  ; dans le verre, elle est égale à environ 55 % ou 60 % de  $c$  selon le type de verre [7 ,8].

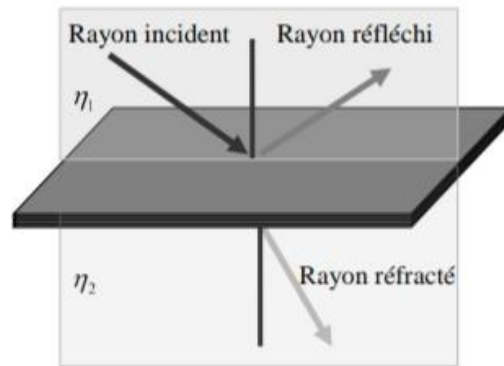


Figure I.7 : La réflexion et la réfraction [2]

### I.1.4. Les différents types de fibres optiques

Dans les fibres optiques en silice conventionnelles, on distingue trois types : les fibres multimodales à saut d'indice, les fibres multimodales à gradient d'indice et les fibres unimodales.

#### I.1.4.1 Fibre optique multimode à saut d'indice

Ce type de fibre optique possède une région du cœur uniforme relativement large comparativement à la gaine. Le cœur est composé de verre dopé. Elle est efficace sur de courtes distances parce qu'elle déforme le signal par le principe de dispersion modale. Elle est donc limitée dans sa bande passante. Le faisceau laser se propage en ligne droite et se réfléchit sur les parois de la gaine qui a un indice de réfraction inférieur au cœur (Figure I.8)

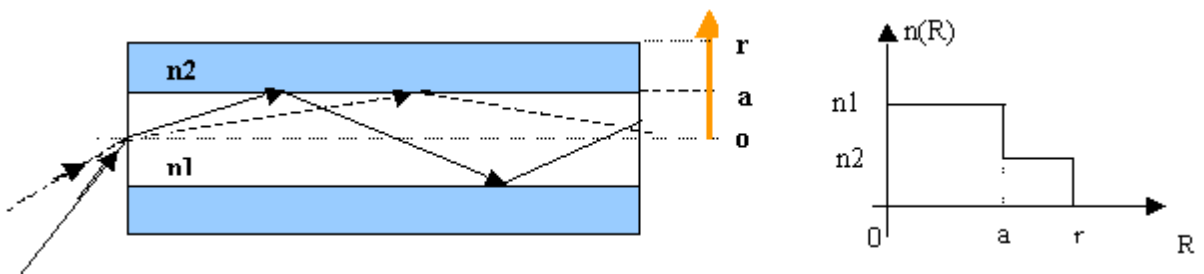


Figure I.8 : Fibre optique multimode à saut d'indice. [2]

### I.1.4.2 Fibre optique multimode à gradient d'indice

Le cœur de la fibre optique à gradient possède des couches de verre successives. Ces couches modifient graduellement l'indice de réfraction. Ainsi, plus le faisceau laser s'éloigne du centre plus l'indice de réfraction ne diminue. La propagation est approximativement une onde sinusoïdale dans le cœur de la fibre optique (Figure I.9). Elle est la plus utilisée pour les moyennes distances. Un des avantages est que la dispersion modale est diminuée avec cette fibre. Il y a donc une meilleure réception du signal. [2]

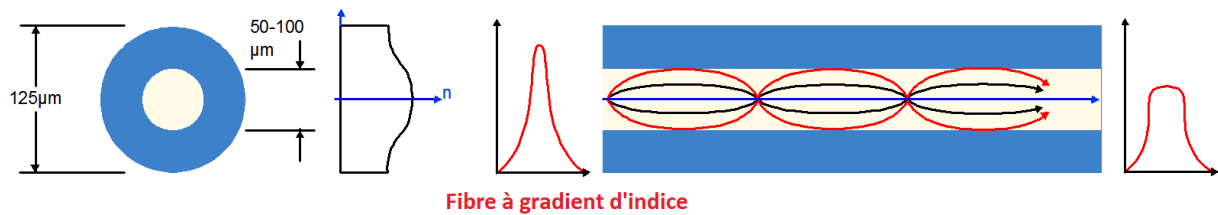


Figure I.9 : Fibre optique multimode à gradient d'indice [9]

### I.1.4.3. Fibre optique monomode

Dans une fibre optique monomode, le cœur est très ce qui permet une propagation du faisceau laser presque en ligne droite (Figure I.10). De cette façon, elle offre peu de dispersion du signal et cette-ce peut être considérée comme nul. Aussi, la bande passante est presque infinie. Elle est très utilisée pour les liens de très longues distances. Le diamètre du cœur est petit, de sorte que les fibres nécessitent une puissance d'émission élevée qui est fournie par des diodes laser [10].

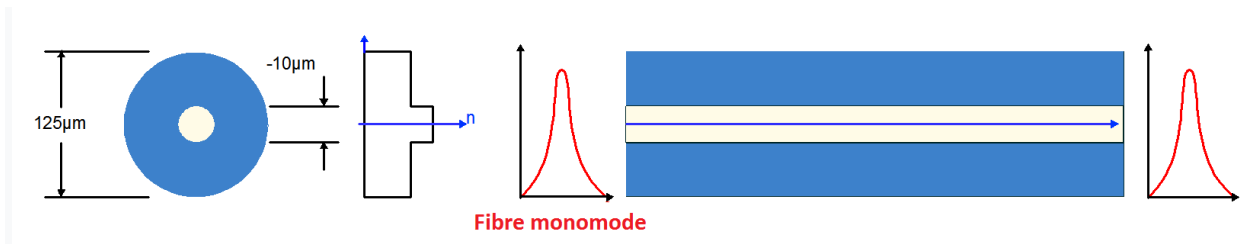


Figure I.10 : Fibre optique à saut d'indice monomode. [9]

### I.1.5. Principe simplifié d'une fibre optique, ouverture numérique

Si l'on considère un rayon incident sur le cœur de la fibre optique avec un angle d'injection  $\theta_0$ , il existe un angle d'injection maximal  $\theta_{0max}$ , au-delà duquel les rayons ne sont plus guidés dans la fibre (figure I.11). On passe de la réflexion totale à la réfraction. La condition d'injection est

$\theta_0 < \theta_{0max}$ . En tenant compte des lois de Descartes cet angle est :

$$\eta_0 \cdot \sin \theta_{0max} = \eta_1 \cdot \sin \theta_c = \eta_1 \cdot \cos \phi_{min} = \eta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^2} \quad (I.1)$$

Une caractéristique très importante des fibres optiques est l'ouverture numérique ON définie par [11] [12] :

$$ON = \sin \theta_{0 \max} = \sqrt{\eta_1^2 - \eta_2^2} = \eta_1 \sqrt{2\Delta} \quad (\text{I.2})$$

$$\Delta = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \quad (\text{I.3})$$

Avec  $\Delta$  est la différence d'indice relative

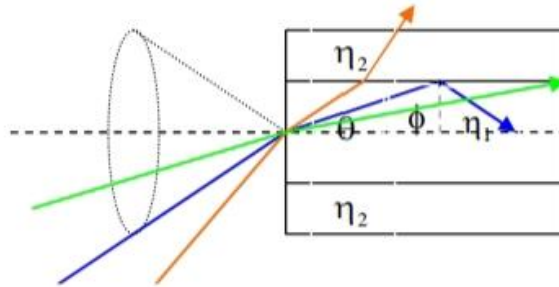


Figure I.11 : Cône d'acceptance. [1]

### I.1.6. L'atténuation

Dans une fibre optique, l'atténuation est définie comme la faible énergie du signal travers la fibre optique. C'est un facteur critique dans les communications et est également utilisé pour déterminer la distance maximale de transmission du signal.

La loi de Beer-Lambert définit l'atténuation linéique par le coefficient de linéaire  $\alpha_0$ . [13]

$$P_L = P_0 e^{-\alpha L} \quad (\text{I.4})$$

$P_0, P_L$  : Sont respectivement les puissances d'entrée et de sortie d'une fibre de longueur  $L$ .  
Le coefficient  $\alpha$  s'exprime en  $dB.Km^{-1}$  :

$$(dBKm^{-1}) = 4,343 \alpha_0 (dB.Km^{-1}) \quad (\text{I.5})$$

L'atténuation dans les fibres optiques résulte de plusieurs mécanismes. [13]

- D'abord, L'absorption intrinsèque du matériau constitutif provoque une augmentation très rapides des pertes aux longueurs d'onde  $\lambda > 1,8\mu m$  dans la silice. En plus, la présence d'impuretés peut créer diverses bandes d'absorption, elles sont toutefois pratiquement toutes éliminées par les techniques de fabrication actuelles à l'exception de la plus forte d'entre elles, correspondant à la résonance fondamentale de l'ion  $OH^-$  à  $1,39 \mu m$  [14].
- Des irrégularités structurelles involontaires provoquent des pertes par diffusion. L'effet Rayleigh, dû aux fluctuations de composition dans les verres, d'origine thermodynamique, est inévitable, il provoque une augmentation en  $\lambda^{-4}$  de l'atténuation

aux courtes longueurs d'onde. L'irrégularité de l'interface gaine/cœur crée des pertes plus importantes et plus irrégulières en longueur d'onde [13].

- Il y a ensuite les pertes dues aux conditions d'utilisation des fibres, [15]. Toute flexion de la fibre optique entraîne des pertes de rayonnement. Les micro-courbes sont très petites mais sont des courbes fréquentes et incontrôlables. Ces pertes s'ajoutent directement aux pertes intrinsèques (absorption et effet Rayleigh). [13]
- Enfin, les fibres sont toujours utilisées par tronçons de longueur finie, raccordés entre eux. Chaque jonction peut provoquer une perte de raccordement.

(Figure I.12) montre l'atténuation spectrale d'une fibre en silice, pour les télécommunications. [15]

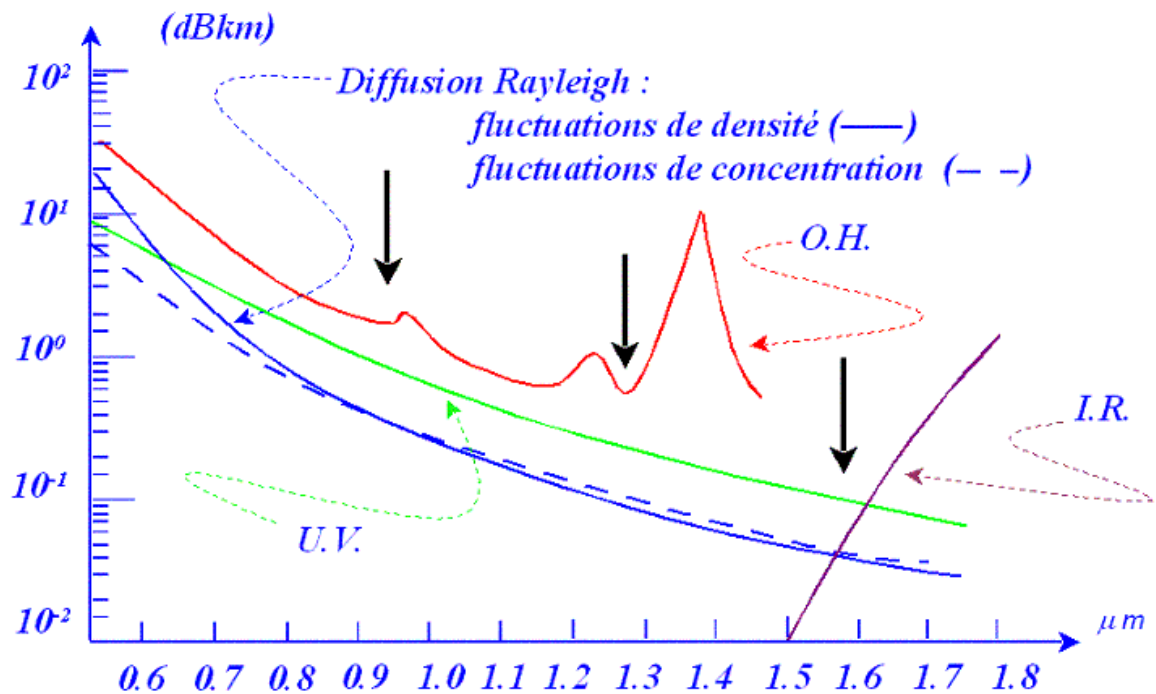


Figure I.12 : L'atténuation dans une fibre optique [16].

## I.1.7 Dispersion dans les fibres optiques

### I.1.7.1 La dispersion chromatique

#### I.1.7.1.1 Définition

Lorsqu'un signal optique se propage dans un milieu, il subit un élargissement dans le temps. Cet élargissement limite le débit dans un système de communication optique, car il oblige à augmenter le délai entre deux impulsions. Cet élargissement a plusieurs causes. La première

raison est due au fait que c'est pour une longueur d'onde donnée (lorsque nous considérons la propagation dans une fibre multimode), les vitesses de groupe des différents motifs ils ne sont pas égaux (on parle de dispersion intermodale). Une seconde cause de la dispersion vient du fait que l'indice de réfraction d'un milieu dépend de la longueur d'onde et que les sources utilisées pour transmettre le signal ne sont pas purement monochromatiques (On parle alors de dispersion intramodale ou chromatique).

Les différentes composantes spectrales d'une source ont donc des temps de propagation différents, ce qui provoque l'élargissement d'une impulsion. Dans la suite, on ne s'intéresse qu'à la dispersion chromatique. Dans les fibres monomodes, la dispersion chromatique provient de deux causes principales. La première cause est la *dispersion du matériau*  $D_m$  qui est liée à la dépendance de l'indice de réfraction à la longueur d'onde (équation I.6). Pour la silice,  $D_m$  varie d'environ -100 Ps /km/nm à 0,85  $\mu\text{m}$  à +25 Ps/km/nm à 1,55  $\mu\text{m}$ , elle s'annule à 1,27  $\mu\text{m}$ . La deuxième cause est la *dispersion du guide*  $D_g$  qui est liée à la structure géométrique du guide d'onde. Elle résulte de la variation de la constante de propagation  $\beta$  avec la fréquence normalisée  $V$  (qui dépend elle-même de la longueur d'onde  $\lambda$ ), la dispersion du guide est toujours négative et dépend des paramètres de la fibre.

La dispersion de la substance  $D_m$  est donnée par [17] :

$$D_m(\lambda) = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n_{\text{coeur}}(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (\text{I.6})$$

Où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

La dispersion du guide  $D_g$  est donnée par [17] :

$$D_g(\lambda) \approx -\frac{n_{\text{aine}} - n_{\text{coeur}}}{c\lambda} \cdot \left( V \frac{\partial^2 (bV)}{\partial^2 V} \right) \quad (\text{I.7})$$

Ou

$$\left[ V \frac{\partial^2 (bV)}{\partial^2 V} \right] \approx 0.08 + 0.5439 (2.834 - V)^2 \quad (\text{I.8})$$

La dispersion chromatique  $D$  est donc la somme de  $D_m$  et  $D_g$ :

$$D = D_m + D_g \quad \text{I.9}$$

À cause de la dispersion chromatique, la vitesse de groupe  $v_g$  d'un mode de propagation varie en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Le retard de groupe du signal après une longueur de propagation  $L$  sera alors :



$$\tau_g = \left( \frac{L}{v_g(\lambda)} \right) = L \frac{d\beta(\omega)}{d\omega} \quad (\text{I.10})$$

Pour un signal optique possédant un spectre de largeur  $\Delta\lambda$ , la dispersion du temps de retard de groupe  $\tau_g$  peut s'écrire :

$$\tau_g(\lambda) = \frac{d\tau_g}{d\lambda} \Delta\lambda \quad (\text{I.11})$$

La dispersion chromatique D est alors définie par :

$$\tau_g = D \cdot L \cdot \Delta\lambda \quad (\text{I.12})$$

Avec, 
$$D = \frac{1}{L} \frac{d\tau_g}{d\lambda} \text{ (Ps / km / nm)} \quad (\text{I.13})$$

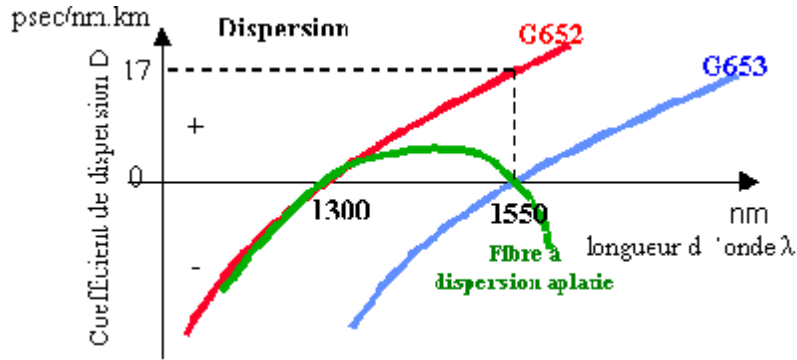
Pour la silice, dans la région du proche infrarouge pour les longueurs d'ondes croissantes, la dispersion est d'abord négative, c'est la dispersion normale, puis passe par zéro à  $\lambda \approx 1310 \text{ nm}$ , appelé zéro de dispersion, et puis devient positive. Cela correspond à la dispersion anormale.

Le zéro de dispersion est important puisque pour cette longueur d'onde les signaux ne subissent pas, en théorie, de distorsion. Les fibres optiques monomodes standards présentent une dispersion chromatique de  $+17 \text{ Ps/nm.km}$  autour de  $1550 \text{ nm}$  [17].

Par rapport à l'équation de Schrödinger 1-2, le terme  $\beta_2$  est lié au paramètre de dispersion chromatique D par la relation suivante :

$$D = \frac{d\beta L}{d\lambda} = - \frac{2\pi c_g}{\lambda_0} \beta_2 \quad (\text{I.14})$$

Le terme  $\beta_3$  représente la dispersion d'ordre supérieur et est à prendre en compte si on travaille à une longueur d'onde proche de la longueur d'onde où le paramètre de dispersion chromatique D est nul (environ  $1312 \text{ nm}$  pour une fibre standard G652) ou dans le cas des systèmes à large bande [18].



**Figure I.13** : Courbes de dispersion de quelques fibres optiques. [14]

### I.1.7.1.2 Effets sur la transmission

La dispersion chromatique d'une fibre entraîne donc différents temps de propagation et un élargissement temporel des impulsions émises si celles-ci ne sont pas parfaitement monochromatiques. Au bout d'une certaine distance, si cet étalement devient relativement important, un recouvrement générateur d'interférences entre symboles est possible. Cet élargissement  $\tau$  se calcule ainsi :

$$\tau = D \text{ (ps / nm.km)} * L \text{ (km)} * \Delta\lambda \text{ (nm)} \quad (\text{I.15})$$

D : le coefficient de dispersion chromatique de la fibre

L : la longueur de la fibre

$\Delta\lambda$  : la largeur spectrale de la source.

La dispersion chromatique est donc un facteur majeur de limitation des performances des systèmes de transmission sur fibre à haut débit. Car le milieu des télécommunications utilise principalement des longueurs d'onde autour de  $1,55\mu\text{m}$  (en raison de sa faible atténuation dans cette plage spectrale). Aussi, plus les débits à transmettre seront élevés, plus le recouvrement peut se produire rapidement, et plus des techniques de compensation élaborées devront être mises en œuvre. Il y a principalement deux possibilités : utiliser des fibres ayant la dispersion chromatique modifiée quasiment nulle pour cette longueur d'onde ou ajouter à la première fibre ayant la dispersion chromatique positive une seconde fibre à dispersion négative. On parle de compensation de dispersion. La mise en série de ces fibres permet de compenser et d'annuler les déformations des impulsions dues aux dispersions chromatiques. C'est un procédé souvent usité dans les réseaux de télécommunications. [16]

### I.1.7.2 La dispersion intermodale

Dans une fibre multimode, les différents rayons lumineux ne suivent pas le même trajet, ou mode, le mode le plus court sera celui qui suit parfaitement l'axe optique de la fibre. Le plus long sera celui ayant l'angle d'incidence à l'interface cœur gain le plus grand autorisé (Figure I.14). [13]

La différence de temps de trajet entre deux rayons est donnée par la formule:

$$\Delta t = \frac{L \eta_1}{c} \cdot \left( \frac{1 - \cos \theta_c}{\cos \theta_c} \right) \quad (I.16)$$

Avec :

$\eta_1$  : L'indice de cœur

L : longueur de la fibre

C : la vitesse de la lumière

$\theta_c$  : L'angle critique à l'interface cœur gain

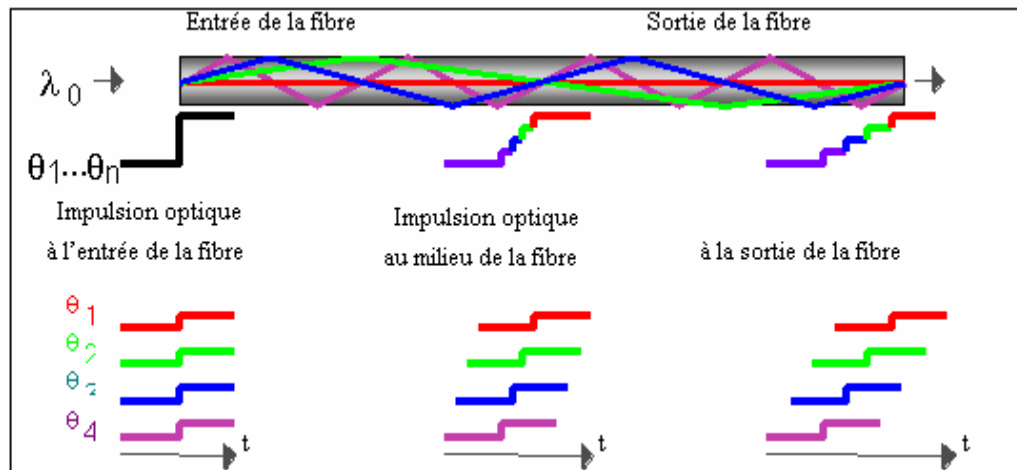


Figure I.14 : Dispersion intermodale dans une fibre multimode à saut [1]

### I.1.7.3 La dispersion de la polarisation

Un autre phénomène qui produit une dispersion dans les fibres optiques est le changement, lors de la propagation, de l'état de polarisation du mode électromagnétique, c'est ce qu'on appelle la dispersion de polarisation. Cet effet a été mis en évidence sur les liaisons à très longue distance. L'état de la polarisation de la lumière injectée par une diode laser dans une fibre

optique est modifié par la biréfringence induite. Cet effet se traduit par un élargissement des impulsions  $\tau_{pol}$  qui varie en fonction de la racine carrée de la distance de la propagation.

Le coefficient de dispersion de polarisation  $D_{pol}$  s'exprime en  $ps \cdot km^{-1/2}$ , il est défini par l'équation :

$$\tau_{pol} = D_{pol} \cdot \sqrt{L} \quad (I.17)$$

L'ordre de grandeur de  $D_{pol}$  est typiquement de  $0,2 ps \cdot km^{-1/2}$ , son effet étant donc important uniquement pour les très longues distances. [1]

### **I.1.8 Modulation optique**

Le rôle principal du modulateur optique est de convertir le signal d'entrée d'information électrique en un signal optique (conversion Electro- Optique EO), qui serait ensuite envoyé dans un canal de communication optique (fibre optique).

Il existe deux schémas de modulation optique : la modulation directe et la modulation externe.

#### **I.1.8.1 Modulation optique directe**

Dans les années 1980, la balance optique directe des lasers à semi-conducteurs était la principale strategy d'adjustment dont elle peut fournir de nombreux avantages, à savoir, un faible coût, une strain de commande relativement faible et une puissance de foray élevée [19,20]. Elle se produit lorsque la motion d'informations électriques fait varier directement le courant du laser afin de produire une puissance optique différente. Mais lors de cette opération, une variety de la fréquence d'émission du laser avec le temps appelé effet de paillement ou « tweet » est apparu (Figure I.15), ce qui augmente donc l'impact de la scattering chromatique et entrainera standard la suite une dégradation des exhibitions des systèmes [21, 22, 23]. Pour un débit de données égal ou supérieur à 10 Gbit/s, l'effet de paillement devient suffisamment significatif. Donc, la tweak directe est limitée que pour des débits de données de 2,5 Gbits/s ou moins [24].

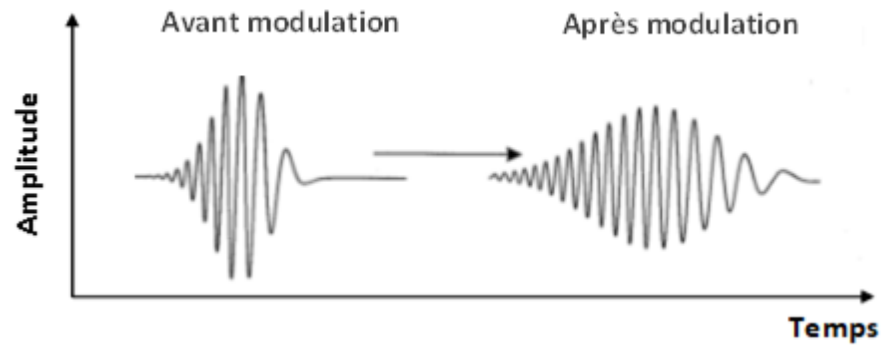
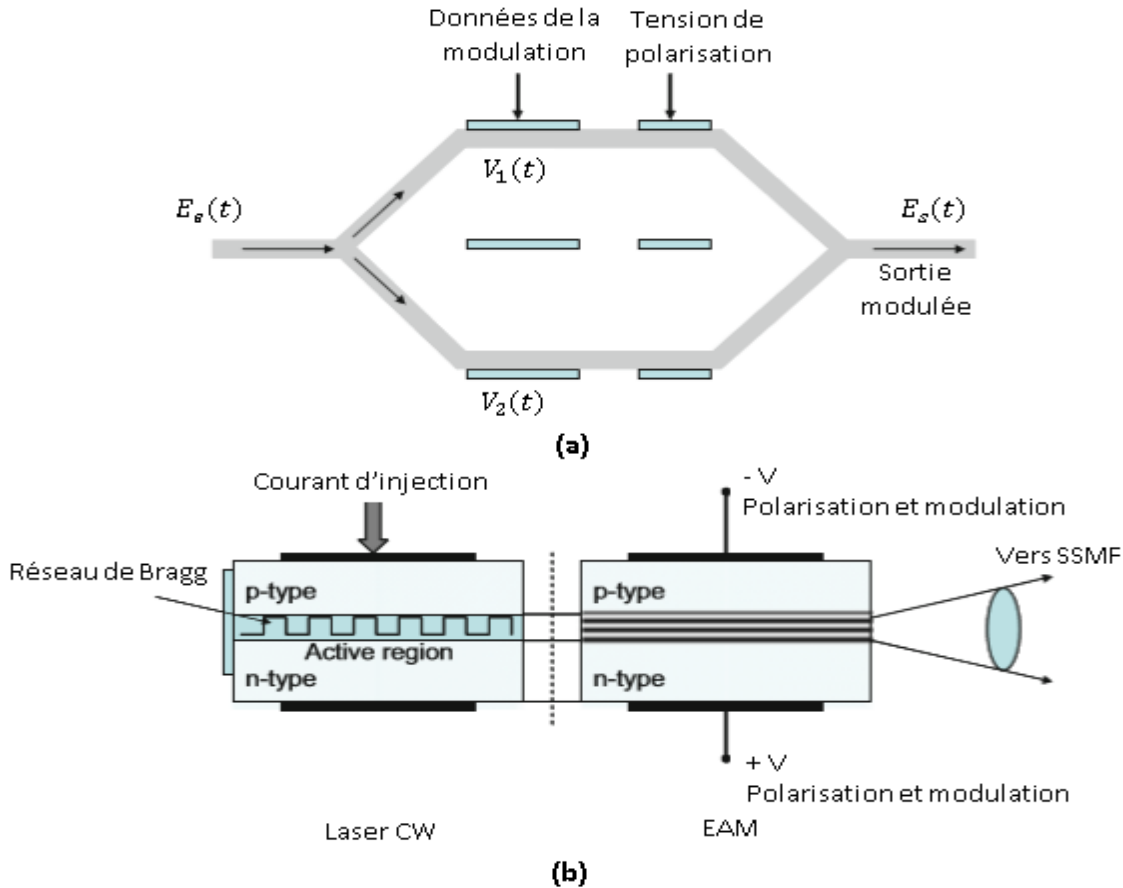


Figure I.15 : Effet de « chirp » d'une impulsion gaussienne [23]

### I.1.8.2 Modulation optique externe

Contrairement à la régulation directe, la balance externe utilise un dispositif qui reçoit à la fois un signal d'amplitude constant émis par une source laser (utilisée comme porteuse de signal) et un signal d'information électrique qui a pour objectif de modifier le niveau de puissance optique en flight. Il existe deux modulateurs externes (Figure I.15) : les modulateurs à électro-absorption (MEA ou EAM : Electro-Absorption Modulator) et les modulateurs Mach-Zehnder (MMZ ou MZM : Mach-Zehnder Modulator) de Niobate de Lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) [25, 26].



**Figure I.16 :** Modulateurs optiques externes : (a) MZM et (b) EAM [26].

L'EAM (Figure I.16(b)) est un composant optique basé sur des matériaux semi-conducteurs de multiples couches de type p et de type n formant de multiples puits quantiques. Leur conception est similaire à celle des lasers à semi-conducteurs dont il est possible de les fabriquer sur le même substrat à condition qu'ils soient isolés électriquement. Il fonctionne sur le principe connu sous le nom d'effet Franz-Keldysh, selon lequel la bande interdite effective d'un semi-conducteur diminue avec l'augmentation du champ électrique. En absence de polarisation, la bande interdite effective est juste large, de sorte que la lumière est complètement transmise, ce qui correspond à l'état actif. Lorsqu'une polarisation inverse est appliquée, la bande interdite effective est réduite au point où la région active commence à absorber la lumière du laser et devient ainsi opaque, ce qui correspond à l'état inactif.

Les performances d'un modulateur externe sont quantifiées à l'aide de leur taux d'extinction (ER : Extinction Ratio) et sa bande passante. Généralement, les deux modulateurs ont une bande passante très importante environ de 60 GHz pour l'EAM et de 75 GHz pour le MZM.

Cependant, le taux d'extinction du EAM n'est pas aussi élevé que celui du MZM, ce qui correspond à environ 25 dB par rapport à 10 dB pour l'EAM [27]. Donc malgré son coût élevé, le MZM est le bon choix pour les transmissions à haut débit à longue distance.

## **I.1.9 Les applications de la fibre optique**

### **I.1.9.1 Les télécommunications**

De nos jours il faut que les informations se propagent très vite. Pour cela, elles sont envoyées par les réseaux qui permettent de mettre en relation un grand nombre de personnes. La communication et l'échange important d'informations sont possibles grâce aux réseaux.

De plus en plus, ces réseaux utilisent comme moyen de transmission la fibre optique. Son utilisation permet la réception et l'émission de données de manière très rapide et avec une plus grande sûreté de transmission.

En téléphonie, les câbles coaxiaux sont remplacés peu à peu par des fibres optiques. En effet, la fibre optique est plus économique sur de longues distances et le nombre de composants est moins important. La fibre optique a également été retenue dans ce domaine, car sur de longues distances, son affaiblissement faible évite des répéteurs supplémentaires, à la différence du coaxial et des liaisons hertziennes.

En France, par exemple, le premier réseau urbain en fibre optique date de 1980, entre deux centrales téléphoniques. Les premières commandes ont été passées en 1982 et le début des réalisations massives remonte à 1983.

### **I.1.9.2 Les réseaux sous-marins**

Pour répondre à l'explosion de la demande de réseaux de télécommunication à forte capacité, des milliers de kilomètres de câbles sous-marins à fibres optiques sont posés au fond des mers partout dans le monde. La demande de réseaux large bande (transmission de données à grande vitesse) atteint aujourd'hui, à l'échelle mondiale, une ampleur sans précédent sous l'effet de deux facteurs : d'une part, la croissance de l'Internet et, d'autre part, la poursuite de la déréglementation des marchés des télécoms. En 1998, pour la première fois, le trafic de données à travers l'Atlantique et le Pacifique a été plus important que le trafic téléphonique.

Les réseaux sous-marins offrent les capacités et les débits requis pour transporter le volume de données générées par l'Internet. Certains groupes sont capables d'offrir des solutions intégrées qui associent les réseaux sous-marins aux systèmes terrestres, radio et satellitaires. [28]

### **I. 9.3. L'armée**

L'utilisation de la fibre optique est également intéressante pour les militaires car elle propose de nombreux avantages comme son faible poids, sa faible taille et son insensibilité au brouillage et à la détection. Une nouvelle application vient d'être inventée à savoir le missile à fibre optique : Le Polyphème. C'est un missile qui file à plus de 500 km/h, dévidant derrière lui une bobine de fibre optique qui le relie au poste de tir, et qui permet de le guider jusqu'à sa cible via un opérateur agissant grâce à une caméra embarquée.

La fibre optique, d'un diamètre de quelques microns, flotte sur plusieurs dizaines de kilomètres. Comme l'explique son "inventeur", *Alain RAGEOT*, chef de projet pour la bobine de fibre, "dans les situations de guerres modernes, les dispositifs de brouillage et certaines radiations électromagnétiques empêchent les guidages par télécommunications hertziennes. De plus, celles-ci sont limitées par le relief environnant. D'où l'idée de mettre un fil à la patte du missile pour contrôler son vol jusqu'à l'impact". Toute la difficulté réside dans la maîtrise du dévidage à grande vitesse avec transmission optique en continu. Il a fallu quelques 400 tests, la plupart en simulation de vol, pour parvenir à une solution satisfaisante. [28]

#### **I.1.9.4 La Médecine**

La fibre optique est utilisée dans le domaine de la médecine pour filmer des endroits sensibles ou inaccessibles du corps humain, du fait de la réalisation de caméra et de câbles de très petite taille.

#### **I.1.10 Les avantages de la fibre optique**

##### **I.1.10.1 Les avantages**

Les avantages des fibres optiques sont classés en :

- **Performances de transmission** : Très faible atténuation, très grande bande passante, multiplexage possible(en longueur d'onde) de nombreux signaux et de nombreux



utilisateurs. Elles permettent des systèmes de portée et de capacité très supérieurs à celles des câbles conducteurs.

- **Avantages de mise en œuvre :** Faible poids, très petite taille, grande souplesse, appréciables aussi bien en télécoms que pour le câblage en aéronautique, informatique, médecine, production industriels.
- **Sécurité électrique :** Isolation totale entre terminaux, utilisation possible en ambiance explosive ou sous de forte tension.
- **Sécurité électromagnétique :** (Isolation totale entre terminaux, utilisation possible en ambiance explosive sous fortes tensions, en application médicales) et électromagnétique (la fibre n'est pas sensible aux parasites et n'en crée pas elle-même). Inversement, les puissances optiques utilisées sont faibles et non dangereuses.
- **Avantage économique :** Le coût global d'un système sur fibre optique (prenant en compte son installation et les équipements annexes nécessaires), est dans de nombreux cas inférieur à celui d'un système sur cuivre. Cependant, que ça mise en œuvre notamment aux niveaux des raccordements, est devenu beaucoup plus facile et moins coûteuse que dans les premières applications. [29]

### **I.1.10.2 Les inconvénients de la fibre optique**

Deux problèmes majeurs restent à régler. Par contre, il reste deux problèmes majeurs :

Premièrement, il y a ce qu'on appelle l'atténuation du signal lumineux. Les ondes voyageant sous forme de flux dans une fibre ne sont pas toutes alignées et parallèles ; elles ont toutes une même direction générale, mais n'ont pas toutes le même parcours. Ceci fait que chaque onde ne se réfléchit pas au même moment. Une certaine quantité d'ondes lumineuses, ayant dépassé l'angle critique, peut donc être perdue. Pour une fibre optique commerciale, l'atténuation est calculée en décibels par kilomètre (dB/km). Elle peut varier de 0,5 dB/km à 1000 dB/km pour un câble à noyau large.

Deuxième, problème majeur découlant aussi du non parallélisme des ondes est la dispersion. Si une onde voyage en zigzag, rebondissant d'un côté à l'autre du noyau, elle parcourt beaucoup plus de distance qu'une onde voyageant en ligne droite. Ceci crée le phénomène d'allongement du signal, ou de dispersion dans le temps. Dans le cas où un deuxième signal serait émis trop rapidement derrière le premier, il pourrait se créer une superposition où le récepteur ne saurait

plus différencier les deux signaux. On appelle largeur de spectre la fréquence maximale à laquelle on peut émettre des signaux successifs sans avoir de superposition. Il est possible de réduire ce problème en réduisant le diamètre du noyau. [28]

## I.2 Les terres rares

### I.2.1 Introduction

Les matériaux lasers solides dopés par des ions activateurs (ions de terres rares ou ions de transition le plus souvent) connaissent, depuis la première observation en 1960 de l'effet laser dans rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{+3}$  par Maiman [30], une activité de recherche très importante

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'étude des matrices cristallines dopées par des ions trivalents de terres rares  $\text{TR}^{+3}$ .

Selon les chimistes, les terres rares comprennent tous les éléments chimiques de la colonne III B du tableau I.1 de Mendeleïv à savoir le Scandium (Sc,  $Z=21$ ), l'Yttrium (Y,  $Z=39$ ) et tous les Lanthanides représentés par le Lanthane (La,  $Z=57$ ) qui s'étendent jusqu'au lutécium (Lu,  $Z=71$ ). Les physiciens se bornent aux seuls Lanthanides et certains auteurs excluent même le Lanthane car il ne possède pas d'électron 4f dans son état fondamental [31].

Ces éléments de terres rares qui sont abondants dans la nature sous forme de minerais tirent leur définition de la complexité qu'ils ont pour les isoler individuellement à l'état pur où il y a toujours des traces d'autres éléments. Ils sont très sensibles à l'oxygène et s'oxydent très facilement en contact de l'air.

1	H																2	He
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Anthanides	6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Tableau. I.1 : Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleïev.

## I.2.2 Configuration électronique des terres rares :

La structure électronique des Lanthanides par exemple e,  $Z=54$ ); suivie des couches  $4f^N$ ,  $5d^1$  et  $6s^2$  :  $[Xe] 4f^N, 5d^1$  et  $6s^2$  où la structure électronique du Xénon est :

$$[Xe] = 1S^2 2S^2 2P^6 3d^{10} 4S^2 4P^6 4d^{10} 5S^2 5P^6$$

Lorsqu'on parcourt ces Lanthanides, il y a un remplissage progressif de la couche 4f et N prend toutes les valeurs de  $N=0$  (pour le Lanthane) jusqu'à  $N=14$  (le Lutécium). A l'état ionique les atomes perdent les électrons des couches 5d et 6s pour former les ions trivalents  $TR^{+3}$  ayant la structure électronique :  $[Xe] 4f^N$

La configuration électronique fondamentale est donc  $4f^N$  et la première configuration excitée est  $4f^N-5d$ . Les spectres optiques des ions de terres rares dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f [32].

Numéro atomique	Ion de terre rare	Configuration électronique	Multiplet fondamental
58	Cérium, Ce	[Xe] $4f^1$	$F_{5/2}^2$
59	Praséodyme, Pr	[Xe] $4f^2$	$H_4^3$
60	Néodyme, Nd	[Xe] $4f^3$	$I_{9/2}^4$
61	Prométhium, Pm	[Xe] $4f^4$	$H_{5/2}^6$
62	Samarium, Sm	[Xe] $4f^5$	$H_{5/2}^6$
63	Europium, Eu	[Xe] $4f^6$	$F_0^7$
64	Gadolinium, Gd	[Xe] $4f^7$	$H_{15/2}^6$
65	Terbium, Tb	[Xe] $4f^8$	$H_{5/2}^6$
66	Dysprosium, Dy	[Xe] $4f^9$	$I_8^5$
67	Holmium, Ho	[Xe] $4f^{10}$	$I_{15/2}^4$
68	Erbium, Er	[Xe] $4f^{11}$	$H_6^3$
69	Thulium, Tm	[Xe] $4f^{12}$	$F_{7/2}^2$
70	Ytterbium, Yb	[Xe] $4f^{13}$	$S_0^1$

**Le tableau I.2 :** Les niveaux d'énergie de la configuration  $4f^N$  des ions Lanthanides sont dégénérés en  $\frac{14!}{(14-N)!}$  micro états.

- Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations à l'énergie de perturbation :

- La répulsion coulombienne provoquant un éclatement des niveaux d'énergie conduit aux termes  $2S+1L$  de l'ion libre qui sont dégénérés chacun  $(2S+1)(2L+1)$  fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- Le couplage spin-orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets  $2S+1LJ$ . L'ordre de grandeur de l'éclatement est de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .
- L'effet des champs cristallin, de l'ordre de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , sur ces multiplets et qu'il les divise en sous niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet  $2S+1LJ$  selon la symétrie du champ cristallin.

Si  $J$  est entier, il y aura au maximum  $2J+1$  sous niveaux Stark, si  $J$  est demi-entier, il y aura au plus  $J+1/2$  sous niveaux [33]. L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets est représenté sur Le tableau I-1 selon la référence [34] ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration  $4f^N$  pour les ions  $TR^{+3}$  du Cérium à l'Ytterbium dans la matrice  $\text{LaCl}_3$  (Chlorure de Lanthane). Ce travail est reporté sur Le tableau I.2 qui représente un outil de base pour la spectroscopie de ces ions.

### I.2.3 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte

Les matériaux lasers solides sont composés d'une matrice monocristalline ou vitreuse, inerte et d'une ou plusieurs sortes d'ions actifs. Ces dopages en ions actifs représentent quelques pour cents de l'ion substitué par le dopant. Les dopants les plus communs pour les lasers à longueur d'onde fixe sont les ions de terres rares trivalents [35]. Si un ion de  $TR^{+3}$  est introduit dans une matrice hôte, qu'elle soit amorphe ou cristalline, les électrons de la couche  $4f^N$  vont interagir avec le champ électrostatique généré par les ions plus proches voisins. La symétrie sphérique de l'ion libre est alors rompue et le champ cristallin dans lequel se trouve l'ion dopant est grandement dépendant de la symétrie du site occupé.

Cependant, la couche  $4f^N$  étant isolée de l'environnement extérieur à l'ion dopant par les couches  $5S^2$  et  $5P^6$ , l'effet du champ cristallin, restera assez faible. Ce phénomène d'écrantage permet d'étudier les champs cristallins comme une perturbation appliquée à l'ion libre [36]. L'Hamiltonien représentant l'ion  $TR^{+3}$  dans la matrice est la somme de l'Hamiltonien de l'ion libre et de l'Hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active  $4f$  avec les champs électrostatiques dû à l'environnement cristallin.

$$H = H_{ion\ libre} + H_{ion\ cristallin} \quad (I.18)$$

Cette interaction entre les électrons 4f et le champ cristallin aura pour effet de lever partiellement ou totalement la dégénérescence des multiplets  $2S+1LJ$ . Il peut donc apparaître un maximum de  $(2J+1)$  sous niveaux d'énergie, aussi appelés sous niveaux Stark [36].

Le groupe ponctuel de symétrie du site occupé par l'ion actif joue également un rôle dans [37] la détermination de la dégénérescence d'un multiplet comme le montre le tableau I.3.

Structure	Symétrie du site	J = 0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1 = 1	3	5	7	9	11	13	15	17
<b>Cubique</b>	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
<b>Hexagonal</b>	$C_{3h}, C_6$									
	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4h}, D_4$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
<b>Tétragonal</b>	$C_{4h}, S_4, C_4$									
<b>Orthorombique</b>	$D_{2h}, C_{2v}, C_4$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
<b>Monoclinique</b>	$C_{2h}, C_3, C_2$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
	$C_i, C_1$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
<b>Triclinique</b>		J=1/2								
		$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{17}{2}$	
		2J+1=2	4	6	8	10	12	14		
		16	18							
<b>Cubique</b>	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	1	2	3	3	4	5	5	6
<b>Autres symétries</b>		1	2	3	4	5	6	7	8	9

**Tableau (I.3) :** Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de  $TR^{+3}$  en fonction de la symétrie du champ cristallin [37]

### I.2.3.1 Niveaux d'énergie des ions libres

Les niveaux d'énergie d'ion libre sont déterminés par un nombre de réactions qui influent sur l'ensemble :

- l'interaction électrostatique des électrons avec le noyau.
- l'interaction électrostatique des électrons entre eux.
- l'interaction magnétique du spin d'électron avec le mouvement rationnel (interaction spin-orbite).

Dans le but de trouver les niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes associées, il est exigé de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H_{ion\ libre}\Psi = E\Psi \quad (I.19)$$

Où  $H_{ion\ libre}$  est l'Hamiltonien de l'ensemble des électrons et qui représente :

- la somme des opérateurs d'énergie cinétique de chaque électron :  $2i p / 2m$
- la somme des énergies d'interactions mutuelles entre les électrons :  $20_{ij} e / 4\pi\epsilon r$
- la somme des énergies potentielles de tous les électrons dans le champ du noyau : sont respectivement.

### I.2.4 Catégorisation des terres rares :

Les éléments des terres rares sont catégorisés en deux sous-groupes : les terres rares légères appelées terres cériques (du lanthane au Gadolinium), et les terres rares lourdes dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, (du gadolinium au lutécium), ainsi que l'yttrium. Le scandium n'est quant à lui, généralement inclus dans aucune de ces deux catégories. Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux de dimension et rayon différentes. Les terres rares légères sont ainsi moins volumineuses que les terres rares lourdes. Ce qui entraîne également une contraction [38].

### I.2.5 Applications des terres rares

## **I.2.5.1 Applications liées aux propriétés chimiques et structurales**

### **I.2.5.1.1 Catalyse**

Les terres rares sont mises en jeu dans de nombreuses réactions catalytiques. Deux domaines d'application importants relèvent des applications industrielles. D'une part, la stabilisation des zéolithes par les terres rares permet à ces catalyseurs essentiels de l'industrie du craquage pétrolier de conserver une acidité importante, même dans l'environnement agressif auquel ils sont soumis. Cette acidité est une propriété primordiale pour l'aptitude à convertir les molécules de masse moléculaire élevée en espèces plus légères exploitables industriellement pour le grand public (gazoles, essences) [39].

### **I.2.5.1.2 Verres**

L'industrie verrière est très consommatrice de terres rares, dans des domaines variés mettant en jeu des diverses propriétés de celles-ci [40,41]. Le pouvoir oxydant du cérium tétravalent est mis à profit pour transformer le fer divalent bleu intense en fer trivalent jaune très pâle, ce qui permet de diminuer la coloration induite par cette impureté fréquente dans les produits de départ pour formulations verrières.

### **I.2.5.1.3 Céramiques :**

Les propriétés chimiques et structurales des terres rares sont également mises à profit dans l'industrie des céramiques techniques : le meilleur exemple est celui de la zircone dont la structure cristalline est stabilisée dans la forme quadratique ou cubique, ou dans un mélange des deux, par ajout de quantités déterminées d'oxyde d'yttrium.

### **I.2.5.2 Applications liées aux propriétés optiques :**

La quasi-insensibilité des niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f vis-à-vis du champ cristallin se traduit par des transitions électroniques entre niveaux discrets et, de ce fait, par des absorptions ou émissions de lumière à caractère fortement monochromatique [42]. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de



praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium). Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes : télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale.

### **I.2.5.3 Applications liées aux propriétés magnétiques :**

Les terres rares sont principalement utilisées pour leurs propriétés magnétiques dans les aimants permanents de type Néodyme-Fer-Bore (*Nd-Fe-B*). Il existe également une autre sorte d'aimant à base de ces éléments, moins utilisée, composée d'un alliage Samarium Cobalt (*Sm-Co*). Dans les deux cas, ce sont des aimants de très petite taille mais extrêmement puissants, caractéristiques indispensables à la miniaturisation. Ils se retrouvent dans de nombreux produits tels que les disques durs d'ordinateurs (Sur les 500 g que pèse un disque dur, l'aimant permanent en représente 15 g, lui-même étant constitué d'environ 4,5 g de terres rares : 4,2 g de néodyme et 0,3 g de dysprosium) (Figure I.17), les écouteurs ou encore les systèmes de stockage de données comme ceux présents dans les iPods. Les aimants permanents jouent également un rôle déterminant dans les technologies vertes puisqu'ils sont par exemple nécessaires à la fabrication des éoliennes ou encore des moteurs de voitures hybrides et électriques.



**Figure I.17 :** Disque Dur des ordinateurs

Toutes ces applications nouvelles, faisant appel à la spécificité des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme les “matériaux du XXI<sup>e</sup> siècle” [43].

### I.2.5.4 Propriétés générales des terres rares : [44]

Les terres rares ont des propriétés particulières, cette particularité résulte de leur structure électronique qui les différencie des éléments de transition. Leur configuration électronique est caractérisée par le remplissage de l'orbitale 4f qui est de la forme  $[Xe] 4f^{11}5d^{16} s^2$  où  $n=0$  pour le lanthane et  $n=14$  pour le lutétium.

Généralement, des propriétés peuvent être notées :

- Une large gamme de valences mais les plus courantes sont 2, 3 et 4
- L'ytterbium, les terres rares lourdes et l'yttrium cristallisent dans une structure

Hexagonale compacte

- Presque les OTR cristallisent dans une structure cubique
- Les hydroxydes précipitent à pH neutre à moins que des agents complexant soient présents.
- En solution aqueuses, l'étage d'oxydation prédominant est 3+
- Les terres rares sont des éléments très faiblement électro-négatifs, les métaux sont de puissants réducteurs

Contrairement aux métaux de transition, ils ne forment pas de composés carbonyles et n'existent pratiquement pas à l'état natif.

### I.2.5.5 Propriétés optiques des ions de terres rares :

Les propriétés optiques des ions de TR découlent de leur configuration électronique [47]. La configuration électronique des ions de TR est  $[Xe] 4f^n 5d^{16} s^2$ , où [Xe] correspond à la configuration électronique du xénon et  $n$  le nombre d'électrons de la couche électronique 4f,  $n$  variant de 0 (pour le lanthane) à 14 (pour le lutécium). Lorsque les ions sont insérés dans un verre ou un cristal, l'état d'oxydation prépondérant est trivalent et les couches électroniques 5d et 6s sont vides. Les états bivalent ( $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  et  $Sm^{2+}$ ) et tétravalent ( $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{4+}$  et  $Tb^{4+}$ ) sont aussi observés pour quelques ions

Les propriétés de luminescence des ions de TR sont issues des transitions électroniques intraconfigurationnelles ( $4f^n \rightarrow 4f^n$ ) et interconfigurationnelles ( $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ ). Dans ce dernier cas, l'émission est dans le domaine bleu-UV (pour les ions  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  ou  $Eu^{2+}$ ) ou à plus haute énergie (pour tous les autres ions de TR) alors que les transitions  $4f-4f$  couvrent la gamme visible - IR. Dans cet article, nous nous intéresserons plus particulièrement aux transitions  $4f-4f$ .

### I.2.5.5.1 Structure des niveaux d'énergie

Afin de déterminer la structure des niveaux d'énergie des ions de TR, le Hamiltonien est décrit comme suit:

$$H = H_0 + H_{el} + H_{SO} + H_{CF} \quad 1.20$$

Où

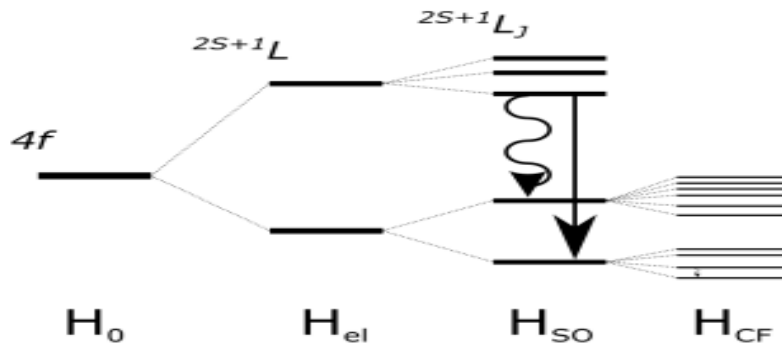
$H_0 + H_{el} + H_{SO}$  est le Hamiltonien de l'ion libre ( $H_0$  est le Hamiltonien de l'ion libre,

$H_{el}$  Représente la répulsion électrostatique entre les électrons,

$H_{SO}$  Est le terme de couplage spin-orbite) et  $H_{CF}$  représente l'interaction entre les ions de TR et les ions environnants de la matrice hôte .

La couche électronique  $4f$  est à l'intérieur des couches pleines  $5s^2 5p^6$ . Compte tenu de cet écrantage, les électrons de la couche  $4f$  ont une interaction faible avec les atomes de la matrice hôte ( $H_{SO} > H_{CF}$ , approximation du champ faible). Le diagramme des niveaux d'énergie est représenté Figure I.19 L'influence de l'hôte est faible, conduisant les multiplets  $2S+1LJ$  à se scinder en sous-niveaux Stark, généralement séparés par 10-100  $cm^{-1}$  (pour comparaison, les états SO sont séparés par 1000-10000  $cm^{-1}$ ). La dégénérescence dépend fortement de la symétrie du site occupé par l'ion de TR. La levée de dégénérescence est quasi-complète dans le cas des verres en général (faible symétrie du site). En changeant le matériau, la position des niveaux Stark est modifiée et par conséquent l'énergie des transitions. La position des états SO est également impactée par la nature covalente de l'interaction TR-hôte (par exemple, la distribution partielle de la densité électronique de l'ion de TR sur les atomes environnants, semblable à celle des atomes d'oxygène dans les matériaux d'oxyde).

Cependant, cet effet, connu comme l'effet néphélauxétique, est plus prononcé pour les électrons  $5d$  parce qu'ils ne sont pas écrantés par les couches pleines  $5S^2 5P^6$ , contrairement à ce qui se passe pour les électrons de la couche  $4f$  [46]. A titre d'exemple, la transition  $4f-5d$  de  $TR^{+3}$  donne lieu à une émission UV dans les fluorures et rouge dans les sulfures. Dans le cas des transitions  $4f-4f$ , la longueur d'onde centrale de la bande d'émission est très peu modifiée en changeant le matériau hôte



**Figure I.18 :** Diagramme des niveaux d'énergie d'un ion de TR illustrant l'éclatement des niveaux induit par les différentes interactions (cf texte). La flèche droite représente une transition radiative entre des niveaux  $2S+1L_j$  et la flèche ondulée correspond à une transition non-radiative entre des niveaux  $2S+1L_j$  ou des sous-niveaux Stark.

### I.2.5.5.2 Intensité des transitions

Les transitions entre les niveaux électroniques sont de nature dipolaire électrique et magnétique. Hormis pour quelques transitions spécifiques telle que  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  pour  $Er^{+3}$  (d'intérêt pour les télécommunications) [47].

La force  $S_{a,b}$  d'une transition entre les états  $a$  et  $b$  est donnée par :

$$S_{a,b} = \sum_{i,j} |\langle b_j | D | a_i \rangle|^2 \quad (I.21)$$

Où  $D$  est l'opérateur d'interaction dipolaire électrique et  $i, j$  sont les sous-niveaux des états initiaux et finaux.

Dans le cas de transitions entre états  $4f$ , les transitions dipolaires électriques sont interdites en raison des règles de sélection (pas de transitions entre états de même parité). Cependant, ces transitions sont observées parce que le champ cristallin mêle les états  $5d$  avec les états  $4f$ . En d'autres termes, l'intensité de la transition est influencée par la capacité de l'hôte à mélanger les états de parité opposée. La force d'oscillateur  $f_{a,b}$  est un paramètre sans dimension utilisé pour calculer l'intensité de transition radiative entre les états  $a$  et  $b$  et est exprimée comme :

$$f_{a,b} = \frac{8 \pi^2 m v \chi_L}{h e^2} \frac{1}{n g_a} S_{a,b} \quad (\text{I.22})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $n$  est l'indice de réfraction de l'hôte,  $v$  est la fréquence moyenne du photon,  $g_a$  est la dégénérescence de l'état initial  $a$  ( $g_a = 2J_a + 1$ ),  $m$  et  $e$  sont la masse et la charge de l'électron et  $\chi_L$  est la correction de champ local. La correction de champ local se produit en raison de la différence de polarisabilité entre l'hôte et l'ion. Pour les transitions dipolaires électriques, la correction de champ électrique est la suivante :

$$\chi_L = \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (\text{I.23})$$

Pour les ions de terres rares, les forces d'oscillateur sont typiquement de l'ordre de  $\sim 10^{-6}$  (elles sont de  $\sim 1$  pour les transitions autorisées).

### I.2.5.5.3 Durées de vie radiatives et non-radiatives

L'interaction des ions de TR avec leur environnement impacte aussi la dynamique des états électroniques. La luminescence comprend, par définition, à la fois la fluorescence et la phosphorescence. Ces mécanismes d'émission de lumière diffèrent par leur durée de vie. La fluorescence a une durée de vie d'émission courte (ns ou ps), alors que pour la phosphorescence la durée de vie d'émission est plus longue ( $> \text{ms}$ ). La durée de vie de fluorescence ( $\tau$ ) d'un niveau dépend à la fois de la durée de vie radiative ( $\tau_r$ ) et non-radiative ( $\tau_{nr}$ ) définie [47] comme suit :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (\text{I.24})$$

Plus précisément, la durée de vie radiative  $\tau_r$  est définie par :

$$\frac{1}{\tau_r} = A_{a,b} \quad (I.25)$$

Où le coefficient d'Einstein  $A_{a,b}$  représente le taux de transition spontanée du niveau d'énergie a à un niveau d'énergie b. Il est lié à la force d'oscillateur  $f_{a,b}$  comme suit :

$$f_{a,b} = 4\pi \varepsilon_0 \frac{m c^2}{8\pi^2 n e^2 v^2} \frac{1}{\chi_L} A_{a,b} \quad (I.26)$$

L'interaction de l'ion de TR avec les états de vibration de la matrice hôte est responsable de la durée de vie non radiative  $\tau_{nr}$ , avec une valeur de l'ordre de la picoseconde. Cette relaxation rapide se produit entre les sous-niveaux Stark où les différences d'énergie sont faibles. La population des niveaux Stark est donc principalement gouvernée par une statistique de Boltzmann, avec un taux de transition non-radiative  $W_{nr}$  exprimé ainsi :

$$\frac{1}{\tau_r} = W_{nr} = W_0 \exp(-\alpha (\Delta E - 2E_p)) \quad (I.27)$$

Où  $W_0$  et  $\alpha$  sont des constantes caractéristiques de la matière hôte,  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les deux niveaux pour laquelle la transition se produit et  $E_p$  est l'énergie de phonon la plus élevée. L'énergie des phonons dépend de la matière hôte, et sa contribution influence grandement la nature radiative / non-radiative de la transition. Un exemple est le cas du niveau  $^3H_4$  pour l'ion  $Tm^{+3}$ .  $4000\text{Cm}^{-1}$  sépare le niveau  $^3H_4$  du niveau le plus proche d'énergie inférieure ( $^3H_5$ ). Lorsque l'ion  $Tm^{+3}$  est incorporé dans la silice (l'énergie de phonon  $E_p$  est de  $1100\text{Cm}^{-1}$ ), la transition à partir du niveau  $3H_4$  est à 2 % radiative tandis que dans les fluorures ( $E_p = 550\text{Cm}^{-1}$ ), la transition est  $\sim 100\%$  radiative.

#### **I.2.5.5.4 Elargissements homogène et inhomogène des transitions [48]**

Les élargissements homogène et inhomogène des niveaux d'énergie influent sur la forme de la bande d'émission et d'absorption. L'élargissement homogène de la courbe d'émission est décrit par une fonction de Lorentz. Il s'explique par la durée de vie finie de l'état ( $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ , principe d'incertitude d'Heisenberg) et par l'interaction entre les ions de TR et leur environnement. L'interaction ion-phonon est un mécanisme dominant, dépendant de la température  $T$ , qui contribue à l'élargissement. Pour  $T \gg T_{Debye}$  (10-20 K), le processus

Raman (mécanisme à deux phonons: un absorbé et un émis) est prédominant et la largeur de raie homogène varie en  $T^2$ . A  $T < 10$  K, la dépendance suit une loi de puissance en  $T^\alpha$  avec  $\alpha = 1-2$  dans des verres. Ce comportement est différent de celui d'un cristal et est expliqué dans le cadre du modèle à deux niveaux. La largeur de raie homogène est typiquement dix fois plus grande dans les verres que dans les cristaux. L'élargissement inhomogène est causé par la variation du champ cristallin d'un site à un autre. Cette variation modifie l'éclatement Stark et aussi la force de la transition optique. Les transitions globales, issues des mêmes sous-niveaux Stark initiaux et finaux, sont bien décrites par une fonction gaussienne. En contraste avec l'élargissement homogène, l'élargissement inhomogène ne dépend pas de la température. Dans un cristal, les ions de TR sont dans un nombre restreint de sites cristallographiques et l'élargissement inhomogène est très faible, à la différence d'un verre pour lequel il y a une multiplicité de sites possibles. Ces différences se traduisent par des formes de spectres d'émission et d'absorption très différents : spectres de raies dans le cas des cristaux, spectres de bandes pour les verres. Dans les verres, les élargissements homogènes et inhomogènes ont des valeurs comparables (environ de  $10$  à  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) à température ambiante. La forme des transitions peut alors être décrite par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction gaussienne et lorentzienne.

### **I.2.5.12. Différent types de transferts d'énergie**

Les terres rares (TR) interagissant avec la matrice hôte. Des interactions TR-TR au sein de la matrice hôte existent aussi. Un ion de TR interagit avec un autre ion de TR, ou avec un autre ion qui possède une transition résonnante pour un transfert d'énergie.

Ces mécanismes d'interaction supplémentaires affectent les durées de vie et les intensités de fluorescence. Un processus d'interaction typique est le transfert d'énergie par *up conversion*, aussi connu sous le terme Addition de Photons par Transfert d'Energie (APTE)[49]. L'APTE décrit le transfert d'énergie entre deux atomes  $A$  à  $B$ . En se désexcitant, l'atome  $A$  transfère son énergie à l'atome  $B$  qui est alors excité.

Ce processus peut se répéter, contribuant à exciter l'atome  $B$  dans des niveaux d'énergie supérieurs. La relaxation de l'atome  $B$  conduit alors à l'émission d'un photon qui a une énergie plus élevée que celle qui a provoqué son excitation initiale. Pour cette raison, ce processus est

appelé *up conversion*. Cependant, il est peu probable que le transfert d'énergie entre deux ions soit exactement résonant. Le plus souvent, le déficit énergétique est comblé par des phonons ce mécanisme est appelé transfert d'énergie assisté par phonons.



## **Chapitre II :**

# **ETUDE DU MATERIAU CaF<sub>2</sub>**

# Chapitre II :

## ETUDE DU MATERIAU $\text{CaF}_2$

### II. Introduction

Les matériaux lasers solides dopés par des ions activateurs (ions de terres rares ou ions de transition le plus souvent) connaissent, depuis la première observation en 1960 de l'effet laser dans le rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{+3}$  par Maiman [50], une activité de recherche très importante [51].

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'étude des matrices cristallines dopées par des ions trivalents de terres rares  $\text{TR}^{+3}$ .

Le choix de la matrices cristallines fluorées dopées avec l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est lié au fait que les fluorures possèdent des énergies de phonons maximales plus faibles que les oxydes, ce qui permet d'obtenir un laser avec un signal plus élevé à condition d'éliminer ces défauts structurales.

#### II .1. Description de la structure

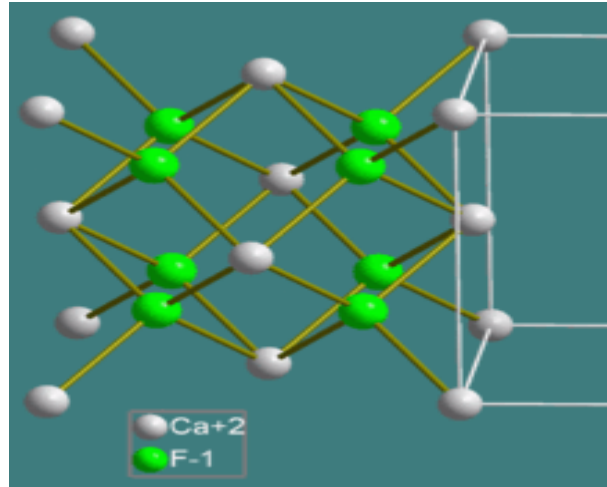
Le fluorure de calcium est un composé inorganique de formule  $\text{CaF}_2$ . Ce composé ionique constitué de calcium et de fluor est présent naturellement dans la nature sous la forme de fluorine. C'est la principale source mondiale en fluor.

#### II.2. Model structural

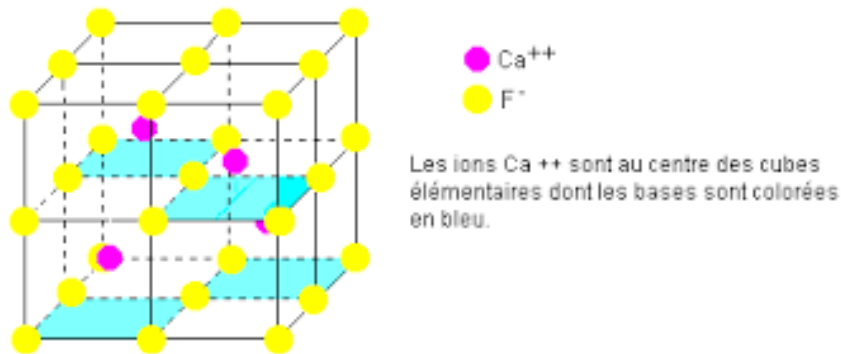
C'est un solide insoluble dans l'eau, dont la structure est cubique où chaque atome de calcium est adjacent à huit atomes de fluor, et chaque atome de fluor par quatre atomes de calcium. Si les échantillons purs sans défauts sont transparents (et utilisé en verrerie optique pour leur transparence dans la gamme allant des ultraviolets aux infra-rouge moyens), le minéral naturel est souvent profondément coloré à cause de la présence de centres de couleur.

Dans le fluorure de calcium, les ions fluor (représentés ci-contre en bleu) occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre de la maille. Les ions calcium (en gris)

occupent la moitié des sites cubiques [51,52]. Ils ont donc une coordination 8. voir la figure II.1, par contre la figure II.2 les ions de fluor sont en jaunes.



**Figure II.1 :** [Structure](#) de la fluorite. Gris : calcium, vert : fluor.



**Figure II.2 :** Structure cristalline de fluorure de calcium

Le fluorure de calcium cristallise dans le système cristallin cubique, de groupe d'espace

$Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$  unités formulaires par maille conventionnelle) :  $T^\circ$  fusion :  $1\,418\text{ }^\circ\text{C}$

Paramètre de maille :  $a = 5,463\text{ \AA}$  (volume de la maille  $V = 163,03\text{ \AA}^3$ ), masse volumique calculée  $\rho = 3,18\text{ g/cm}^3$ .

La structure du fluorure de calcium correspond à un remplissage d'une structure hôte. Les anions  $\text{F}^-$  forment un réseau cubique simple dans lequel les cations  $\text{Ca}^{2+}$  occupent la moitié des sites cubiques. Les cations et les anions ont à peu près la même taille. Il est aussi possible d'inverser

les rôles des cations et des anions et de considérer que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  forment un réseau hôte cubique à faces centrées et les anions  $\text{F}^-$  occupent tous les sites tétraédriques. Ces deux visions sont équivalentes. La structure du fluorure de calcium peut être assimilée à deux sous-réseaux : les cations  $\text{Ca}^{2+}$  forment un sous-réseau cubique à faces centrées et les anions  $\text{F}^-$  forment un sous-réseau cubique primitif.

Dans la structure :

- la coordinence des cations  $\text{Ca}^{2+}$  est de 8 : cubes  $\text{CaF}_8$
- La coordination des cations  $\text{F}^-$  est de 4 /tétraèdres  $\text{FCa}_4$

Donc  $\text{CaF}_2$  possède une structure cubique à faces centrées. Le groupe de symétrie de cette structure est  $\text{O}_5\text{h}$ . La constante du réseau mesurée par diffraction des rayons X est  $a=5.46 \text{ \AA}$ . La maille élémentaire de côté  $a$  contient 4 ions  $\text{Ca}^{2+}$  et huit ions fluorure  $\text{F}^-$ .

Elle comporte donc quatre motifs  $\text{CaF}_2$ . Le réseau peut être décomposé en trois sous réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes de côté  $a$  s'interpénètrent :

- Un sous-réseau de cations  $\text{M}^{2+}$  dont l'origine est située en  $(0, 0, 0)$ .
- Deux sous-réseaux d'anions fluor  $\text{F}^-$  dont les origines respectives sont situés en  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  et  $(3\frac{a}{4}, 3\frac{a}{4}, 3\frac{a}{4})$ . On peut aussi considérer que les ions fluorures constituent
- Un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté  $\frac{a}{2}$  et dont le centre est occupé une fois sur deux par un ion  $\text{M}^{2+}$ , ainsi le cation  $\text{M}^{2+}$  est entouré par : les plus proches voisins :
  - huit ions fluor situés aux sommets du cube de côté  $\frac{a}{2}$  donc à une distance valant  $\frac{a}{2}$  de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ .
  - Douze ions  $\text{Ca}^{2+}$  situés à une distance de  $\frac{a}{2}$  à  $\frac{3a}{2}$
  - 24 ions fluorures à une distance de  $\frac{a}{2}$  à  $\frac{3a}{2}$
  - 6 ions  $\text{Ca}^{2+}$  à une distance  $a$  etc.....

Chaque ion métallique est alors soumis à un champ de symétrie cubique  $\text{O}_\text{h}$ . Le site de l'ion fluorure quant à lui possède la symétrie tétraédrique, car il est entouré en plus proches voisins par quatre ions métalliques  $\text{Ca}^{2+}$ . Le fait qu'un cube sur deux du réseau des ions fluorure soit occupé par un ion métallique, montre qu'il subsiste un site interstitiel inoccupé, de symétrie cubique. L'énergie maximale des phonons pour le  $\text{CaF}_2$  est de  $482 \text{ cm}^{-1}$ .

La formation des structures complexes conduit à un élargissement des bandes d'émission et d'absorption, comparable à celles que l'on trouve dans les verres. Ces bandes larges conviennent pour le pompage par diode laser et peuvent être mises à profit pour la réalisation des lasers accordables.

La matrice  $\text{CaF}_2$  présente les avantages des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques et des systèmes désordonnés tels que les verres pour les bandes d'absorption et d'émission larges.

## II.4 Synthèse du matériau

La fluorine est répandue, abondante, il y a donc en général peu de raisons de vouloir synthétiser le  $\text{CaF}_2$ .

$\text{CaF}_2$  à haute pureté peut être produit en traitant le carbonate de calcium par l'acide fluorhydrique<sup>5</sup> :



## II.5. Applications

Le fluorure de calcium est utilisé comme matériau transparent pour rayonnements les infrarouges et ultraviolets car il est transparent dans ces régions (transparence d'environ 0,15  $\mu\text{m}$  à 9  $\mu\text{m}$ ) et possède un très faible indice de réfraction. De plus, ce matériau n'est attaqué que par peu de réactifs, et contrairement à d'autres sels ioniques utilisés comme matériaux optiques, il était autrefois utilisé comme matériau transparent en photolithographie - UV sur les semi-conducteurs utilisés pour la fabrication de circuits intégrés, mais à mesure que la taille des composés s'est réduite et donc que la longueur d'onde utilisée s'est réduite, il a été abandonné car son indice de réfraction présente pour des longueurs d'onde inférieures à 157 nm une non-linéarité importante pour des hautes densités de puissance, ce qui le rend inutilisable pour ce type d'application.

Au début du XXI<sup>e</sup> siècle le marché du fluorure de calcium s'est effondré, et de nombreuses industries ont fermé, et d'autres fabricants ont utilisé des cristaux synthétiques de fluorure de calcium pour faciliter la conception d'objectifs apochromatiques et réduire la dispersion de la lumière.

Ce type de lentille a depuis largement été surpassé par de nouveaux types de verre et des conceptions assistées par ordinateur, comme matériau optique infra-rouge

Le fluorure de calcium dopé à l'uranium a été le second laser solide inventé dans les années 1960 par Peter Sorokin et Mirek Stevenson des laboratoires IBM de Yorktown Heights (US) ont réussi à obtenir avec ce matériau un laser d'une longueur d'onde de 2,5  $\mu\text{m}$ , peu après le laser à rubis de Theodore Maiman.

En industrie, la fluorine sous forme monocristalline est utilisée en nano lithographie comme élément optique parce que c'est l'un des seuls matériaux n'étant pas endommagé par les longueurs d'ondes de l'ordre de 0.2  $\mu\text{m}$  [53].

Le  $\text{CaF}_2$  sert aussi comme support d'écriture car la métallisation de la surface par une irradiation aux électrons permet d'obtenir des résolutions de gravure de l'ordre de la dizaine de nanomètre.

## II .6 Les propriétés physico-chimiques du $\text{CaF}_2$

La matrice  $\text{CaF}_2$  a la structure cubique dite fluorine. Son paramètre de maille est  $a = 5,46 \text{ \AA}$  [54] est son groupe d'espace est  $\frac{4}{m} 3 \frac{2}{m}$ . Elle a aussi une température de fusion assez élevée [55] autour de 1400 °C. Elle possède une conductivité thermique  $\sigma$  comparable à celle du matériau laser YAG [56]. Cette propriété lui permet d'être choisie comme un très bon matériau pour la réalisation des lasers de fortes puissances. On insiste ici sur le fait que la conductivité thermique est un paramètre très important qui traduit la capacité du matériau à dissiper la chaleur lors de l'effet laser.

D'autre part,  $\text{CaF}_2$  présente aussi l'avantage des systèmes désordonnés tels que les verres.

En effet, l'indice de réfraction du verre phosphate est de 1.5 et celui de  $\text{CaF}_2$  est de 1.42 [57]. L'introduction d'ions terres rares provoque l'augmentation de cet indice. En d'autres termes, la fluorine présente des propriétés optiques très proches des matériaux vitreux.

La matrice  $\text{CaF}_2$  possède aussi une excellente transparence de l'ultraviolet (0.15.m) à l'infrarouge (9.m) [58]. Un nombre élevé de transitions optiques dans le domaine visible et infrarouge et un rendement quantique très élevé assuré grâce à l'énergie faible des phonons qui fait diminuer les transitions non radiative.

En plus de tous ces avantages regroupés dans le Tableau II.1, la cristallogénèse de ce matériau est bien maîtrisée [59] et que l'on fabrique à l'aide de différentes méthodes : soit sous forme de cristaux massifs (Bridgman, Czochralski), soit sous forme de couche minces (MBE) .

Les propriétés optiques, structurales et thermomécaniques remarquables de la matrice  $\text{CaF}_2$

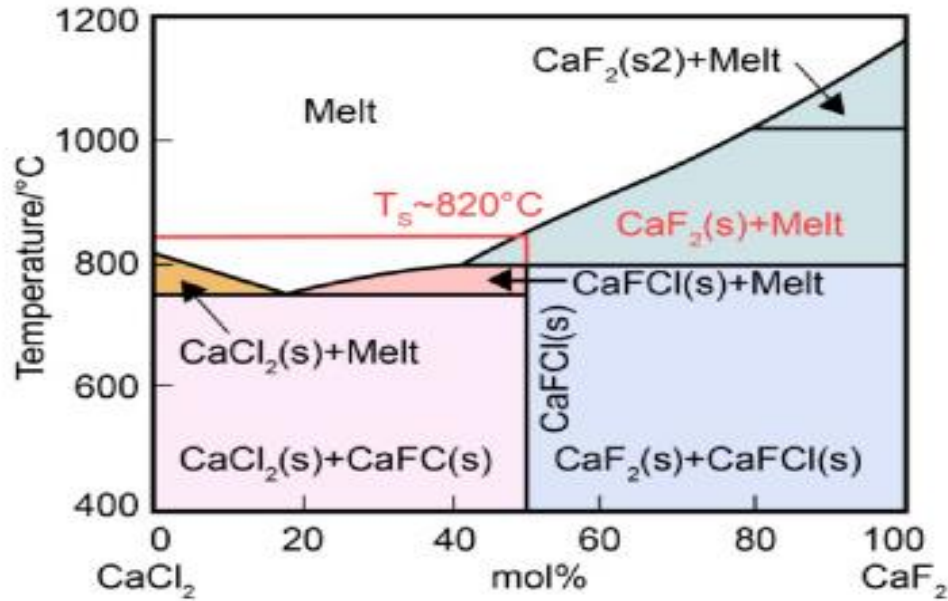
Propriétés	Matrice $\text{CaF}_2$
Paramètre de maille	$a = 5,46 \text{ \AA}$
Groupe d'espace	$O_h \frac{4}{m} 3 \frac{2}{m}$
Système cristallin	Cubique
Température de fusion	$1418 \text{ C}^0$
Conductivité thermique	$9,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Energie de phonons	$E = 496 \text{ Cm}^{-1} , (495 \text{ Cm}^{-1})$
Indice de réfraction	$n = 1,42$

encourage beaucoup à l'étudier et découvrir les horizons de sa performance.

**Tableau II. 1:** Propriétés de la matrice  $\text{CaF}_2$

## II.7 Le diagramme de phase du système $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$

Le système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  a été étudié par plusieurs auteurs [60] et les données sont représentées sur le diagramme calculé via le logiciel FactSage® (FTsalt) à la Figure II.3.



**Figure II.3 :** Diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$

- dans la partie riche en  $\text{CaCl}_2$ , les auteurs ont montré un eutectique simple dans l'intervalle de composition 18,5-25 % mol.  $\text{CaF}_2$  à environ  $650^\circ\text{C}$  ainsi qu'un péritectique à  $735^\circ\text{C}$  proche de 41 % mol.  $\text{CaF}_2$ ,
- le système montre un composé défini  $\text{CaFCl}$  à 50 % mol. en  $\text{CaF}_2$  qui est connu pour avoir un point de fusion non congruent [61].
- Dans l'intervalle de composition 41-50 % mol.  $\text{CaF}_2$ , ce composé se transforme en phase  $\alpha\text{-CaF}_2$  à environ  $735^\circ\text{C}$ ,
- Les données sur le liquidus sont plus dispersées dans la partie riche en  $\text{CaF}_2$  ( $> 50$  % mol.  $\text{CaF}_2$ ), attribué au manque de précision de la méthode polythermale visuelle utilisée pour l'acquisition d'une partie de ces valeurs.

D'après ces données, il est donc possible d'étudier le matériau dans la partie liquide.

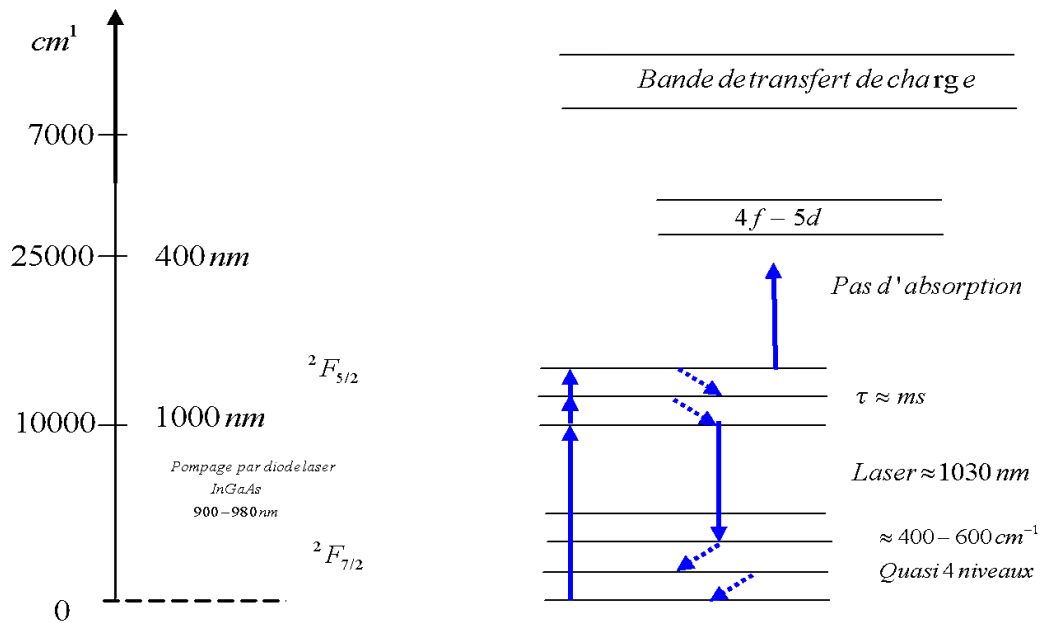


## II.8 Les matériaux dopés à l'ytterbium

### II.8.1 L'Intérêt de l'ion ytterbium $\text{Yb}^{3+}$

- L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  fournit une émission laser autour de 1030 nm, de longueur d'onde proche de l'émission du  $\text{Nd}^{3+}$  à environ 1060 nm. Les recherches concernant l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  ont ciblé le remplacement de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  pour des applications favorisant la performance. Ainsi un gain d'intérêt à de nouvelles matrices dopées par l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  se fait sentir surtout après la découverte de diodes laser InGaAs émettant autour de 950 nm au commencement des années 90. L'excitation de l'ytterbium semble pleinement adaptée à ces nouvelles sources de pompage. L'ytterbium se distingue par une plage d'absorption localisée entre 900 – 980 nm. Comparé à,  $\text{Nd}^{3+}$  cet ion  $\text{Yb}^{3+}$  apporte :

- Une structure électronique simpliste (figure II.4), formée de deux niveaux d'énergie engendrant une absorption nulle à partir de l'état excité, car il n'y a pas d'accessibilité à des énergies raisonnables ( $\lambda$  dépassant 260 nm) et des processus de transfert d'énergie par relaxation croisée qui réduisent les performances laser en rendant la section efficace stimulée effective petite.



**Figure II.4 :** Schéma de niveaux d'énergie des matériaux laser dopés par l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

- Un stockage de l'énergie plus efficace, résultant d'une durée de vie de l'état excité quatre fois plus longue pour l'ytterbium.

- Une diminution de la charge thermique et des effets de lentille du barreau laser en fonctionnement dû à un défaut quantique plus faible (moins de 10 %, contre 20 à 25% pour les lasers au néodyme). Mais l'ytterbium présente l'inconvénient suivant :

- Le niveau terminal de l'émission laser se situe dans le multiplet fondamental dont la position du niveau d'énergie ne dépasse pas quelques centaines de  $cm^{-1}$  et donc peuplé thermiquement, la réabsorption de l'émission augmente ainsi le seuil laser, le choix de la matrice est donc particulièrement important dans le cas à 4 niveaux puisque c'est le champ cristallin qui détermine l'écart en énergie entre le niveau fondamental et le niveau terminal de la transition laser (figure II.5). A cet effet, l'éclatement du multiplet fondamental sous l'effet du champ cristallin doit être maximal.

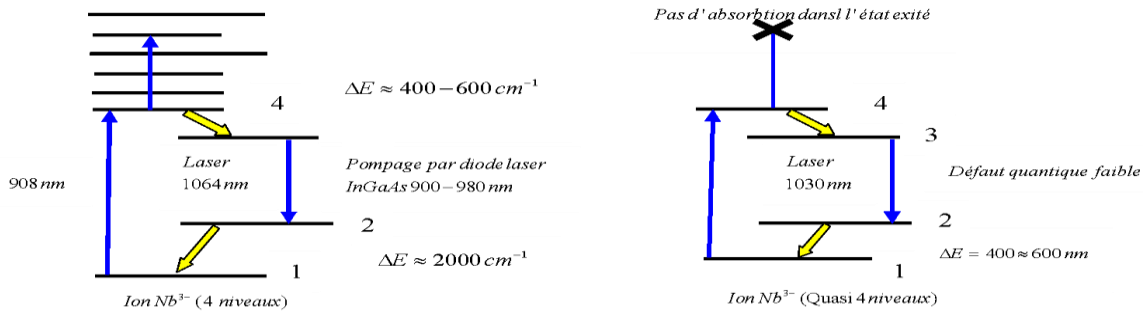
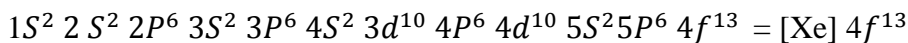


Figure II.5 : Schéma de fonctionnement à 4 niveaux et quasi 4 niveaux

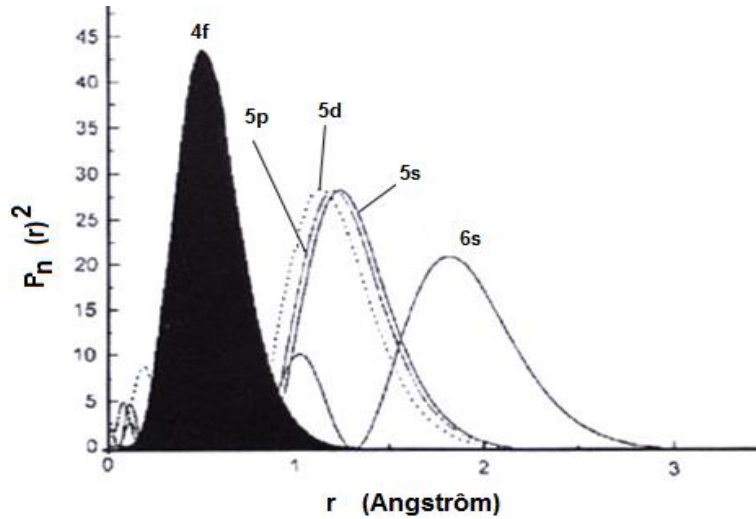
## II.8.2 Structure électronique de l'ion libre $Yb^{3+}$

L'ytterbium de nombre atomique ( $Z=70$ ), est un élément qui appartient comme le reste des lanthanides à la famille des terres rares. Ces éléments se caractérisent par le remplissage progressif de la sous couche 4f alors que les sous-couches 5s2 et 5p6 sont déjà complètes. La structure électronique sous forme trivalente est :



La couche électronique 4f incomplète est responsable des propriétés optiques et magnétiques de l'ion. Cette couche a une caractéristique intéressante : son extension spatiale est moins importante que celles des couches pleines 5s2 5p6 (voir figure II.6). Ce confinement de l'orbital

est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides (contraction lanthanidique). Les électrons de la couche 4f vont ainsi protéger l'écran que constituent les couches  $5s^2$  et  $5p^6$ . Pour cette raison, les transitions intra-configuration subissent peu les effets de l'environnement.



**Figure II.6 :** Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s

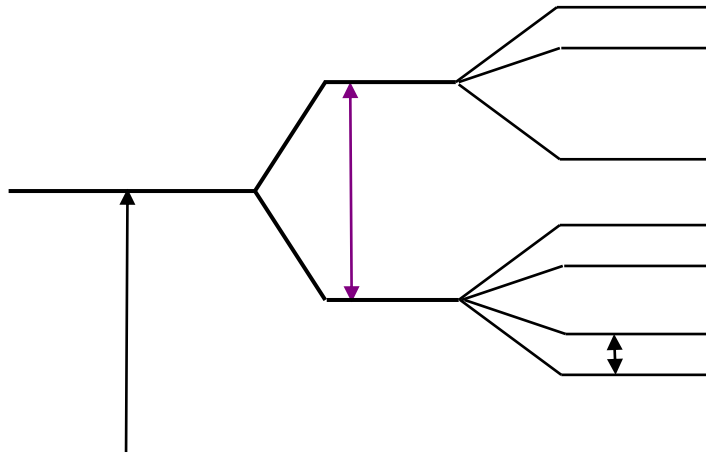
Les 67 électrons de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  sont placés dans un potentiel résultant de la somme de l'attraction du noyau et la répulsion coulombienne (équation 2.1). Ce potentiel ne suffit pas à lever la dégénérescence des états des 13 électrons  $4f$ , qui se trouvent dans un terme noté  $2f$  ( $L=3$  et  $S = \frac{1}{2}$ ) dégénéré 14 fois. Sous l'effet d'un fort couplage spin orbite, le terme  $2F$  éclate en deux multiplets notés  $2S+1 L_J : {}^2F_{7/2}$  (Fondamental) et  ${}^2F_{5/2}$  (excité), séparés par une énergie de  $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ . Pour l'ion libre, seulement les transitions dipolaires magnétiques sont possibles entre les niveaux

${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$  ( $L = 0, J = 1, S = 0$ ), les transitions dipolaires électriques n'étant pas permises entre deux états représentés par une fonction d'onde de même parité  $\Delta=0$ .

### II.8.3 L'ion $\text{Yb}^{3+}$ dans le solide : champ cristallin et éclatement Stark

Lorsque l'ion l'ytterbium se trouve placé au sein d'un solide, les ions qui l'entourent exercent sur chacun des électrons 4f un potentiel électrostatique  $U_C(r_i)$ . L'action de ce potentiel a pour effet de lever partiellement la dégénérescence  ${}^2f_{7/2}$  et  ${}^2f_{5/2}$ . Les multiplets sont décomposés en

Niveaux Stark doublement dégénérés  $g = J + 1/2$  (doublets de Kramer) en raison du caractère demi entier de J. Pour l'ytterbium, le niveau supérieur est donc éclaté au maximum en 3 sous niveaux et le niveau inférieur au maximum en 4 sous niveaux (figure II.7).



**Figure II.7 :** Eclatement de la configuration  $4f^{13}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien.

L'énergie totale de l'ion dans une matrice hôte s'obtient en considérant le Hamiltonien :

$$H = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i LS + \sum_{ij}^N eU(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (\text{II. 2})$$

$$H_0 = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right), \text{ décrit l'attraction coulombienne de chaque électron}$$

Avec le noyau.

$H_e = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ , la répulsion électrostatique entre électrons qui conduit aux termes  $2s+1$ ,  $L$  dégénérés.  $(2S+1)(2L+1)$

$H_{SO} = \sum_i LS$ , le couplage spin-orbite  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  qui résulte de l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron dans le potentiel attractif des protons. Ce couplage décompose les termes de l'ion libre en états  $^{2s+1} L_j$ .

$\sum_{ij}^N eU(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ , L'interaction entre les  $N$  électrons et le champ cristallin ( $\approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le potentiel  $U_c$  peut se décomposer sur la base  $Y_q^k$  des harmoniques sphériques (base de la représentation des orbitales atomiques):

$$U_c = \sum_{k,q,j} \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} B_q^k Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad (II.3)$$

$-k \leq q \leq k$  et  $k \leq 2l$  ( $2l = 6$ ) pour les lanthanides

Pour les lanthanides, les transitions dipolaires électriques sont interdites puisqu'il s'agit de transition entre niveaux de même parité ( $\Delta L = 0$ ).

L'existence des transitions intra-configuration elles entre niveau  $4f$ , s'explique par une interaction de configuration, favorisée par le champ cristallin, qui a pour effet d'introduire dans la fonction d'onde représentant l'état de l'ion ( $^2f_{7/2}$  et  $^2f_{5/2}$ ) des contributions d'autres états de parité opposée et en particulier de l'état  $5d$ . En particulier, plus la symétrie du site d'accueil est basse, plus ce mélange est important. Les niveaux  $4f$  ne sont donc pas tout à fait purs et les transitions dipolaires électriques dites forcées, ne sont plus strictement par les règles de sélection sur la parité.

Il est possible que les fluctuations du champ cristallin dues à l'agitation thermique permettent un tel mélange (couplage électron-phonon) qu'on considèrera ensuite plus en détail. Les transitions dipolaires magnétiques sont permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configuration de même parité mais sont en général moins intenses que les transitions dipolaires électriques (d'un facteur  $10^2$  environ).

## II.8.4 Graphe de barycentres

La méthode graphe de barycentre introduite par E. Antic-Fidanvec permet d'introduire une relation entre la position des barycentres de  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$ . Dans le cas de l'ion ytterbium, l'énergie de séparation entre ces deux multiplets, de l'ordre de  $10200 \text{ cm}^{-1}$ , est suffisamment grande pour négliger le mélange en J du mélange d'états issus des termes ( ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$ ), ce qui signifie que l'écart d'énergie entre ces deux termes reste constant d'une matrice à l'autre et égal à celui observé pour l'ion libre. Pour les matrices dopées Ytterbium, cet écart correspond à la différence d'énergie entre barycentres des deux termes éclatés sous l'effet du champ cristallin. Ainsi, si l'on prend comme origine des énergies, le niveau fondamental de  ${}^2F_{7/2}$  et que l'on reporte dans un graphe le barycentre du terme  ${}^2F_{5/2}$  en fonction de celui du terme, la présentation des points des différentes matrices décrivent une droite de pente unité nommée graphe de barycentres ( $\frac{{}^2F_5}{2} = 10180 + 0.95 \frac{{}^2F_7}{2}$ ) (figure II.8).

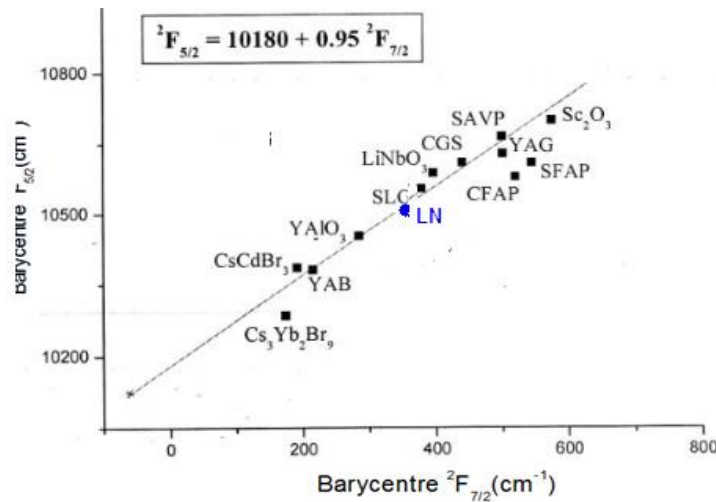


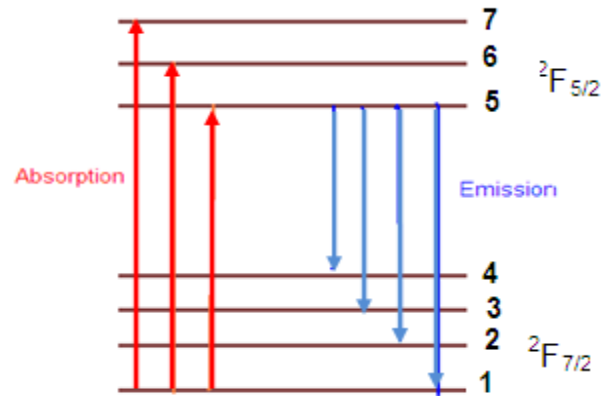
Figure II.8 : Diagramme des barycentres

## II.9 Détermination des niveaux d'énergie

La décomposition par le champ cristallin des niveaux électroniques des ions terre rare est accessible à partir des spectres d'absorption et d'émission enregistrés à basse température, seuls les sous niveaux Sark de plus basse température de chaque multiplet sont peuplés. Le spectre d'absorption traduit alors les transitions possibles à partir du premier sous fondamental

i vers les différents niveaux Stark du niveau excité j. Le spectre d'émission permet de déterminer la position des sous niveaux du multiplet fondamental.

La Figure II.9 présente les transitions observées à basse température dans le cas de l'ion ytterbium quatre sous niveaux Stark du fondamental noté 1, 2, 3 et 4s et les trois sous niveaux de l'état excité  $^2f_{5/2}$  notés 5, 6, 7s. Ainsi nous attendons de trouver trois raies en absorption et quatre raies en émission [61].



**Figure II.9 :** Transitions électroniques de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  observé à basse température

Après avoir étudié les propriétés physiques et chimiques du matériau ainsi que le diagramme de phase, nous allons aborder la préparation des échantillons et le tirage par la technique micro pulling down dans le chapitre III.

## **Chapitre III :**

# **METHODE DE PREPARATION ET DE TIRAGE PAR LA TECHNIQUE MICROPALLING DOWN**



## **Chapitre III :**

# **METHODE DE PREPARATION ET DE TIRAGE PAR LA TECHNIQUE MICROPALLING DOWN**

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons un cas particulier le matériau  $\text{CaF}_2$ , la méthode de préparation de la poudre, puis la technique de croissance des fibres optiques cristallines fluor calcium qui est la microgoutte pendante utilisée dans ce travail. Ensuite, les méthodes de caractérisations les propriétés physiques du matériau.

Pour élaborer ce matériau et arriver à la phase voulu, nous devons tout d'abord préparer le matériau sous forme poudre c'est à dire la phase pure du matériau à faire croître

Voici les différentes étapes indispensables avant d'envisager le tirage :

- 1 - Calcul de masse les précurseurs du matériau à synthétiser.
- 2 - Pesée les précurseurs dans des proportions adéquates pour avoir la bonne stœchiométrie du constituant dans le matériau.
- 3 - Mélange des précurseurs et broyage de la poudre obtenue afin de faciliter la réaction à l'état solide.
- 4 - Compactage de la poudre obtenue sous forme de pastille cylindrique ou parallélépipédique sous  $6000 \text{ kg/cm}^2$  à l'aide d'une presse hydraulique.
- 5 - Traitement thermique pour faire réagir les précurseurs et obtenir la phase voulue.

Les précurseurs employés sont Calcium (Ca) et fluor ( $F_2$ ). Le traitement thermique choisi dans le cadre de ce protocole comporte deux paliers : Le premier (autour de  $1000^\circ\text{C}$  pendant une dizaine d'heures) permet de décomposer les précurseurs et amorcer les réactions de formation des phases, le second (quelque centaine de degrés au-dessous du point de fusion du matériau  $\sim 1418^\circ\text{C}$ , pendant une vingtaine

d'heures) permet de compléter la réaction et de former la phase voulue. En raison des cinétiques de formation très rapide des différentes phases choisies dans le cadre de ce mémoire, un seul traitement thermique suffit pour avoir des phases pures.

La figure III-1 donne un exemple: méthodes de préparation utilisée pour la formation d'une phase pure de composition  $\text{CaF}_2$

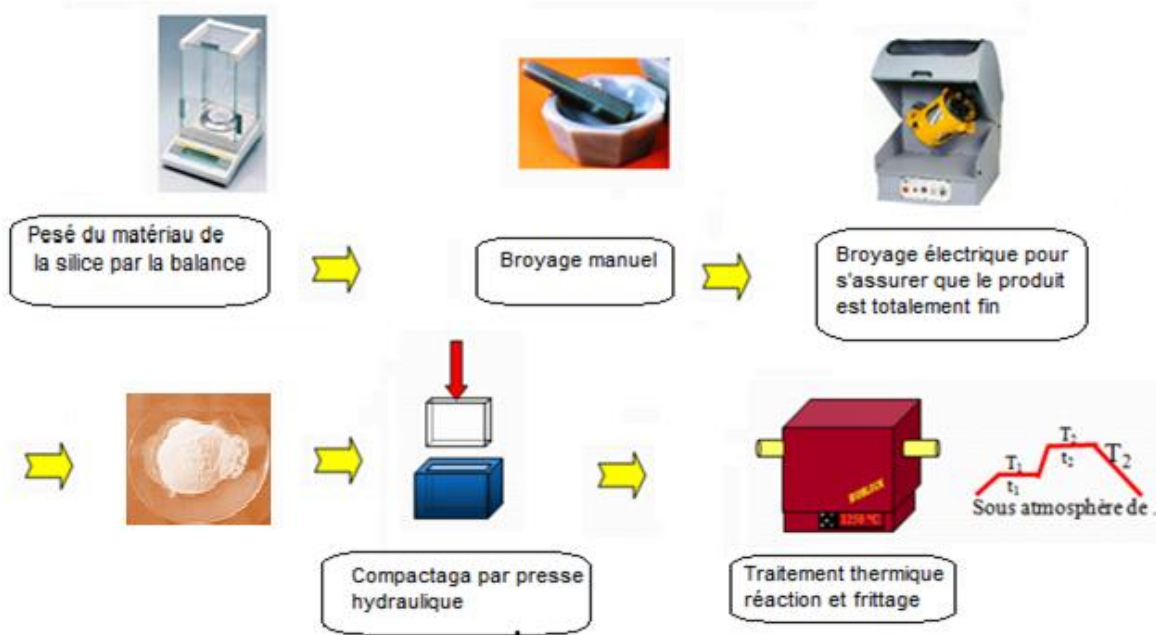


Figure III.1 : méthodes de préparation de la poudre

### III.2 Croissance cristalline par la technique M-PD

La technique micro-pulling down dérive de la goutte pendante développée par Richard Feigelson et al à la fin des années 60 [62].

Cette méthode, reprise et améliorée par le Professeur Fukuda à l'Université Tohoku de Sendai (Japon) [63] consiste à faire croître une fibre monocristalline à travers un capillaire. Le matériau est fondu par chauffage résistif (ou inductif) puis est tiré vers le bas à travers le capillaire à partir d'un germe qui donne l'orientation au cristal formé, la forme de la section de la fibre étant celle du capillaire.

Le descriptif de base de la machine M-PD utilisée au Japon nécessite différents équipements qui sont représentés dans les figures III.2 et III.3.

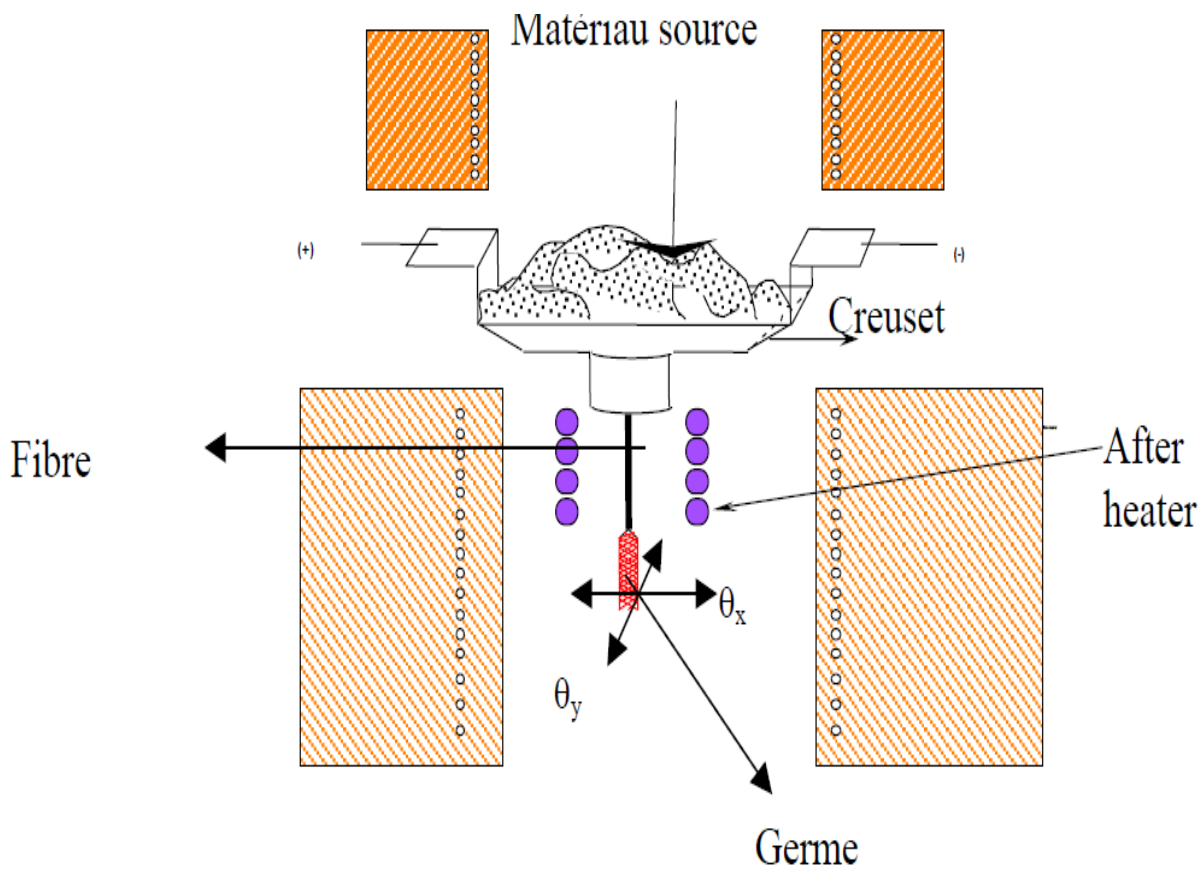


Figure III.2 : Vue de l'intérieur de la technique M-PD

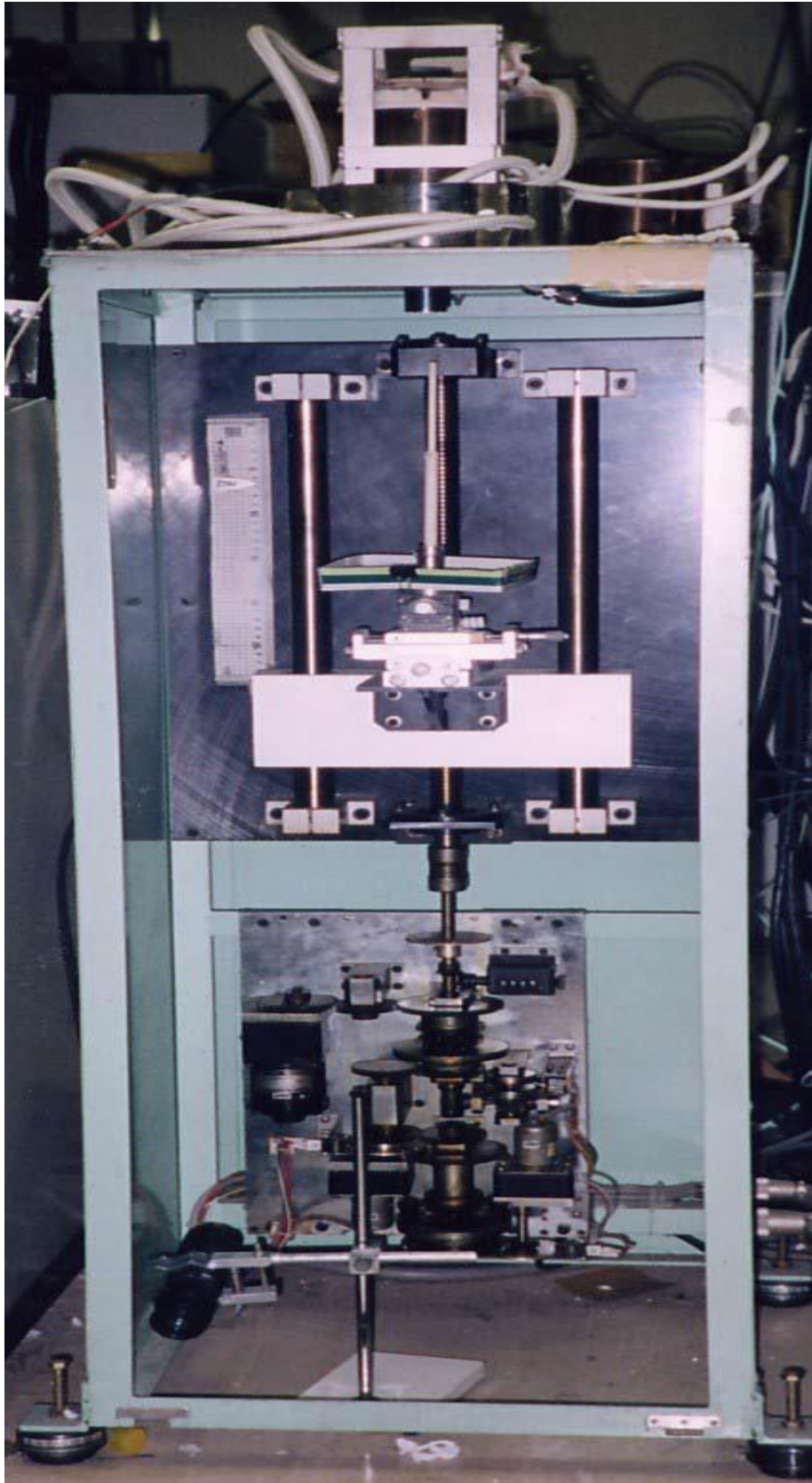


Figure III.3 : Vue générale du dispositif M-PD

L'installation de croissance proprement dite comprend :

- un ensemble de creusets et capillaires (Pt, Rh, Ir),
- un dispositif de chauffage résistif pour la fusion du matériau source
- un micro four localisé ou "after heater" servant à contrôler les gradients de température durant le tirage à la sortie du capillaire
- un four de recuit afin d'homogénéiser progressivement les températures.

A ces dispositifs thermiques de base s'ajoutent les équipements de contrôle et d'optimisation de tirage :

- contrôle thermique et régulation des températures et gradients thermiques.
- positionnement géométrique et vitesse de tirage (contrôle mécanique éventuel des forces de tirage).
- atmosphère, dispositifs de pompage et alimentation en gaz.

Pour obtenir un tirage de bonne qualité, il est nécessaire de suivre une procédure très stricte. Tout d'abord, il est important d'instaurer dans l'enceinte de tirage une température la plus proche possible de la fusion du matériau à faire croître. En effet l'utilisation d'un four de recuit (after-heater) et d'un four de préchauffage (sub-heater) aura pour effet de diminuer les gradients thermiques que va subir la fibre cristalline au cours du tirage.

Le matériau source est fondu dans un creuset en platine, chauffé à l'aide d'un courant électrique alternatif.

L'intensité du courant est stabilisée de manière que la température soit juste au dessus du point de fusion du matériau. Une goutte pendante de liquide apparaît à la sortie du capillaire. Le contact entre le germe et le liquide qui se trouve dans le creuset peut alors être réalisé (figure III.3).

Cette étape est la plus délicate car il s'agit de la seule étape manuelle et la température est très élevée ; une fausse manœuvre peut engendrer un mauvais contact germe-liquide, altérer la qualité du cristal et désorienter la direction de tirage.

Une fois l'interface solide – liquide établie, la croissance du cristal s'effectue alors vers le bas avec des vitesses contrôlées. L'alignement du germe avec le capillaire est contrôlé par des micro-déplacements X-Y ainsi que des inclinaisons  $\theta_x - \theta_y$ . La procédure de tirage est suivie directement par une caméra CCD.

La forme et la nature du creuset dépendent de la température de fusion du matériau.

Pour les composés qui ont des températures de fusion voisines de 1500°C la croissance s'effectue dans un creuset en platine. Pour les matériaux ayant une température de fusion comprise entre 1500°C et 1700°C (température de fusion du platine), le tirage s'effectue dans un creuset Pt-Rh (3%). Enfin les fibres peuvent être tirées sous atmosphère contrôlée car le dispositif est placé dans une enceinte fermée.

Des matériaux ayant des températures de fusion supérieures peuvent également être tirés, mais le creuset devrait être alors constitué d'un matériau beaucoup plus réfractaire comme l'Iridium, le Rhénium... et l'atmosphère devra être neutre ou réductrice.

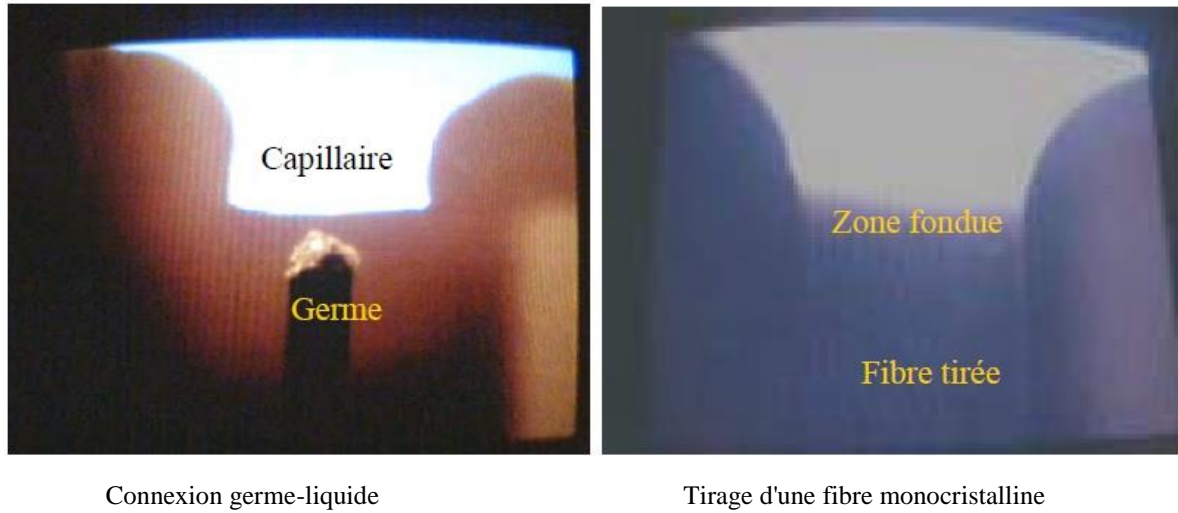
Durant le tirage, la géométrie de l'interface liquide-solide et l'épaisseur de la zone fondue peuvent être contrôlées manuellement.

Dans le cas d'une désorientation de la fibre cristalline par rapport à l'axe de croissance, cette dernière peut être ajustée vers sa position initiale par inclinaison du germe.

Son diamètre dépend de celui du capillaire micrométrique (600  $\mu\text{m}$  à 1mm) ainsi que de la vitesse utilisée.

Sa longueur dépend de la quantité initiale de matière que contient le creuset (quelques  $\text{cm}^3$ ) et du diamètre de la fibre.

L'une des caractéristiques importantes de cette technique est la possibilité de jouer grandement sur la vitesse de croissance. En effet le rapport très important entre la surface du cristal et son volume permet une meilleure évacuation des défauts et donc un tirage beaucoup plus rapide que dans les techniques de croissance de matériaux massifs.



**Figure III.4 :** Procédure de tirage d'une fibre monocristalline de composition  $\text{CaF}_2$  par M-PD (Visualisation direct du procédé de tirage)

Les principaux avantages de la technique M-PD sont les suivants :

- Les gradients de température sont contrôlés au niveau de l'interface solide-liquide ce qui réduit la formation de défauts,
- Contrôle de la forme de l'interface liquide-solide
- Les coefficients de ségrégation sont pratiquement égaux à l'unité si les vitesses de tirage sont suffisamment élevées.
- Possibilité d'utiliser des concentrations en dopants très élevées dans le cristal. Les cations peuvent être figés dans le solide en raison des vitesses de tirage élevées et l'absence de seconde phase, ce qui permet d'élaborer des cristaux non congruents.
- La forme des fibres est contrôlée, ce qui n'est pas le cas pour d'autres techniques.
- Fabrication manuelle nos creusets (figure II.4), ce qui réduit considérablement le coût du matériel et nous permet de lui donner une forme spéciale en fonction des caractéristiques du liquide (mouillabilité, viscosité....)
- Possibilité de faire croître des fibres de grande longueur de l'ordre du mètre
- Rapidité de la croissance, ce qui réduit le coût des cristaux par rapport à d'autres techniques.
- Grande stabilité du diamètre des fibres

### **III 3. Dispositifs de caractérisations**

#### **III 3.1 Microscopie optique**

La morphologie interne et externe des cristaux est examinée en microscopie optique en réflexion et en transmission avec un microscope LEICA DMR-XRE. Les grossissements typiquement employés sont compris entre 250 et 1000 et permettent une exploitation à une échelle de l'ordre du micromètre. Nous pouvons ainsi nous assurer que les cristaux formés sont bien transparents et ne contiennent ni inclusion, ni crack ni tout autre défaut macroscopique.

L'examen en lumière polarisée a permis en outre une première appréciation des extinctions systématiques du cristal donnant un résultat préliminaire de la qualité de l'échantillon.

#### **III 3.2 Diffraction de rayons X**

La diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis de vérifier les structures, déterminer les paramètres de maille et orienter les germes afin de contrôler l'axe de croissance des fibres. Ces mesures ont été réalisées au Centre Commun de Diffractométrie H. LONGCHAMBON de l'Université Claude BERNARD Lyon1 et le diffractomètre utilisé est un ENRAF-NONIUS CAD4, les radiations employées sont  $K_{\alpha}$  du Molybdène et  $K_{\alpha}$  de Cuivre.

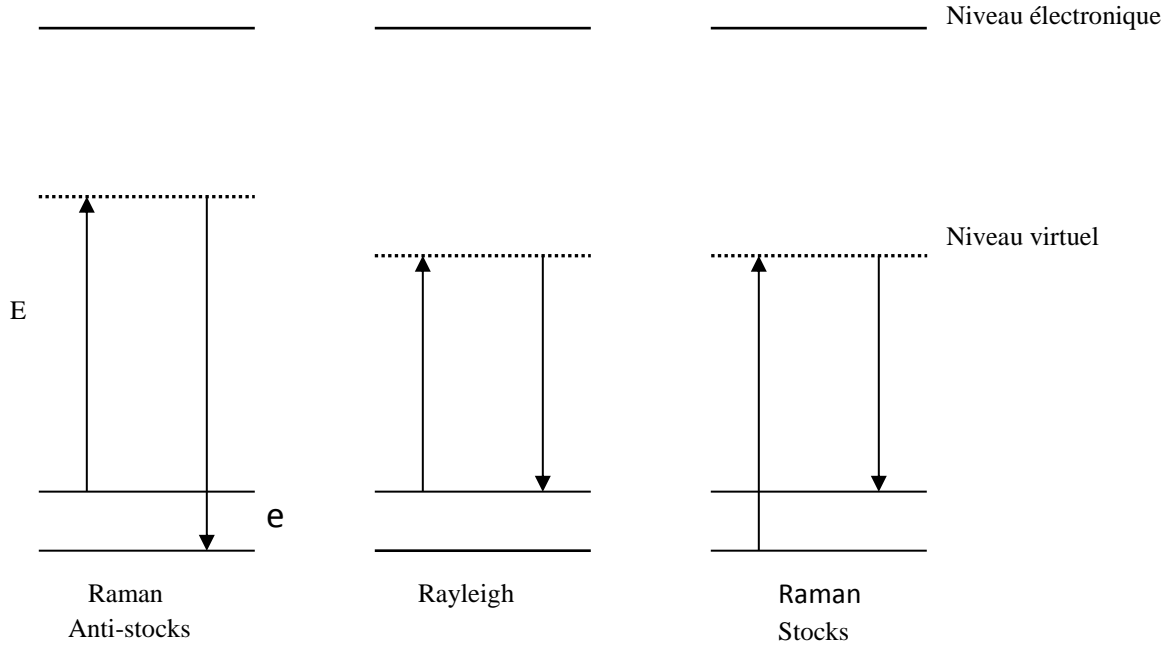
Les fibres ont été directement montées sur le diffractomètre. Les paramètres de maille et les matrices d'orientation ont été trouvées à partir de la méthode des moindres carrés après recherche aléatoire sur 25 réflexions complètes aux grands angles, en utilisant les raies  $K_{\alpha}$  du Molybdène. Comme les fibres sont des monocristaux très stables, le temps de mesure a été de 90 secondes après le balayage préliminaire de 8°/min. Des contrôles d'intensité ont été faits toutes les 100 réflexions et toutes les heures. Les calculs ont été réalisés sur un VAX 3100. Les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide des programmes PSI et EAC du logiciel SDP développé par ENRAF NONIUS.

#### **III 3.3 Micro spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman détecte les interactions élastiques entre les atomes dans la structure. Chaque pic correspond à un mode de vibration entre deux atomes de la structure. L'étalonnage puis l'étude de ces pics nous permet de détecter aussi bien les défauts ponctuels. L'interaction entre un réseau cristallin et une excitation par un photon d'énergie  $E$ , peut se schématiser par l'introduction d'un état virtuel par lequel les atomes transiteraient, avant de



retourner vers l'état fondamental ou vers un état vibronique. Le premier processus correspond à la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh alors que le second, beaucoup moins intense, correspond à la diffusion Raman (figure III.5). La diffusion Raman révèle donc les différents modes vibratoires actifs du réseau.



**Figure III. 5 :** Schématisation de l'effet Raman et des transitions mises en jeu

**Pendant** cette étape de l'élaboration et le tirage par la technique (M. P.D) utilisée, les substrats de  $\text{CaF}_2$  fibrés sont prêts pour la caractérisation par les trois dispositifs considérés. Dans le chapitre IV, nous allons procéder à l'analyse, l'interprétation et la comparaison des résultats.

## **Chapitre IV :**

# **ANALYSES ET RESULTATS DU MATERIAU CaF<sub>2</sub>**

# Chapitre IV :

## ANALYSES ET RESULTATS DU MATERIAU CaF<sub>2</sub>

### IV.1 Introduction

L'objectif de ce travail était d'étudier des cristaux CaF<sub>2</sub> fibrés dopés Yb<sup>3+</sup> pour réaliser des sources lasers en régime continu ou régime à impulsions brèves. Pour cela, nous avons concentré notre attention sur la matrice de CaF<sub>2</sub> dopée 3% Yb<sup>3+</sup> qui combine les propriétés des cristaux bonne conductivité thermique et larges bandes d'émission. Bien que largement étudié par le passé, le CaF<sub>2</sub> dopé par de l'ytterbium trivalent n'avait pas encore fait l'objet d'une étude spectroscopique détaillée.

Dans la poursuite de l'amélioration des propriétés optiques et la production des sources lasers de puissance et d'obtenir un meilleur rendement et une meilleure accordabilité

Nous commençons tout d'abord par l'étude structurale pour plusieurs valeurs taux de dopage en ions Yb<sup>3+</sup> qui est nécessaire pour arriver à des cristaux monophasés ,transparentes et homogènes puis l'étude des propriétés spectroscopiques dans le prochain travail.

Notre but de travail, arrivé à comprendre théoriquement la préparation et le tirage des fibres optiques du CaF<sub>2</sub> pur et dopé tiré par la technique micro pulling down

L'ion utilisé est l'ytterbium, car il a le gros avantage de posséder une spectroscopie relativement simple et un rayon ionique ( $R$  de l'Yb<sup>3+</sup> = 0.868 Å) inférieur à ceux des ions Ca<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup> qu'il pourra donc substituer dans la structure CaF<sub>2</sub>.

Ces monocristaux ont été tirés par la technique micro-pulling down.

Cette technique a permis d'obtenir des fibres de petit diamètre. Ces fibres n'ont pas été faciles à obtenir et toute une stratégie de tirage a dû être mise au point.

- Ensuite, Vérification de la fibre monomode ou multimode par analyse :

- DRX,
- Microscope optique,
- Spectroscopie infrarouge

## IV.2 Application de la fibre optique cristalline dans le domaine de télécommunication.

Les résultats expérimentaux de notre travail ainsi que les interprétations possibles choisies concernant les caractérisations structurales et optiques des cristaux fibrés du CaF<sub>2</sub> pur et dopés élaborés par la technique.

Le monophasée de la fibre est vérifié par l'analyse des rayons X (DRX), les défauts sont observés par microscopie optique et l'homogénéité des fibres par spectroscopie Raman.

## IV.3 Vue générale d'une fibre du CaF<sub>2</sub>



Figure IV.1 : Observation par l'œil humain de la fibre CaF<sub>2</sub>

## IV.4 Caractérisation des fibres broyées

### IV.4.1 Analyse des fibres CaF<sub>2</sub> dopées 3% Yb<sup>3+</sup> par microscopie optique

Une analyse est faite pour voir la qualité (régularité du diamètre, absence de cracks et de Macles, ...) des fibres produites et l'avantage du dopage abaisse la température au niveau du tirage ,élimine les défauts de la structures cristallines et améliorer les propriétés optiques pour arriver à un signal intense . On constate au niveau de la figure IV.2 :

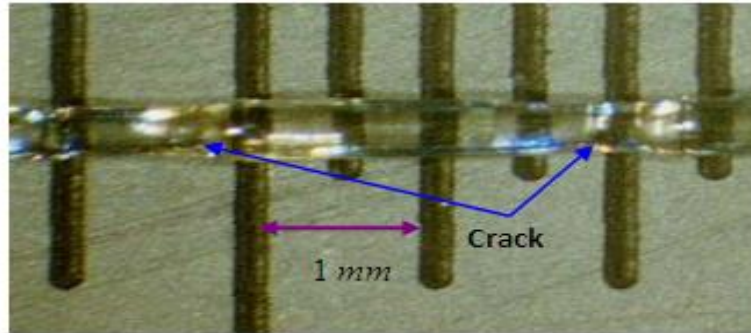


Figure IV.2 : Fibre optique CaF<sub>2</sub> non dopée de longueur 5 cm

des défauts , la présence des défauts dégrade le signal donc le dopage elimine les défauts et permet d'obtenir une fibre remarquable (voir figure IV.3).



**Figure IV.3** : Une vue de la fibre CaF<sub>2</sub> dopée 3% Yb<sup>3+</sup> après le polissage

Pour vérifier mieux cet résultat nous avons coupé la fibre pour voir l'intérieur de la fibre comme le montre (la figure IV.4)

Elle présente l'homogénéité de la fibre et aussi on voit que le diamètre constant .

On peut dire le signal passe en ligne droite sans déviation et peut donner un meilleur rendement .



**Figure IV.4 :** Vue de l'intérieur de la fibre CaF<sub>2</sub> dopée 3% Yb<sup>3+</sup> après le polissage

#### IV.4.2 Analyse par DRX

Nous avons également vérifié que nos monocristaux possédaient bien la phase du CaF<sub>2</sub> en effectuant une analyse par diffraction des rayons X sur des fibres monocristallines broyées. En comparant nos diffractogrammes indexés avec les spectres de la littérature (fiche JCPDS no. 87-0971) .

Les pics correspondant aux valeurs (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), et (4 0 0) sont très étroites ce qui indique un bon signal . Cette résultat est similaire à celui rapporté dans la littérature .

Nous pouvons nous assurer que CaF<sub>2</sub> est monophasé a une seule structure qui est quadratique.

Les diffractogrammes suivants (voir Figure IV.5) montrent bien le caractère monophasique des cristaux et en le comparant au diffractogrammes de référence, nous pouvons conclure que nos cristaux sont bien de la phase CaF<sub>2</sub> .en (Illustration faite en Figure IV.6) .

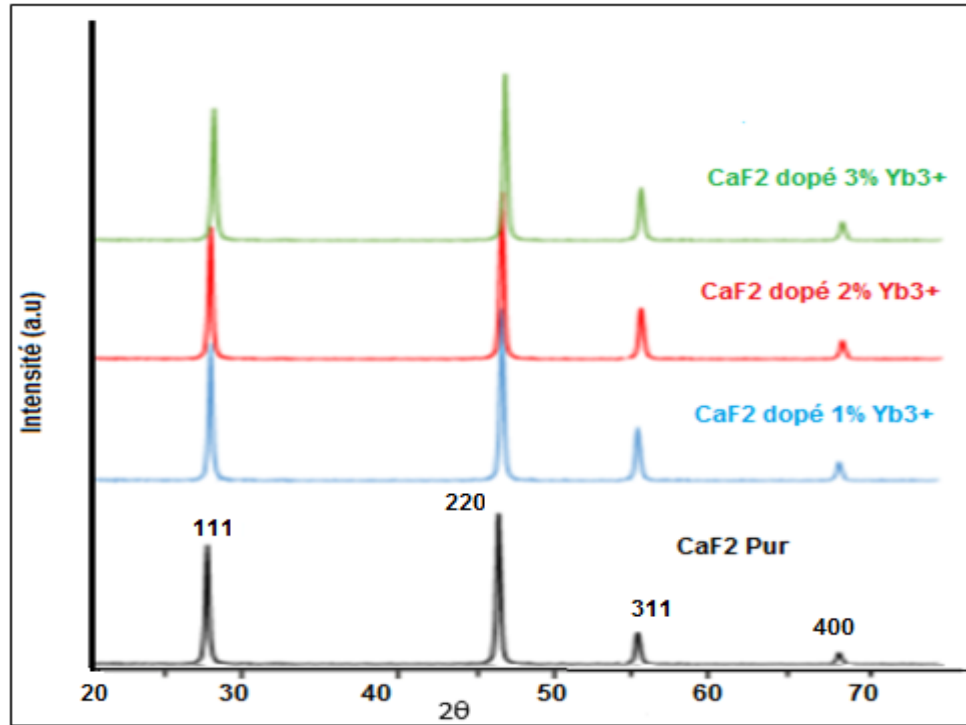


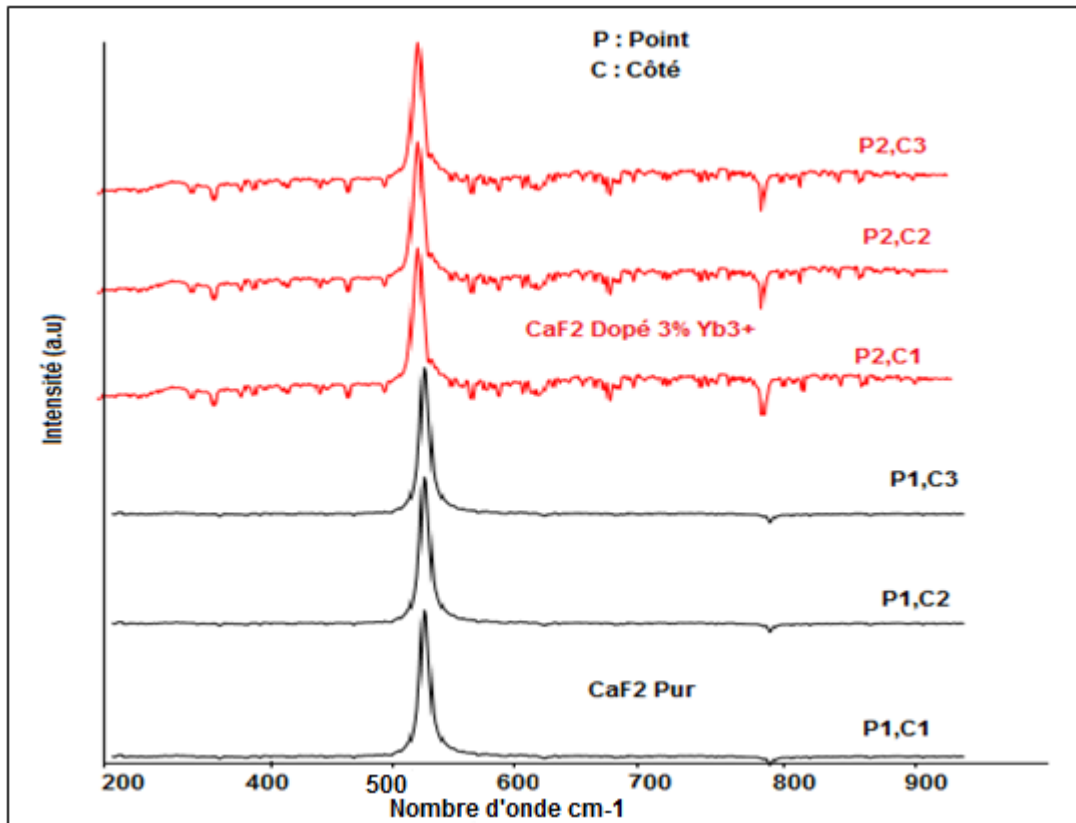
Figure IV.5 : Analyse par DRX du matériau CaF<sub>2</sub> dopé et non dopé

#### IV.4.3 Analyse par spectroscopie Raman

Afin de vérifier l'homogénéité de la structure le long de la fibre, une analyse micro Raman a été faite sur des fibres polies des deux faces. Les résultats sont donnés sous la forme d'un spectre dont les pics sont caractéristiques des constantes de force entre chaque atome et donc de la disposition des atomes dans le réseau. Elle nous permet donc de détecter la présence de défauts structuraux qui se manifesterait par l'apparition de nouveau pic ou l'élargissement du spectre

Notre spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes sur le solide et dont l'observation permet de dire que le spectre montre l'homogénéité de la structure le long de la fibre. (Voir figure IV.6).





**Figure IV.6 :** Analyse par spectroscopie Raman du CaF<sub>2</sub> 3 % Yb<sup>3+</sup>

## IV.5 Discussions

L'observation au microscope optique nous montre des défauts comme on le voit sur la Figure IV .2 mais avec un polissage ils vont disparaître.

La figure IV.5 illustre l'évolution du spectre des rayons X du CaF<sub>2</sub> dopé et obtenu après une analyse par DRX. Nous constatons que le mono matériau fibré obtenu est avec une seule structure donc la fibre du CaF<sub>2</sub> est bien monophasée.

Les spectres Raman confirment la présence des bandes de vibration correspondant à la formation de phases CaF<sub>2</sub> donc les spectres du matériau CaF<sub>2</sub> semblent homogènes et transparentes.

Ces résultats sont comparés à la littérature Comme synthèse du chapitre, nous affirmons que les trois dispositifs de microscopie optique, DRX et microscopie Raman ont montré que la fibre

obtenue est bien monomode donc on peut continuer notre étude sur les propriétés optiques pour arriver à un matériau optique doubleur de fréquence appliqué en télécommunication.

## *Conclusion Générale*

## **Conclusion Générale**

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressées à l'étude des fibres optiques cristallines du matériau  $\text{CaF}_2$ . Son intérêt réside dans l'identification et la distinction entre les différents types de fibres utilisées en télécommunication en théorie comme en pratique.

Pour y arriver, cette étude a consisté d'abord à élaborer des mono structures fibrées par la technique micro pulling down (M-PD), homogènes, transparentes et monophasées puis leur analyse par les trois techniques de caractérisation : Microscopie optique, DRX et spectroscopie Raman.

La réalisation s'est déroulée au laboratoire (Leam) à l'université Badji Mokhtar Annaba.

Nous remarquons que la croissance par (M-PD) s'est avérée assez difficile mais les analyses de microscopie optique, DRX et microscopie de Raman ont montré une grande homogénéité du diamètre, l'absence de fissures, de macles ou de lignes de dislocation et la structure semble monophasée, très homogène sur toute la longueur de la fibre.

Cette étude structurale a été préconisée pour permettre le passage à l'étude spectroscopique afin d'obtenir des fibres optiques doublant la fréquence.

## *REFERENCES*

# REFERENCES

- [1] S. Abdelkader, "Simulation de composants optoélectroniques pour liaisons sur fibre optique courte distance Gigabit Ethernet", Mémoire de Magister, Université Amar Telidji, Laghouat, (2008).
- [2] S. Abdelkader, "Etude, conception et simulation des fibres optiques à base de nouveaux matériaux ", Thèse de doctorat, Université Amar Telidji.
- [3] T. F.Morse, Alexis Mendez, Specialty optical fibers handlook, Elsevier, pp 69-75, (2007).
- [4] Liu. G, B. Jacquier "Spectroscopic properties of rare earths in optical materials", Springer Series in Materials Science, Springer, (2005).
- [5] M.Digonnet. J.F, " Rare-earth – doped fiber lasers and amplifiers " , CRC Press,(2001).
- [6] P.Dorenbos, E. Van der Kolk., "Systematics in the optical and electronic properties of the biary lanthanide halide, chalcogenide and pnictide compounds: an overview", New. Phys, 13.093038, (2011).
- [7] E. Cassam, "Une introduction aux télécommunications optiques par la simulation de télécommunications optiques par la simulation de systèmes simples ", Journal sur l'enseignement des sciences et technologies, (2003).
- [8] K. Achyut, K. Niloy, M. Fujiwan, "WDM technologies: Active optical components academic press", (2002).
- [9] Un article de wikipedia;<http://www.wikipedia.fr>
- [10] M. Joindot, J. Joindot, "Fibres optiques pour télécommunications", Techniques de l'ingénieur, (1999).
- [11] J. Crisp, "Introduction to fibers optics Newnes", (2001).
- [12] M. Tooley, S. Winder, "Newnes data communications pocket gook ", Newnes, (2002).
- [13] M.Johnson, optical fibers cables and systems, IT4, Photodix, pp1- 27(2009).

- [14] B.h Yassine," Contribution à l'Etude des Dispositifs et Composants Dédies Aux Réseaux à Fibre Optique Reconfigurables " , Mémoire de Magister, Université 8Mai 1945, Guelma, (2012).
- [15] Jean-Louis Louis Verneuil," Simulation de systèmes de télécommunications par fibre optique à 40 Gbits/s", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [16] <http://opt.fibres.phys.polymtl.ca/fibres.html//fibres.html>
- [17] P. Gouind, A. Grawal,"Applications of nonlinear fibers optics", University Of Rochester, New York, (2001).
- [18] N. M. Saad,"Contribution à l'étude de l'application de la technique CDMA aux systèmes de transmission optique", thèse en télécommunications des hautes
- [19] X. Zhang, "Advanced optical OFDM transceivers for optical access networks", these de doctorates, University Bangor, Bretagne, (2011).
- [20] L.N. Senior, "Optical fiber communications principals and practice", England, Prentice Hall, (2009).
- [21] H. Ali,"Modeling and simulation of high speed optical fiber communication system with OFDM", Mémoire de Master, University Normal central de Chine,(2015).
- [22] M. Bélanger, "Algorithme de contrôle d'erreurs appliqué au phénomène de dispersion chromatique", Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke (Québec) Canada, (2008).
- [23] F.N.Raharimanitra,"contribution à l'étude des architectures basées dur le multiplexage en temps et en longueur d'onde dans le réseau d'accès, permettant la migration vers la nouvelle génération de PON (NG-PON) à10Gibts /s ", Thèse de Doctorat, Télécom Bretagne, (2012).
- [24] G. P. Agrawal,"Fiber optic communication systems ", John Wiley 8 sons, (2002).
- [25] M. Cvijetic,"Optical transmission systems energineering ", Artech house Inc , (2004).
- [26] I.B. Djordjevec, "Advanced optical and wireless communications Systems Springer, (2017).
- [27] R. Saidi,"Etude d'une structure de liaison par fibre optique : caractérisation de

- la propagation et bilan énergétique ", mémoire de magister, université de Biskra, Algérie, (2010).
- [28] O.Slimi, "Microlentillage d'une fibre optique", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas- Stif, Algérie,(2011).
- [29] B .Solofoarison Stephan Roze,"Contribution a l'extraction par attaque alcaline de terres rares a partir de la monazite de Madagascar", Mémoire de master, Université d'Antananarivo, Madagascar, (2016).
- [30] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244, (1944).
- [31] A. Svane, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, G. Santi, W. M. Temmerman, Z. Szotek, P. Strange, Petit, Phys. Rev. B 71, (2005).
- [32] M. Dietrich,"Principles of optical fiber measurements", Academic Press, pp1-14, (1981).
- [33] P. Lecoy, "Fibber-optic communications", Wiley, pp 76-80, (2007).
- [34] Tingye Li " Optical fiber communications: Fiber fabrication", Academic press, p 1-68, (1985).
- [35] P.Dorenbos, Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds ", J.Lumin, 136,122-129 (2013).
- [36] C.M Dodson , Zia. R, " Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths", Phys. Rev. B, 86, 125102, (2012).
- [37] Schmidt, Macfarlane. R.M. Volkers.S, Persistent and transient spectral hole burning in Pr<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped silicate glasses", Phys. Rev. B, 50, 15707-15718.
- [38] A.D. Becke, E. R. Johnson and J. Chem. Phys.124, 221101, (2006).
- [39]J.D. Pack, H .J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748, (1977).
- [40] J.D Pack, H .J. Monkhorst, Phys. Rev. B 13, 5188, (1976).
- [41] T. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", Nature, (1960) 187 4736.
- [42] T. Maiman, "Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby". Physical Review Letters, 1960, 4 (11) 564.
- [43] D.A. Wenz, I. Johnson, R.D. Wolson, CaCl<sub>2</sub>-rich region of the CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO system, Journal of Chemical and Engineering Data, 14 (2) (1969) 250-252.
- [44] E. A. Krivandina, A. A. Bystrova, B. P. Sobolov, A. F. Konstantinova, J. T. Ulukhanov, T. M. Glushkova, D. F. Kiselev, M. M. Firsova, A. P. Shtyrkova,



- Sov. Phys. Crystallogr, 37 (1992)825
- [45] A. Kaminskii, Crystalline lasers, CRC Press-Boca Raton (1996)
- [46] W. B. Woods, S. A. Payne, J. E. Marion, R. S. Hughes, L.E. Davis, 8 (1991)970
- [47] J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand,  
Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007) 459
- [48] D.Chen, Yuansheng Wang, En Ma, Yunlong Yu, Feng Liu, Optical  
materials 29(2007)1693
- [49] S. Renard, J. L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, M. Couchaud, B. Ferrand,  
Optical materials 28 (2006)1289
- [50] P. Camy, J.L. Doualan, S. Renard, A. Braud, V. Ménard, R. Moncorgé, Optics  
Communications 236 (2004)395
- [51] P. Camp, J. L. Doualan, V. Petit, S. Renard, M. Thuau, R. Moncorgé, J. Phys.  
IV. France. 119 (2004) 141
- [52] A. Klust, R. Kayser, J. Wollschl.ger, Phys. Rev. B. 62 (2000) 2158
- [53] E. Daran, R. Legros, A. Munos-Yague, C. Fontaine and L. E. Bausa, Journal of  
Fluorine Chemistry 128 (2007)459
- [54] P. P. Sorokin, M. J. Stevenson (1961) IBM Journal
- [55] L. Esterowitz, J. Noonan et A.Schnitzler, Appl. Phys.Lett. 8 (1966) 271
- [56] R. J. Keyes, T. M. Quist, Appl. Phys. Lett. 5 (1964)50
- [57] Wikipédia, l'encyclopédie libre
- [58] M. J. Weber, Laser and maser. Handbook of laser science and technology, 1  
(1982)
- [59] Crystal GmbH, specialist manufacturer of crystalline substrates,wafes, optical components.  
([www.crystal-gmbh.com](http://www.crystal-gmbh.com))
- [60] S.S. Mitra, B. Bendow, Optical Properties of Highly Transparent Solids (Plenum  
Press, New York 1975)
- [61] V. Petit. Thèse de doctorat, Université de Caen / Basse-Normandie U.F.R Des  
Sciences Ecole Doctorale S.I.M.E.M, 2012.
- [62] R. S. Feigelson: Pulling optical fibers. Journal of Crystal Growth, 79(1-3):669-  
680, 1986.
- [63] K.Lebbou, G. Boulon, Fiber Crystals Grown by Micro-Pulling Down (M-PD)

and Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) Techniques, Springer Verlag Editors

T.Fukuda 2004.

## ملخص

ركز العمل الذي تمت مناقشته في هذه الرسالة على دراسة أنواع مختلفة من الألياف الضوئية وعلى وجه الخصوص الألياف البلورية لمادة فلور الكالسيوم (CaF<sub>2</sub>) للسماح بالتعرف والتمييز بين الأنواع المختلفة للألياف الضوئية المستخدمة في الاتصالات. للقيام بذلك تألفت هذه الدراسة أولاً في فهم تطور هياكل أحادية الألياف باستخدام تقنية السحب الدقيق (M-PD) ، متجانسة، شفافة وأحادية الطور. تم التحقيق في مختبر (LEAM) في جامعة باجي مختار عنابة .

للتوضيح من خلال تحليل الهيكل على أنه أحادي الطور ، فإننا نلجأ إلى حيود الأشعة السينية على الألياف المكسرة ثم التحليل البصري لثبات القطر على طول الألياف وأخيراً من خلال تحليل رامان الطيفي لاستنتاج أنه خال من العيوب. وبالتالي فإن الألياف التي تم الحصول عليها شفافة ومتجانسة وأحادية الطور.

الغرض من هذه الدراسة هي الوصول إلى الألياف الضوئية ذات التردد المزدوج لتطبيقها في الاتصالات السلكية واللاسلكية.

الكلمات الأساسية: CaF<sub>2</sub> الوضع الفردي السحب الجزئي، الطور الأحادي الألياف الضوئية .

## Abstract

The work discussed in this thesis focused on the types of optical fibbers and in particular the crystalline fibber or the calcium fluorine material (CaF<sub>2</sub>) to allow identification and distinction between the different types of optical fibbers used in telecommunication. To do this, this study first consisted in understanding the development of mono fibber structures using the micro pulling down (M-PD) technique, homogeneous, transparent and single phase. The phase realization took place in the laboratory (LEAM) AT Badji University Mokhtar Annaba.

To show by the analysis of the structure that it is single- phase, we have recourse to the X-ray diffraction on the crushed fibbers then by optical analysis for the constancy of the diameter along the fibber finally by Raman spectroscopic analysis to conclude that it is free from defects. Thus, the fibbers obtained are transparent, homogeneous and single phase.

The purpose of this study is to arrive at optical fibbers having a frequency doubled for applied in telecommunications.

Key words: CaF<sub>2</sub>, single mode, micro pulling down, single phase, optical fibber.

## ***Résumé***

Le travail abordé dans ce mémoire, a porté sur l'étude des différents types des fibres optiques et en particulier la fibre cristalline du matériau fluor calcium (CaF<sub>2</sub>) pour permettre l'identification et la distinction entre les différents types des fibres optiques utilisées en télécommunication. Pour ce faire, cette étude a consisté d'abord à comprendre l'élaboration des mono structures fibrées par la technique micro pulling down (M-PD), homogènes, transparentes et monophasées. La réalisation s'est déroulée au laboratoire (LEAM) à l'université Badji Mokhtar Annaba. Pour montrer par l'analyse la structure qu'elle est monophasée, nous avons recouru à la diffraction des RX sur les fibres broyées puis par l'analyse optique pour la constance du diamètre le long de la fibre et enfin par l'analyse spectroscopique de Raman pour conclure qu'elle est exempte de défauts. Ainsi, les fibres obtenues sont transparentes, homogènes et monophasées. La finalité de cette étude est d'arriver à des fibres optiques ayant une fréquence doublée pour l'appliquer en télécommunication.

***Mots clés :*** CaF<sub>2</sub>, monomode, micro Pulling down, monophasé, fibre optique.