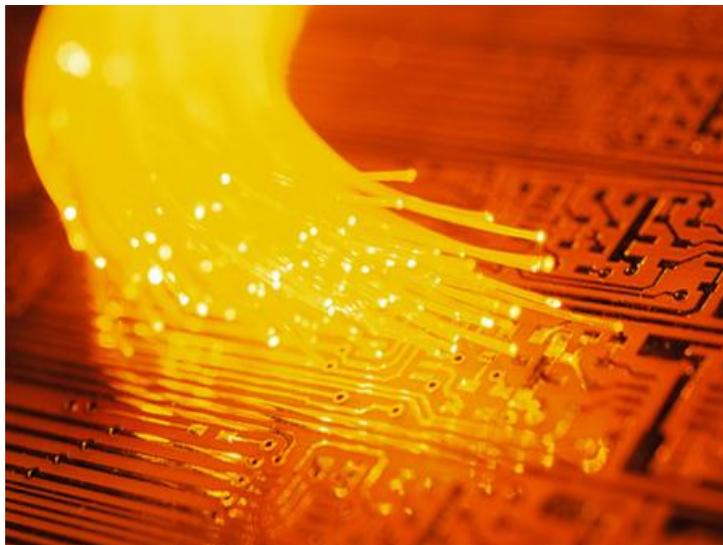


*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée*

**Rapport de stage en laboratoire**  
Cursus Licence de Physique

**LA THERMOLUMINESCENCE  
APPLICATION À L'ÉTUDE DES DÉFAUTS DANS  
DES VERRES DE SILICE**



**Solène PESCH et Yassine BOURAS**

**Encadrants : Franck MADY  
Wilfried BLANC**

# TABLE DES MATIÈRES

<b>I– INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>II– LA THERMOLUMINESCENCE COMME TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION – PRINCIPE .....</b>	<b>3</b>
1) Matériaux à large gap.....	3
2) Les niveaux d'énergie piège.....	3
3) Principe de la thermoluminescence .....	4
3-1) <i>Peuplement des pièges par irradiation</i> .....	4
3-2) <i>Lecture TL</i> .....	4
3-3) <i>Mesures de la thermoluminescence</i> .....	5
i) Le thermogramme .....	5
ii) La résolution spectrale .....	5
<b>III– RÉALISATION ET DÉTAILS .....</b>	<b>6</b>
1) Irradiation X ou UV .....	6
1-1) <i>Irradiation UV</i> .....	6
1-2) <i>Irradiation aux rayons X</i> .....	6
2) Lecture TL .....	6
2-1) <i>Chauffage</i> .....	6
2-2) <i>Détection</i> .....	7
<b>IV– CONCLUSION .....</b>	<b>8</b>
<b>V– RÉFÉRENCES.....</b>	<b>9</b>

## I– INTRODUCTION

Les fibres optiques en silice dopées avec des ions terres-rares tels que l'ytterbium (Yb) ou l'erbium (Er) sont d'un intérêt considérable dans les télécommunications, l'industrie (découpe, usinage, ...), la médecine, les capteurs... Elles constituent les composants actifs des lasers et amplificateurs à fibre, qui offrent des avantages en termes de poids, de taille et de consommation d'énergie par rapport aux lasers et aux amplificateurs conventionnels. De plus, les puissances obtenues en sortie de ces dispositifs fibrés vont maintenant de quelques watts à quelques kilowatts [1].

Dans ce domaine, une part importante de la recherche et du développement actuels concernent les dispositifs fibrés de puissance. Ces derniers trouvent des applications sur Terre et dans l'espace, telles que l'amplification de signal et les communications inter-satellites [2,3]. Cependant, l'utilisation prolongée des fibres de puissance ainsi que leur exposition aux radiations spatiales induisent une dégradation de leurs performances au cours du temps.

La diminution de l'intensité de la lumière émise, à puissance constante en entrée, induite par la lumière guidée à travers la fibre – typiquement le signal de pompe – s'appelle le photo-noircissement. Le radio-noircissement concerne les dégradations liées à l'exposition de la fibre à des radiations externes [4]. Ces phénomènes sont corrélés à l'apparition d'une bande d'absorption sur un large spectre qui s'étend de l'ultraviolet (UV) au visible, avec une queue non négligeable dans le proche infrarouge (IR). Cet effet de noircissement du cœur de la fibre est d'autant plus amplifié que la queue s'étend sur la bande d'émission de la terre-rare utilisée.

Un modèle, en particulier, est proposé pour expliquer ce phénomène de noircissement. Ce dernier met en corrélation la présence de défauts de structure dans le matériau, appelés « pièges », avec l'absorption de la lumière observée expérimentalement. L'étude de ces pièges est explorée de manière originale par le LPMC à l'aide de la thermoluminescence. Au cours de ce rapport, nous présenterons dans un premier chapitre les principes de cette technique. Un second chapitre sera consacré à la réalisation expérimentale.

## II– LA THERMOLUMINESCENCE COMME TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION – PRINCIPE

### 1) Matériaux à large gap

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité d'occuper des niveaux d'énergie compris que dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites (voir Figure 1).

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. Dans le sens des énergies croissantes, la dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence » (notée **BV**). La bande d'énergie permise qui la suit immédiatement est appelée « bande de conduction » (notée **BC**). Elle peut être vide ou partiellement remplie, selon le type de matériaux (conducteurs, semi-conducteurs ou isolants).

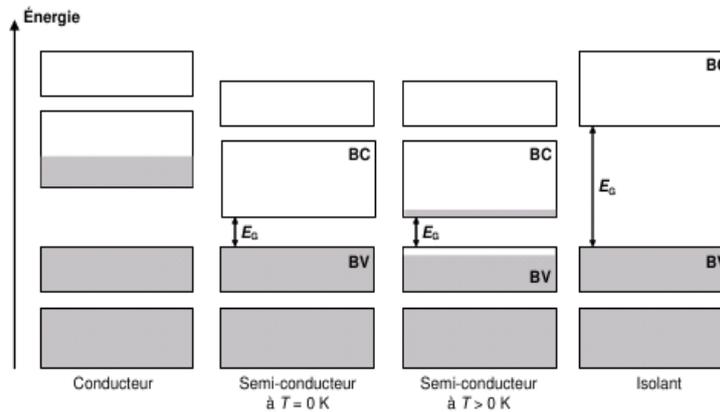
La figure 1 présente schématiquement l'ensemble **BV**–gap–**BC**. La largeur du gap est notée  $E_G$ .

Dans le cadre de notre stage, nous avons travaillé avec des isolants (verres de silice dopés terres-rares,  $E_G \sim 6$  eV) [5].

### 2) Les niveaux d'énergie piège

En pratique, un solide n'est jamais parfait. Il contient des impuretés, des défauts de structure ponctuels ou étendus et du désordre. Chaque défaut, impureté créent un niveau d'énergie permis, quasi-discret, à l'intérieur de la bande interdite du solide : on les appelle niveaux pièges (appelés traditionnellement pièges).

Ces pièges sont caractérisés par leur profondeur en énergie, c'est-à-dire la distance en énergie à la bande (**BC**, **BV**) la plus proche. Si ces derniers sont plus proches de la **BC**, on parlera de pièges à électrons. À l'inverse, s'ils sont plus proches de la **BV**, on parlera de pièges à trous.



**Figure 1** : Schéma de bandes types pour les conducteurs, semi-conducteurs et isolants. Les rectangles représentent les bandes permises et les zones grisées représentent les états occupés. L'espace entre les bandes permises correspond aux états interdits.

Ces pièges ont la capacité de capturer des porteurs présents dans **BC** ou **BV**, notamment après irradiation. Il y a création de paires électron-trou. Cette capture est appelée « piégeage ». Selon les domaines, les effets du piégeage sont différents. Des aspects négatifs sont le noircissement des fibres optiques dopées terre-rare après irradiation et la dégradation des composants électroniques. D'autre part, le piégeage est utilisé en dosimétrie par thermoluminescence. Il s'agit de mesurer les doses de radiations ionisantes.

### 3) Principe de la thermoluminescence

Une expérience par thermoluminescence (TL) se déroule en deux phases : l'excitation et la mesure TL.

#### 3-1) Peuplement des pièges par irradiation

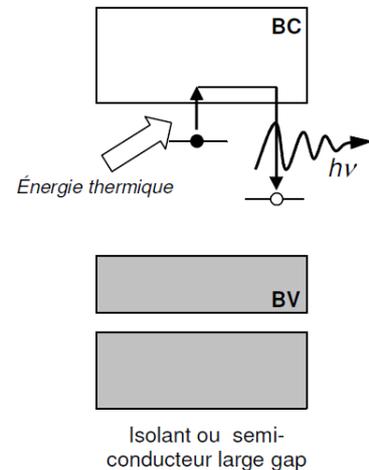
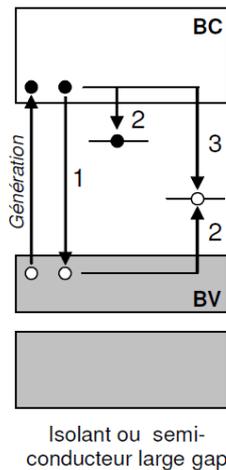
On soumet le matériau à une radiation ionisante ; cette radiation doit transmettre une énergie suffisante (au moins l'énergie du gap) pour exciter un électron présent dans la **BV** et permettre son passage dans la **BC**. L'électron laisse une lacune dans la **BV**, appelée trou. Il y a création d'une paire électron-trou représentée sur la Figure 2.

Après création de la paire électron-trou, le solide contenant des électrons dans la **BC** et des trous dans la **BV** n'est pas dans un état énergétiquement stable et les porteurs de charges tendent à se relaxer en allant spontanément occuper des états de plus basse énergie, notamment les pièges (piégeage).

La Figure 2 illustre les trois voies distinctes de relaxation de la paire électron-trou : la recombinaison directe (1) et la recombinaison indirecte (2+3) ramènent le matériau à un état stable, alors que la relaxation des électrons (ou des trous) dans les pièges du matériau conduit à un état métastable (2). Si l'électron excité se relaxe en tombant sur un des niveaux d'énergie permis présents dans le gap, on dit qu'il est piégé. On peut avoir le même processus pour le trou qui se piège sur un défaut du matériau. Il ne perd alors qu'une partie de l'énergie gagnée lors de son excitation. La relaxation étant incomplète, cette voie d'évolution conduit à un état métastable qui peut perdurer très longtemps si le piège impliqué est « profond ». La profondeur du piège est la différence d'énergie entre le niveau piège à électron (resp. à trou) et le bas de la **BC** (resp. le haut de la **BV**). Le dépiégeage de la charge ne peut se réaliser qu'au travers d'un nouvel apport d'énergie extérieur.

#### 3-2) Lecture TL

Le matériau est chauffé pour « dépiéger » les électrons (resp. les trous). Les électrons sont à nouveau excités et atteignent la **BC** (resp. la **BV**). Certains se relaxent dans des pièges (« repiégeage »), d'autres se recombinent sur des défauts où sont piégés des trous (resp. électrons).



**Figure 2 : Génération et relaxation d'une paire électron-trou**  
 1 : recombinaison directe  
 2 : piégeage d'un électron ou d'un trou  
 2+3: recombinaison indirecte

**Figure 3 : Longtemps après l'irradiation le porteur se dépiège sous l'effet d'une stimulation thermique et vient se recombiner de manière radiative**

C'est la recombinaison indirecte (voir Figure 2). Si les recombinaisons sont radiatives, elles s'accompagnent de l'émission d'un photon qu'il est possible de détecter. C'est la lumière stimulée thermiquement ou TL. La Figure 3 illustre ce principe.

3-3) Mesures de la thermoluminescence

i) Le thermogramme

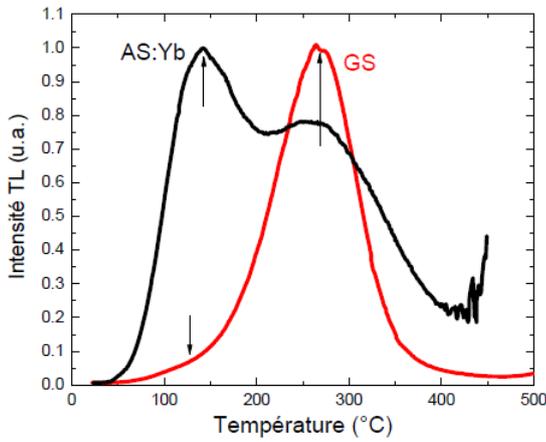
Les photons émis par stimulation thermique, en chauffant linéairement avec le temps, sont détectés sur tout le spectre accessible du photomultiplicateur (200 ~ 900 nm). Les thermogrammes sont les « observables expérimentales » classiques de la TL. Il s'agit de courbes où l'intensité de luminescence, intégrée sur toutes les longueurs d'ondes détectables par le photomultiplicateur, est portée en fonction de la température du matériau (voir Figure 4).

En principe, chaque niveau piège fournit un pic. Qualitativement, la position des pics reflète la position des pièges dans le gap. La température associée à un pic représente la profondeur du piège, plus la température est élevée, plus le piège est profond. Le thermogramme nous donne des informations sur les pièges (centres à priori non luminescents) ainsi que sur les centres de recombinaison.

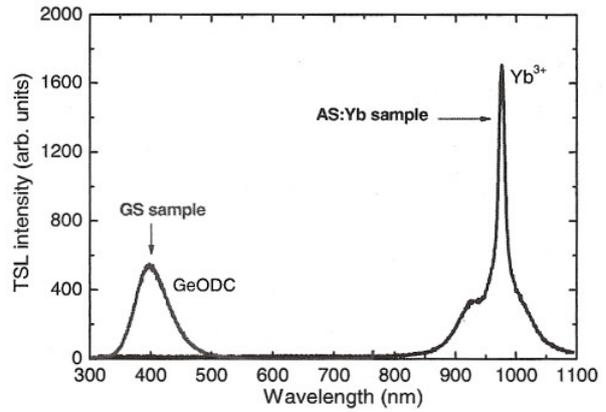
ii) La résolution spectrale

Le spectre TL, illustré sur la Figure 5, montre spécifiquement les centres luminescents qui ont été altérés par irradiation. À l'aide d'un analyseur optique multicanaux, on est capable de remonter à la composante spectrale de la luminescence à chaque température du thermogramme.

On peut tracer des courbes en trois dimensions où l'intensité lumineuse est portée en fonction de la température et de la longueur d'onde.



**Figure 4 : TL intégrée en longueur d'onde d'échantillons d'aluminosilicate dopé Yb (AS:Yb) et de Germanosilicate (GS) après irradiation aux X**



**Figure 5 : Analyse spectrale de la TL d'échantillons de AS:Yb et GS après irradiation aux X**

**III– RÉALISATION ET DÉTAILS**

**1) Irradiation X ou UV**

Lors des expériences, les échantillons de préforme de silice de 1 cm de diamètre contenant un cœur dopé d'environ 1 mm de diamètre, fabriqués au LPMC, ont été irradiés aux UV avec une lampe au deutérium ou aux rayons X. Le temps d'exposition à ces radiations varie de 30 minutes pour les UV à 3 heures pour les rayons X, à une dose de 200 Gy/min (dans l'air, à la sortie du générateur).

1-1) Irradiation UV

Un courant électrique parcourt un filament de tungstène plongé dans un gaz (le deutérium), qui est ionisé. Les atomes se retrouvent dans un état excité. Lors de la désexcitation, les électrons émettent un photon ayant un spectre d'émission allant des UV aux IR, montré Figure 6.

Un filtre interférenciel centré sur 250 nm, dont le spectre de transmission est représenté Figure 7, a été placé pour ne garder que les UV.

1-2) Irradiation aux rayons X

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, les UV ou les IR.

Un générateur de rayons X est constitué d'un système de génération de haute tension (entre 20 kV et plusieurs MV suivant le domaine) qui alimente un tube (sous vide) à rayons X. La haute tension accélère les électrons émis par la cathode chauffée du tube à rayons X et lorsque ceux-ci percutent la cible côté anodique, il se produit une émission de rayons X, principalement par rayonnement de freinage (voir Figure 8) dit de *Bremsstrahlung* [6].

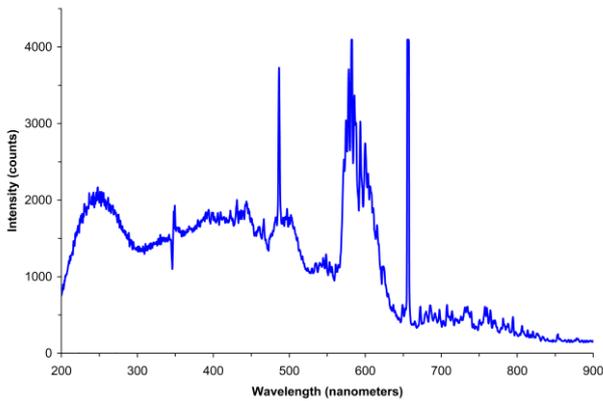
**2) Lecture TL**

2-1) Chauffage

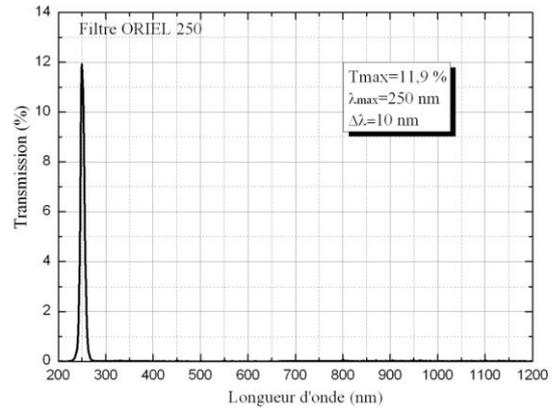
L'échantillon est placé sur un matériau résistif, à qui, lorsqu'on applique un courant, restitue l'énergie sous forme de chaleur par effet Joule. Le chauffage est linéaire avec le temps et s'effectue de la température ambiante jusqu'à 900 K.

Il existe une autre technique de thermoluminescence, dite TL « basse température » : l'irradiation et le chauffage s'effectuent alors à la température de l'azote liquide (77 K). La lecture TL commence à partir de cette température.

On suppose que l'échantillon a un volume assez petit pour approximer sa température à celle du four (matériau résistif). La température du four est mesurée par un thermocouple.



**Figure 6 : Spectre d'émission de la lampe à deutérium**



**Figure 7 : Spectre de transmission du filtre interférentiel 250 nm**

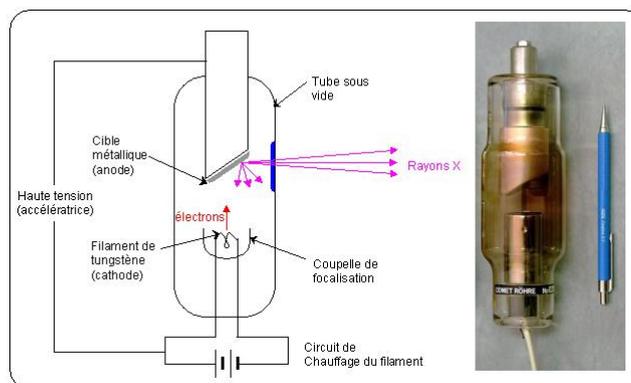
2-2) Détection

La Figure 9 schématise les différents éléments qui composent le photomultiplicateur (PM) [7], dont les principaux sont :

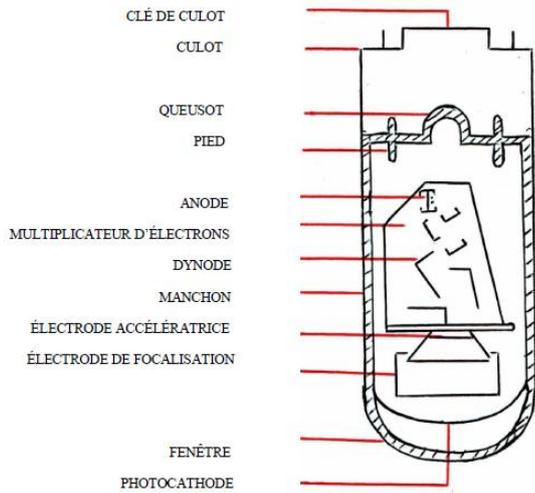
- une photocathode,
- une ou plusieurs électrodes de focalisation et une électrode accélératrice,
- un multiplicateur d'électrons formé d'une succession d'électrodes appelées dynodes,
- une anode chargée de recueillir le flux d'électrons issu de la dernière dynode du multiplicateur et sur laquelle est prélevé le signal de sortie.

Pendant la chauffe de l'échantillon, à vitesse constante, ce dernier émet des photons. La luminescence émise est enregistrée à l'aide d'un PM qui détecte tous les photons dont la longueur d'onde est située dans sa gamme de sensibilité. Les photons atteignent la photocathode. Elle permet la conversion d'un rayonnement en électron(s) par effet photoélectrique.

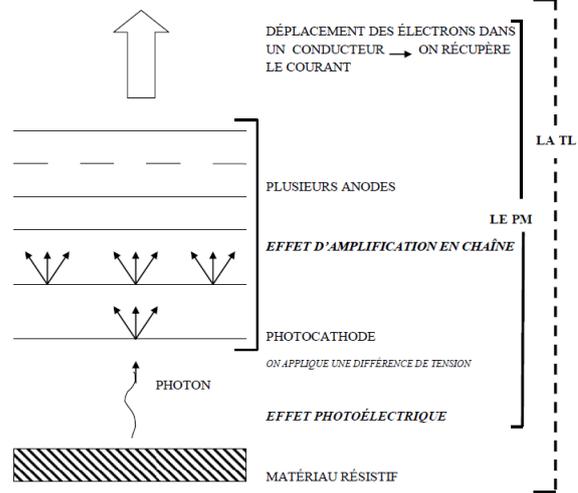
On accélère cet électron, appelé « électron primaire », en appliquant une différence de potentiel entre les dynodes. On provoque ainsi la collision entre celui-ci et une dynode avec une énergie suffisante pour arracher plusieurs électrons, qui vont être à leur tour accélérés vers la dynode suivante : c'est l'émission secondaire électronique. Cette opération étant répétée une dizaine de fois, le courant généré par la photocathode devient mesurable. L'ensemble de ces opérations est résumé sur la Figure 10.



**Figure 8 : Tube à rayon X**



**Figure 9 : Schéma du photomultiplicateur**



**Figure 10 : Principe de multiplication par émission secondaire**

**IV– CONCLUSION**

Ce rapport présente la thermoluminescence. Elle repose sur la collection de lumière émise par un matériau suite à son chauffage. Plusieurs mécanismes peuvent être responsables de cette émission. Dans le cadre de notre projet, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ceux liés à la présence des défauts induits par irradiation dans des verres de silice dopée.

L'étude de l'absorption induite par irradiation dans les fibres optiques dopées a déjà fait l'objet de différentes recherches, surtout menées sur les fibres dopées erbium. La technique de luminescence issue d'un processus thermique (TL) n'avait jusqu'alors pas été utilisée dans ce domaine. Cette approche originale est intéressante dans la mesure où elle permet de lier l'absorption induite à des défauts du verre de silice. De plus, les expériences ainsi que les observations qui en découlent nous montrent que la TL est bien adaptée à la caractérisation des phénomènes de noircissement.

Dans notre projet, nous avons étudié des préformes de fibres optiques en silice dopées avec des ions terres-rares, en particulier l'ytterbium. L'étude des défauts induits dans la fibre optique par irradiation est menée dans le but de comprendre la formation ou l'activation des centres absorbants responsables du noircissement.

Lors de la présentation de notre projet à l'oral, nous présenterons nos observations expérimentales et quelques interprétations possibles.

## V- RÉFÉRENCES

- [1] : S.Suzuki, H.A. McKay, X. Peng, L.Fu, L.Dong, « Highly Ytterbium-doped silica fibers with low photo-darkening », p.1, vol.17, n°12, OPTICS EXPRESS 9924, 08/06/2009.
- [2] : M.W. Wright and G.C. Valley, « Yb-Doped fiber amplifier for deep-space optical communication », journal of lightwave technology vol.23 n° 3 March 2005.
- [3] : P.Maurizio De Carlo, L.Roberto, G.Marano, G.Francesco De Luca, M.L'Abbate, D.Oricchio, P.Venditti, M.R Santovito, « Intersatellite link for Earth Observation Satellites constellation », p.1.
- [4] : F.Mady, « Photo et radio noircissement des fibres optiques en silice dopées Ytterbium », p.8, 2010, Dossier scientifique Projet ANR.
- [5] : F.Mady, « Détection et dosimétrie des rayonnements ionisants », p.4, 2009, Cours électronique médicale Master 1.
- [6] : [http://fr.wikipedia.org/wiki/G%C3%A9n%C3%A9rateur\\_de\\_rayons\\_X](http://fr.wikipedia.org/wiki/G%C3%A9n%C3%A9rateur_de_rayons_X)
- [7] : Philips Composants, « PHOTOMULTIPLICATEUR », ISBN : 4311-112 637 51, 4<sup>ème</sup> Trimestre 1990.