



HAL
open science

Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques

Clément Strutynski

► **To cite this version:**

Clément Strutynski. Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bourgogne, 2016. Français. NNT : 2016DIJOS061 . tel-01705668

HAL Id: tel-01705668

<https://theses.hal.science/tel-01705668>

Submitted on 9 Feb 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

UMR 6303 CNRS - UBFC - Dijon - FRANCE

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

Discipline : Chimie-Physique

Par

Clément STRUTYNSKI

Le 31 Mai 2016

FIBRES TELLURITES POUR SOURCES SUPERCONTINUUM INFRAROUGES : GESTION DES PROFILS OPTO-GEOMETRIQUES ET DES ABSORPTIONS EXTRINSEQUES

Directeur de thèse : Pr. Frédéric SMEKTALA

Jury :

BUREAU Bruno	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
AUGUSTE Jean-Louis	Ingénieur de recherche (HDR), Université de Limoges	Rapporteur
ADAM Philippe	Responsable du domaine scientifique photonique, DGA	Examinateur
SYLVESTRE Thibaut	Chargé de recherche, Université de Bourgogne Franche-Comté	Examinateur
CARDINAL Thierry	Directeur de recherche, Université de Bordeaux	Examinateur
SMEKTALA Frédéric	Professeur, Université de Bourgogne Franche Comté	Directeur

REMERCIEMENTS

Une thèse se fait rarement en solitaire. Heureusement ça n'a pas été le cas pour moi, et je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et qui ont contribué à la réussite de mon projet.

J'adresse tout d'abord, un immense merci à mon directeur de thèse, le professeur Frédéric Smektala, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche. Sa bonne humeur, son enthousiasme et ses conseils, ont grandement contribué à la réussite de mon projet de thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, mais aussi pour leurs remarques et conseils. Un grand merci à Bruno Bureau, professeur à l'université de Rennes I et Jean-Louis Auguste, Ingénieur de recherche à l'université de Limoges, pour avoir accepté d'être rapporteurs. Je remercie aussi chaleureusement Thibaut Sylvestre et Thierry Cardinal d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

J'adresse plus particulièrement mes remerciements à Philippe Adam et la DGA pour avoir financé et soutenu mon projet de thèse, et m'avoir ainsi donné l'opportunité de m'engager dans le monde de la recherche scientifique.

J'adresse aussi mes sincères remerciements au professeur Guy Millot, pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche (SLCO) au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne.

Je tiens ensuite à remercier mon équipe de travail, en commençant par les doctorants : Oussama Mouawad, travailleur acharné à qui je souhaite d'obtenir tout ce qu'il mérite, et Jérémy Picot-Clément, le gentleman, expert en manips-karaoké. Qu'auraient été ces trois années de doctorat sans le soutien de mes encadrants. J'adresse d'énormes remerciements à Frédéric Désévéday (et Marion), Grégory Gadret (et Sandra) et Jean-Charles Jules (et Zabeth) qui m'ont beaucoup transmis. Une équipe sans prétention, simple, comme un cocon pour moi, rempli d'un mélange d'humour, de sarcasmes, de savoir et de partage. J'aurai beaucoup de mal à oublier tous ces moments passés à côté de la tour, les mains dans la boîte ou encore autour du barbeuc (record à battre). Je remercie de nouveau Frédéric Smektala qui, au-delà de son rôle de directeur, s'est montré accessible, et avec qui les discussions sont toujours constructives et enrichissantes. Je tiens aussi à remercier Bertrand Kibler pour son aide précieuse, mais surtout pour sa patience et sa pédagogie.

Je remercie tous ceux qui ont pu m'aider de près ou de loin dans mon travail de thèse, pour mes expériences ou simplement pour philosopher. Je pense à Olivier Musset, Sophie Salün, Olivier Bidault, Christophe Aquilina, Sylvain Danto, Marie-Laure Léonard, Jean-Marc Dachicourt, Pierre Matthey et sûrement beaucoup d'autres que j'oublie.

Je souhaite aussi remercier tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire, avec qui j'ai passé de bons moments, autour d'un poster ou d'une galette. Je pense à Benoit, Camille, Karim, SelFoued, Pédro Marin, Paupau et beaucoup d'autres sûrement oubliés. Plus particulièrement, je tiens à remercier *mes complices, mes compères mes comparses*, **Ugo Andral** et **Clément Roux**, sur qui j'ai toujours pu compter au sein ou en dehors du labo, et avec qui je garde des souvenirs plus que mémorables.

Enfin, je souhaite remercier ma grande et généreuse famille. Je remercie infiniment mes parents, Nadine et Georges, qui ont toujours été là pour moi et dont les conseils me sont très précieux. Merci à mes deux frères, Benoit et Vincent, même éparpillés nous restons très proches (merci Gaben). Un grand merci à mes oncles et tantes, cousins et cousines, ces guitaristes, chanteurs, danseurs ou simplement fêtards. J'embrasse aussi très fort ma grand-mère. Un clin d'œil à mes beaux-parents et surtout Christine, qui a donné une saveur exquise à mon pot de thèse. Et bien sûr un immense merci va à ma Manon, qui m'a supporté même avec la distance, et qui a plus que contribué à ma réussite.

Encore merci à tous.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : MATERIAUX VITREUX POUR LES FIBRES OPTIQUES

1. LES MATERIAUX VITREUX	9
1.1. Définition.....	9
1.1.1. <i>Le réseau vitreux</i>	9
1.1.2. <i>Transition vitreuse</i>	10
1.2. Notion de polarisation	12
1.2.1. <i>Indice de réfraction linéaire</i>	12
1.2.2. <i>Réflexion et réfraction</i>	13
1.2.3. <i>Dispersion chromatique</i>	14
1.3. Transparence des verres	15
1.3.1. <i>Band Gap</i>	15
1.3.2. <i>Absorption Multiphonon</i>	16
1.3.3. <i>Absorption par des impuretés</i>	16
1.3.4. <i>Diffusion élastique</i>	17
1.3.5. <i>Coefficient d'absorption</i>	18
2. LES FIBRES OPTIQUES.....	19
2.1. Les fibres optiques conventionnelles.....	19
2.1.1. <i>Principe de propagation</i>	19
2.1.2. <i>Les différents types de fibres optiques</i>	20
2.1.3. <i>Fréquence normalisée</i>	21
2.1.4. <i>Dispersion du guide</i>	21
2.1.5. <i>Atténuation totale</i>	22
2.2. Fibres optiques spéciales	24
2.2.1. <i>Profils à saut d'indice spéciaux</i>	24
2.2.2. <i>Fibres microstructurées à cœur de fort indice</i>	25
2.2.3. <i>Les FOMs effilées</i>	27
3. EFFETS NON LINEAIRES ET GENERATION DE SUPERCONTINUUM	28
3.1. Effet Kerr optique.....	29
3.1.1. <i>Auto-modulation de phase</i>	29
3.1.2. <i>Intermodulation de phase</i>	30
3.1.3. <i>Mélange à quatre ondes</i>	30
3.2. Diffusion Raman	31
3.3. Dynamique de formation du Supercontinuum.....	31
3.4. Modélisation de la SCG	33
BIBLIOGRAPHIE	35

CHAPITRE II : LES VERRES DE TELLURITE POUR LA GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FIBRES OPTIQUES

1. INTRODUCTION	41
2. MATERIAUX VITREUX POUR FIBRES INFRAROUGES	42
3. LES VERRES DE TELLURITE : ETAT DE L'ART	44
3.1. Paramètres thermiques	45
3.2. Dispersion, indices linéaires et non linéaires.....	45
3.3. Fenêtre de transparence	46
3.3.1. Limite de transmission UV/visible	46
3.3.2. Limite aux hautes longueurs d'ondes.....	47
3.3.3. Absorptions par des impuretés.....	48
4. PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE.....	50
4.1. Origine des impuretés OH.....	51
4.1. Pré-séchage des précurseurs	52
4.2. Procédés en atmosphère réactive.....	52
4.3. Emploi d'agents déshydratants	54
4.4. Bilan	55
5. GENERATION DE SC DANS LES FIBRES TELLURITE	55
6. CONCLUSION	58
BIBLIOGRAPHIE	59

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE

1. INTRODUCTION	69
2. SYNTHÈSE, ETIRAGE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES VERRES	69
2.1. Synthèse en boîte à gants.....	69
2.2. Etirage des fibres	72
2.3. Techniques de caractérisation.....	74
2.3.1. Mesures de DSC.....	74
2.3.2. Dilatométrie.....	75
2.3.3. Transmission du matériau massif.....	76
2.3.4. Pertes optiques sur fibre mono-indice	76
2.3.5. Mesure d'indice.....	77
3. PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE	77
3.1. Contexte.....	77
3.2. Amélioration du dispositif de synthèse	79

3.3.	Purification des verres TZN	82
3.3.1.	<i>Tétrachlorure de tellure</i>	82
3.3.2.	<i>Chlorure de sodium</i>	83
3.3.3.	<i>Fluorure de zinc</i>	84
3.4.	Compositions sans sodium	86
3.4.1.	<i>Verre de composition TZPbF</i>	86
3.4.2.	<i>Verre de composition TWNbF</i>	87
3.4.3.	<i>Verres de composition TBZF</i>	88
4.	FLUORATION DES PRECURSEURS	89
4.1.	Présentation du dispositif	89
4.2.	Résultats et discussion	90
4.2.1.	<i>Résultats préliminaires</i>	90
4.2.2.	<i>Mélanges de poudres fluorées et non fluorées</i>	94
4.2.3.	<i>Perspectives</i>	97
5.	BILAN DE LA PURIFICATION ET CONCLUSION	98
	BIBLIOGRAPHIE	100

CHAPITRE IV : GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FIBRES OPTIQUES A CŒUR SUSPENDU EN TELLURITE

1.	LES FIBRES A CŒUR SUSPENDU	107
1.1.	Introduction	107
1.2.	Fabrication des fibres à cœur suspendu	107
1.3.	Dispersion des fibres à cœur suspendu en tellurite	110
2.	POMPAGE EN REGIME FEMTO-SECONDE	111
2.1.	Dispositif expérimental	112
2.2.	Fibres classiques	114
2.2.1.	<i>Caractéristiques des échantillons</i>	114
2.2.2.	<i>Pompage proche de la ZDW</i>	114
2.2.3.	<i>Pompage au-dessus de la ZDW</i>	115
2.3.	Fibres taperisées	116
2.3.1.	<i>Caractéristiques des échantillons</i>	116
2.3.2.	<i>Pompage à 1730 nm</i>	117
3.	POMPAGE EN REGIME PICOSECONDE	118
3.1.	Dispositif expérimental	118
3.2.	Caractéristiques des échantillons	119
3.3.	Elargissements spectraux	119
3.4.	Application à la détection du méthane	123
3.4.1.	<i>Dispositif expérimental</i>	123
3.4.2.	<i>Mesure d'absorption du CH₄</i>	124

4. VIEILLISSEMENT DES FOMs EN TELLURITE	127
4.1. Dispositif expérimental	129
4.2. Résultats et discussion.....	130
4.2.1. Echantillon en TZN non purifié	131
4.2.2. Echantillons purifiés par ZnF_2	132
4.2.3. Pertes liées à l'effilage des FOMs.....	135
4.3. Influence du vieillissement sur la génération de supercontinuum.....	136
4.3.1. Pompage en régime femtoseconde à 1730 nm	136
4.3.2. Pompage en régime picoseconde à 2070 nm	137
5. CONCLUSION	138
BIBLIOGRAPHIE	140

CHAPITRE V : DEVELOPPEMENT DE FIBRES TOUT-SOLIDE EN TELLURITE POUR LA GENERATION DE SUPERCONTINUUM

1. INTRODUCTION.....	147
2. TECHNIQUES DE FABRICATION DE FIBRES TOUT-SOLIDE	148
2.1. Les différentes techniques de fabrication	148
2.1.1. La technique de « Rotational casting (RC) ».....	148
2.1.2. Les techniques de « Built-in casting (BiC) ».....	149
2.1.3. La technique « Clad-over-core (CoC) »	150
2.1.4. Technique de « core-suction (CS) ».....	150
2.1.5. La technique « Rod-in-tube (RiT) »	151
2.1.6. Avantages et inconvénients des différentes techniques	151
2.2. Premiers tests.....	152
3. FABRICATION DE FIBRES DOUBLE-INDICES PAR BUILT-IN CASTING	153
3.1. Démarche expérimentale	153
3.2. Sélection des matériaux.....	155
3.2.1. Critères de sélection des compositions de verre	155
3.2.2. Compositions de verre retenues.....	155
3.2.3. Mesures d'indice de réfraction.....	157
3.3. Réalisation de fibres doubles-indices par BiC.....	158
3.3.1. Built-in casting des verres de tellurite	158
3.3.2. Couple GPN-TWnb	159
3.3.3. Couple GPN-TW.....	162
3.3.4. Couple GPN-TBZ.....	164
3.3.5. Couple TBZ-TW.....	166
3.3.6. Couple TZN-TZPb.....	167
3.3.7. Couple TNaGZ-TZN	168
3.3.8. Bilan et perspectives	172
4. FIBRES A PETIT CŒUR - PREMIERS RESULTATS DE SCG.....	173
4.1. Fabrication des fibres à petit cœur.....	173

4.2.	Paramètres géométriques des fibres fabriquées par RiT et BiC	174
4.3.	Premiers résultats de SCG dans des fibres tout-solide en tellurite	175
4.3.1.	<i>Dispositif expérimental</i>	176
4.3.2.	<i>Fibres à saut d'indice faible en TZN-TZPb</i>	176
4.3.3.	<i>Fibres à saut d'indice moyen en TNaGZ-TZN</i>	179
4.3.4.	<i>Fibres à saut d'indice fort</i>	181
4.4.	Fibres à saut d'indice moyen en verres TNaGZ-TZNF fabriqués en BAG	182
4.4.1.	<i>Dispersion anormale</i>	183
4.4.2.	<i>Dispersion normale</i>	186
4.4.3.	<i>Dispersion all-normal</i>	187
5.	CONCLUSION	189
	BIBLIOGRAPHIE	190
	CONCLUSION GENERALE	195

INTRODUCTION GENERALE

Depuis les travaux de Russell [1] à la fin des années 90 qui montrent le guidage de la lumière dans une fibre à cristal photonique (PCF) en silice, la thématique de génération de supercontinuum (SCG) suscite beaucoup d'intérêt de la part de la communauté scientifique. Les fibres microstructurées (FOMs) offrent des propriétés de dispersion et de confinement des signaux lumineux adaptées à la génération d'élargissements spectraux. En 2000, Ranka [2] et Wadsworth [3] présentent les premiers supercontinua obtenus dans des PCFs air/silice. Suite à ces travaux, la limite de la fenêtre de transmission des verres à base de SiO_2 est très vite atteinte, et la SCG à partir de systèmes compacts est alors limitée à 2300 nm environ. Beaucoup d'efforts sont alors réalisés pour adapter la fabrication des FOMs à de nouveaux matériaux transmettant plus loin dans l'infrarouge (IR). Les proches et moyens infrarouges sont des domaines de longueurs d'ondes d'intérêt et à fort potentiel applicatif. On y trouve plusieurs bandes de transparence de l'atmosphère terrestre. La spectroscopie dans ces plages de longueurs d'ondes est très intéressante, notamment pour la détection de polluants ou gaz à effet de serre mais aussi de certains explosifs. L'imagerie thermique par caméra infrarouge, ou le développement de contremesures et systèmes lidars est aussi envisageable dans ces régions du spectre électromagnétique. De nombreuses études visant à fabriquer des fibres adaptées à la génération de supercontinuum, à partir de matériaux vitreux alternatifs à la silice sont alors menées à partir du milieu des années 2000 [4]. On trouve par exemple les chalcogénures, les fluorures et des verres d'oxyde autres que les silicates. Parmi ces derniers, il existe des matériaux à base de TeO_2 , les tellurites, que nous avons décidé d'étudier dans ces travaux de thèse. Ils possèdent de forts indices non-linéaires (40 fois supérieurs [5, 6] à ceux de la silice et des fluorures [4]) avec un zéro de dispersion (ZDW) peu éloigné dans l'IR (comparé aux chalcogénures), situé autour de 2.3 μm [4]. Ils transmettent la lumière depuis le visible (350 nm) jusqu'à 6 μm sur bulk (selon la composition) et environ 4-5 μm sur fibre. Associés à des guides d'ondes microstructurés, ils possèdent un fort potentiel pour la SCG à partir de systèmes compacts. A ce jour, la majorité des élargissements spectraux ont été obtenus dans ces verres au moyen de sources de très forte puissance et à fort encombrement de type amplificateurs ou oscillateurs paramétriques optiques (OPA ou OPO). Domatchuk [7] a notamment présenté un SC s'étendant jusqu'à 4.5 μm , proche de la limite de transmission des verres à base de TeO_2 sous forme de fibre. Cependant, ce résultat n'a pas été reproduit par la suite. Dans le cas du pompage à partir de sources lasers compactes, la SCG est généralement limitée à 3000 nm [8]. Seul un laboratoire a présenté récemment la génération d'élargissements spectraux jusqu'à 5 μm dans une configuration à faible encombrement [9]. Très peu de détails sont donnés concernant ces travaux, notamment en termes de composition et purification du verre. Hormis pour deux résultats, la SCG dans les verres de tellurite est donc actuellement limitée à environ 3000 nm. Cela s'explique par les absorptions dont souffrent les matériaux à base de TeO_2 . Elles se produisent principalement à 3.3 et 4.3 μm

et sont attribuées à H_2O . Par conséquent, une grande partie des travaux sur les tellurites présentés dans la littérature est consacrée à leur purification vis-à-vis de l'eau. Beaucoup d'efforts ont été réalisés sur le matériau au cours des dernières années mais ils concernent principalement le bulk. Peu d'études [10, 11] présentent des résultats sur la fibre. Il reste donc encore beaucoup de progrès à réaliser pour le développement de systèmes compacts basés sur la SCG dans les tellurites.

C'est dans ce contexte que se sont déroulés ces travaux de thèse financés par la Délégation Générale de l'Armement (DGA). Nous avons consacré une importante partie de notre activité à la synthèse de matériaux à base de TeO_2 très purs. Pour cela, nous avons notamment adapté la fabrication des verres sous atmosphère contrôlée (en boîte à gants). D'autre part, nous avons pu constater la limitation de la SCG dans des fibres microstructurées. Elles souffrent en effet d'un phénomène de vieillissement que nous avons mis en évidence. Ainsi, en s'appuyant sur des simulations numériques, nous avons cherché à développer des guides d'ondes tout-solides en tellurite, adaptés à la génération d'élargissements spectraux les plus étendus possibles dans l'IR, et dans des configurations à faible encombrement.

Dans le chapitre I, nous introduisons les concepts de base liés à la génération d'effets non-linéaires dans les guides d'ondes en verre. Nous présentons ainsi les matériaux vitreux et leurs propriétés essentielles. D'autre part, nous décrivons les bases de l'optique linéaire qui régit ces phénomènes dans les fibres optiques. Nous évoquons aussi les principaux mécanismes physiques sous-jacents à la génération des supercontinua.

Le chapitre II est dédié aux verres à base d'oxyde de tellure de façon plus précise. Nous faisons l'état de l'art concernant la fabrication et surtout la purification des matériaux vitreux en tellurite. Nous répertorions d'autre part, tous les élargissements spectraux obtenus dans des guides d'ondes en TeO_2 . Cela nous permet de décrire dans le détail, le contexte dans lequel se sont déroulés nos travaux de thèse, mais aussi de situer les résultats que nous avons obtenus par rapport à notre communauté scientifique.

Nous présentons ensuite dans le chapitre III, tous les efforts que nous avons effectués pour purifier les matériaux à base de TeO_2 . Nous avons notamment adapté notre dispositif de fabrication des verres de tellurite à une boîte à gants, pour que leur synthèse se déroule en atmosphère sèche. Cette évolution technique, couplée à l'ajout aux compositions de verre d'agents chimiques captant les impuretés OH, nous a permis d'atteindre des niveaux records concernant les absorptions liées à l'eau. Par ailleurs, nous décrivons dans la dernière partie de ce chapitre, une nouvelle technique de purification des verres de tellurite, basée sur la fluoration des précurseurs. Nous présentons alors les premiers résultats obtenus grâce à cette méthode développée en collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Dans le chapitre IV, nous présentons les SC obtenus dans des fibres microstructurées à cœur suspendu fabriquées à partir des matériaux décrits dans le chapitre III. En collaboration avec le Toyota Technological Institute (TTI, Nagoya, Japon), d'importants élargissements spectraux ont

notamment été obtenus en pompant nos fibres uniformes ou effilées en régime femto-seconde, au moyen d'un OPO. Nous avons par ailleurs mis au point en interne, une source compacte large bande émettant entre 2000 et 2800 nm, basée sur la SCG dans nos fibres microstructurées à base de TeO_2 . Nous présentons alors dans ce chapitre, des mesures de détection de CH_4 , effectuées au moyen de cette source à faible encombrement. Quelque soit le type de pompage, on s'aperçoit dans ce chapitre, qu'il nous est impossible d'obtenir des élargissements spectraux au-delà de 3300 nm, ce qui va à l'encontre des résultats de simulations numériques. On met en évidence à la fin de cette partie du manuscrit, un phénomène de vieillissement des FOMs en tellurite qui compromet grandement la SCG au-delà de 3000 nm dans ces fibres.

Enfin dans le chapitre V, nous décrivons la démarche que nous avons suivie pour développer des fibres à saut d'indice en tellurite adaptées à la SCG. Ces guides d'ondes tout-solides, permettent de pallier le phénomène de vieillissement, mais leur fabrication est soumise à de nouvelles problématiques. La compatibilité thermique (températures de transition vitreuse proche) et optique (en termes d'indices) entre les matériaux impliqués dans ces profils pleins est nécessaire pour respectivement le cofibrage et le guidage de la lumière. Nous décrivons dans ce chapitre la recherche de compositions de verre répondant aux exigences des fibres à saut d'indice. On présente par ailleurs la technique de fabrication des préformes multi-matériaux, basée sur la combinaison du built-in casting et de la méthode rod-in-tube. Enfin, nous montrons les premiers élargissements spectraux que nous avons obtenus dans ces nouveaux guides d'ondes à saut d'indice.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Knight, T. Birks, P. S. J. Russell, and D. Atkin, “All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding,” *Optics letters*, vol. 21, no. 19, pp. 1547–1549, 1996.
- [2] J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stentz, “Visible continuum generation in air–silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm,” *Optics letters*, vol. 25, no. 1, pp. 25–27, 2000.
- [3] W. J. Wadsworth, J. C. Knight, A. Ortigosa-Blanch, J. Arriaga, E. Silvestre, and P. S. J. Russell, “Soliton effects in photonic crystal fibres at 850nm,” *Electronics Letters*, vol. 36, no. 1, p. 1, 2000.
- [4] J. H. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla *et al.*, “Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers,” *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 13, no. 3, pp. 738–749, 2007.
- [5] E. Vogel, M. Weber, and D. Krol, “Nonlinear optical phenomena in glass,” *Physics and chemistry of glasses*, vol. 32, no. 6, pp. 231–254, 1991.
- [6] S. Fujino and K. Morinaga, “Material dispersion and its compositional parameter of oxide glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 222, pp. 316–320, 1997.
- [7] P. Domachuk, N. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. Cordeiro, J. C. Knight, and F. Omenetto, “Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs,” *Optics Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7161–7168, 2008.
- [8] D. Deng, W. Gao, M. Liao, Z. Duan, T. Cheng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Supercontinuum generation from a multiple-ring-holes tellurite microstructured optical fiber pumped by a 2 μm mode-locked picosecond fiber laser,” *Applied optics*, vol. 52, no. 16, pp. 3818–3823, 2013.
- [9] D. L. Rhonehouse, J. Zong, D. Nguyen, R. Thapa, K. Wiersma, C. Smith, and A. Chavez-Pirson, “Low loss, wide transparency, robust tellurite glass fibers for mid-IR (2-5 μm) applications,” in *SPIE Security+ Defence*. International Society for Optics and Photonics, 2013, pp. 88980D–88980D.
- [10] I. Savelii, F. Desevedavy, J.-C. Jules, G. Gadret, J. Fatome, B. Kibler, H. Kawashima, Y. Ohishi, and F. Smektala, “Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation,” *Optical Materials*, vol. 35, no. 8, pp. 1595–1599, 2013.
- [11] X. Feng, J. Shi, M. Segura, N. M. White, P. Kannan, W. H. Loh, L. Calvez, X. Zhang, and L. Brilland, “Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2-5 μm mid-infrared nonlinear applications,” *Optics express*, vol. 21, no. 16, pp. 18949–18954, 2013.

CHAPITRE I :

MATERIAUX VITREUX POUR LES FIBRES OPTIQUES

SOMMAIRE

1. LES MATERIAUX VITREUX	9
1.1. Définition.....	9
1.1.1. <i>Le réseau vitreux</i>	9
1.1.2. <i>Transition vitreuse</i>	10
1.2. Notion de polarisation	12
1.2.1. <i>Indice de réfraction linéaire</i>	12
1.2.2. <i>Réflexion et réfraction</i>	13
1.2.3. <i>Dispersion chromatique</i>	14
1.3. Transparence des verres	15
1.3.1. <i>Band Gap</i>	15
1.3.2. <i>Absorption Multiphonon</i>	16
1.3.3. <i>Absorption par des impuretés</i>	16
1.3.4. <i>Diffusion élastique</i>	17
1.3.5. <i>Coefficient d'absorption</i>	18
2. LES FIBRES OPTIQUES.....	19
2.1. Les fibres optiques conventionnelles.....	19
2.1.1. <i>Principe de propagation</i>	19
2.1.2. <i>Les différents types de fibres optiques</i>	20
2.1.3. <i>Fréquence normalisée</i>	21
2.1.4. <i>Dispersion du guide</i>	21
2.1.5. <i>Atténuation totale</i>	22
2.2. Fibres optiques spéciales	24
2.2.1. <i>Profils à saut d'indice spéciaux</i>	24
2.2.2. <i>Fibres microstructurées à cœur de fort indice</i>	25
2.2.3. <i>Les FOMs effilées</i>	27
3. EFFETS NON LINEAIRES ET GENERATION DE SUPERCONTINUUM	28
3.1. Effet Kerr optique.....	29
3.1.1. <i>Auto-modulation de phase</i>	29
3.1.2. <i>Intermodulation de phase</i>	30
3.1.3. <i>Mélange à quatre ondes</i>	30
3.2. Diffusion Raman	31
3.3. Dynamique de formation du Supercontinuum.....	31
3.4. Modélisation de la SCG	33
BIBLIOGRAPHIE	35

MATERIAUX VITREUX POUR LES FIBRES OPTIQUES

1. LES MATERIAUX VITREUX

1.1. Définition

On décrit le plus souvent le verre comme un solide amorphe, caractérisé par une grande isotropie. Carter [1] le qualifie de « *liquide qui a perdu sa capacité à couler* ». On l'oppose au cristal car, contrairement à ce dernier, il ne possède pas d'ordre atomique à longue distance et est thermodynamiquement moins stable. Il présente aussi le phénomène de transition vitreuse qui marque son passage de l'état solide à l'état liquide par son ramollissement progressif sur un certain intervalle de températures.

Si les conditions sont respectées, il existe un grand nombre de matériaux à partir desquels on peut former une matrice vitreuse, comme les métaux, certains composés organiques ou encore les minéraux. Dans le domaine de l'optique, on peut classer les verres par familles dont les plus représentées sont les suivantes. D'abord les silicates, qui sont des matériaux à base de SiO_2 qui initialement étaient utilisés pour leur propriété de transmission dans le visible. Ils constituent maintenant les verres les plus répandus et on les retrouve dans de nombreux domaines (art, bâtiment, télécommunications). On trouve ensuite les chalcogénures, qui sont formés à partir d'éléments chalcogènes faisant partie de la seizième colonne du tableau périodique (principalement le Soufre, le Sélénium et le Tellure). Ils sont généralement associés à l'Arsenic, l'Antimoine, le Germanium et le Galium. Une autre famille est celle des fluorures qui comme son nom l'indique, regroupe les verres à base d'éléments fluorés tels que ZrF_4 , AlF_3 ou encore InF_3 . L'exemple le plus connu est le ZBLAN, composé de ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 et NaF . Enfin, on trouve la famille des verres d'oxydes (qui englobe les silicates). Hormis SiO_2 , d'autres oxydes, moins largement employés, peuvent former une matrice vitreuse comme le GeO_2 (germanate), le TeO_2 (tellurite), P_2O_5 (phosphate) etc. Tous ces verres possèdent des propriétés thermomécaniques et optiques différentes que nous abordons par la suite.

1.1.1. Le réseau vitreux

Un solide cristallin et son équivalent chimique vitreux ne possèdent pas strictement les mêmes propriétés physiques. Ceci peut s'expliquer par les différences de structure cristallographiques entre ces matériaux, bien que les liaisons chimiques qui les composent soient identiques. La Figure I.1 représente la structure du cristal (a) et de son équivalent vitreux (b) en deux dimensions (reproduit de [2]). Dans le cas du cristal, il existe un motif élémentaire, composé d'un nombre fixe d'atomes arrangés de manière invariante, se répétant périodiquement dans l'espace. Les propriétés du solide cristallin découlent alors du motif et d'éléments de symétrie

introduits par la périodicité. Ce n'est pas le cas dans les verres. Selon Zachariasen [2], dans une matrice vitreuse, aucun atome n'est structuralement équivalent. Aussi, si l'on applique la terminologie cristalline aux verres, une cellule élémentaire peut être alors considérée comme infiniment grande et composée d'un nombre infini d'atomes. De cette considération découle ainsi le caractère isotrope des matériaux vitreux. Ce désordre dans la structure du réseau offre aux verres de grandes libertés, notamment en termes de stœchiométrie. Ainsi, en faisant varier de manière continue la proportion d'un constituant du verre, on peut obtenir un continuum de compositions vitrifiables, dont les propriétés physiques varieront aussi. On classe généralement les composants d'un verre en trois catégories :

Les **formateurs**, qui comme leur nom l'indique, forment le réseau vitreux. Ils sont présents en majorité dans le matériau et ce sont principalement eux qui déterminent les propriétés physiques du verre. Dans le cas des verres d'oxydes, Zachariasen [2] définit les règles pour qu'un oxyde puisse former une matrice vitreuse. D'abord, le nombre d'oxygènes entourant le cation doit être faible. Ensuite, chaque oxygène doit être lié à deux cations maximum. Aussi, les polyèdres (formés par les atomes) peuvent partager seulement des sommets et pas des arêtes ou faces. Enfin, au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Il existe ensuite les **modificateurs**, qui sont présents en plus faible proportion dans la matrice. On les retrouve généralement sous forme d'ions qui, en provoquant la rupture de certaines liaisons (Figure I.1c), perturbent légèrement le réseau, mais suffisamment pour en modifier les propriétés.

Enfin, on trouve les **intermédiaires**. Ce sont des éléments qui peuvent, en fonction de la composition, jouer le rôle de formateur, mais seulement en présence de certains modificateurs. On parle de formateurs conditionnels.

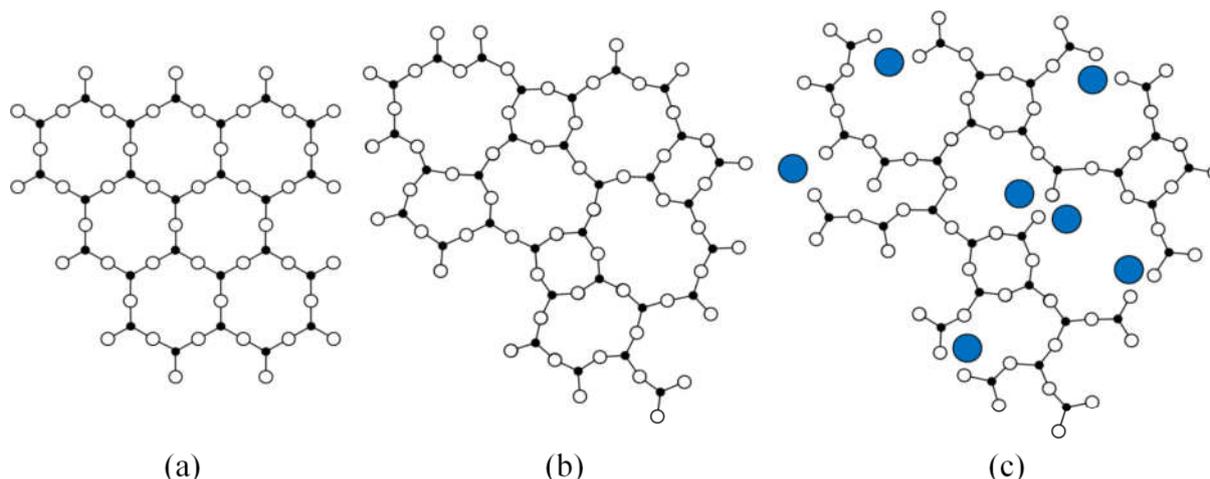


Figure I.1 : Représentation en deux dimensions d'une structure cristalline (a), d'un réseau vitreux simple (b) et d'un réseau vitreux avec modificateurs (c).

1.1.2. Transition vitreuse

En général, la synthèse d'un verre consiste à porter les différents précurseurs qui le constituent à suffisamment haute température pour former un bain liquide homogène, qui est

ensuite refroidi rapidement (trempe) pour former un solide. On définit la transition vitreuse comme l'intervalle de températures sur lequel le matériau passe de l'état liquide visqueux à l'état solide vitreux. Au cours du refroidissement, la phase liquide voit son volume ou son enthalpie varier (Figure I.2). Tout d'abord, lors de la diminution de température, le bain se contracte alors que sa viscosité augmente. Il atteint ensuite sa température de cristallisation (T_x) à partir de laquelle deux phénomènes peuvent avoir lieu : soit le liquide cristallise, soit il passe à l'état de liquide surfondu. Dans le premier cas, on observe une solidification à température constante, qui entraîne une discontinuité dans l'évolution du volume en fonction de la température. La variation est ensuite plus lente (courbe rouge Figure I.2). Dans le second cas, le bain se contracte à la même vitesse qu'aux températures supérieures à T_x jusqu'à une température dite « de transition vitreuse » (T_g). On observe à T_g un changement de pente dans la courbe décrivant la variation du volume en fonction de la température (Courbes bleues Figure I.2). Par convention, on définit de façon plus précise la T_g comme la température à laquelle la viscosité du matériau atteint 10^{13} poises. Il est à noter que la vitrification se fait au détriment de la cristallisation, c'est-à-dire la nucléation et croissance de cristaux. Ces deux phénomènes sont évités lorsque la solidification est suffisamment rapide. La formation d'un verre est alors possible si la vitesse de refroidissement est assez élevée. On peut ainsi former des verres physiquement différents (densité, valeur de la T_g , etc.) bien qu'ils soient de même composition, en jouant sur la trempe. La Figure I.2 (courbes bleues) décrit la formation de deux matériaux vitreux (*Verre* et *Verre'*) pour différentes vitesses de refroidissement.

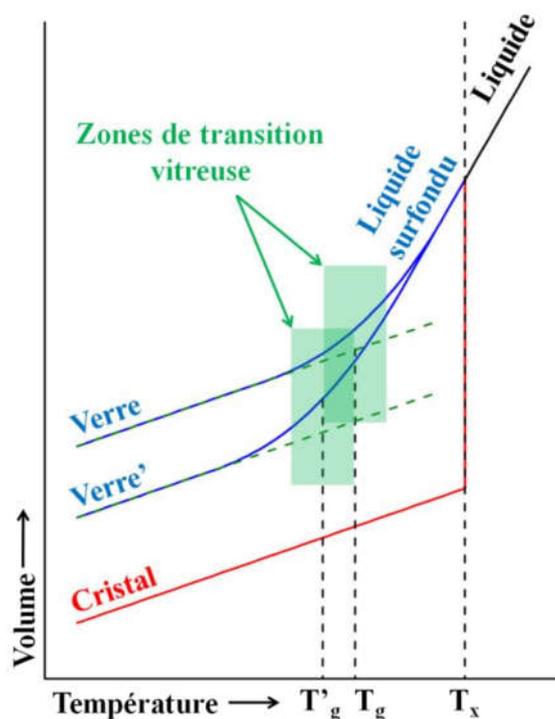


Figure I.2 : Diagramme d'évolution du volume en fonction de la température.

L'écart entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation caractérise la stabilité thermique du matériau. Plus l'écart est significatif, et plus le matériau est stable. Ce paramètre est très important pour éviter l'apparition de défauts de type microcristaux au cours du procédé d'étirage des fibres optiques.

1.2. Notion de polarisation

La transmission de la lumière dans un milieu est un phénomène complexe, qui dépend des interactions entre l'onde lumineuse et le matériau. Les verres sont des matériaux diélectriques, c'est-à-dire qu'ils ne possèdent pas de porteurs de charges libres, ils sont isolants. Les charges sont engagées dans des liaisons chimiques et ne peuvent pas se déplacer à l'échelle macroscopique. En optique, on modélise la transmission de la lumière comme la propagation d'un champ électromagnétique. Dans les milieux diélectriques, les charges sont déplacées autour de leur position d'équilibre sous l'effet de la composante électrique du champ. Il y a alors création de dipôles qui rayonnent à la même fréquence que l'onde incidente (optique linéaire). Dans les verres, il existe deux types de dipôles : les dipôles électroniques (couple ion/nuage électronique) et les dipôles atomiques (associations cations-anions) [3]. L'aptitude d'un matériau à générer ces dipôles est appelée polarisabilité. Elle est caractérisée par la susceptibilité électrique χ du matériau, qui intervient dans la relation entre les champs électriques (\vec{E}) et de polarisation (\vec{P}) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad I.1.$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide. Pour des champs de fortes intensités, les dipôles peuvent rayonner à des fréquences différentes de celle de l'onde incidente. Dans ce cas, on se trouve dans le domaine de l'optique non linéaire. On caractérise la non linéarité d'un verre par son indice non linéaire n_2 exprimé en m^2/W .

1.2.1. Indice de réfraction linéaire

On définit alors l'indice de réfraction n d'un milieu, comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide c et la vitesse de la lumière dans ce matériau v :

$$n = \frac{c}{v} \quad I.2.$$

L'indice dépend directement de la densité de dipôles et de leur polarisabilité. Sa valeur est donc fortement influencée par la composition du matériau. Dans la silice, il est possible de modifier l'indice par l'addition d'oxydes modificateurs (Figure I.3) car ils apportent des atomes d'oxygène non pontant et donc plus polarisables que ceux liés au Silicium. Par ailleurs, l'indice de réfraction dépend des absorptions du matériau. On l'écrit alors comme un nombre complexe :

$$\bar{n} = n + ik \quad \text{avec} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad I.3.$$

λ est la longueur d'onde et α représente l'absorption du matériau. Il faut noter que l'indice varie en fonction de la longueur d'onde.

Il est possible d'approximer cette variation grâce aux équations semi-empirique de Sellmeier [4] :

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i^2} \quad I.4.$$

Où B_i représente l'amplitude de la résonance et C_i la longueur d'onde à laquelle elle se produit. Ces résonances correspondent à l'excitation des dipôles électroniques ou atomiques de la matrice. Elles peuvent aussi correspondre à la vibration d'impuretés présentes dans le milieu. En dehors des bandes d'absorption, l'indice décroît avec la longueur d'onde (dispersion normale).

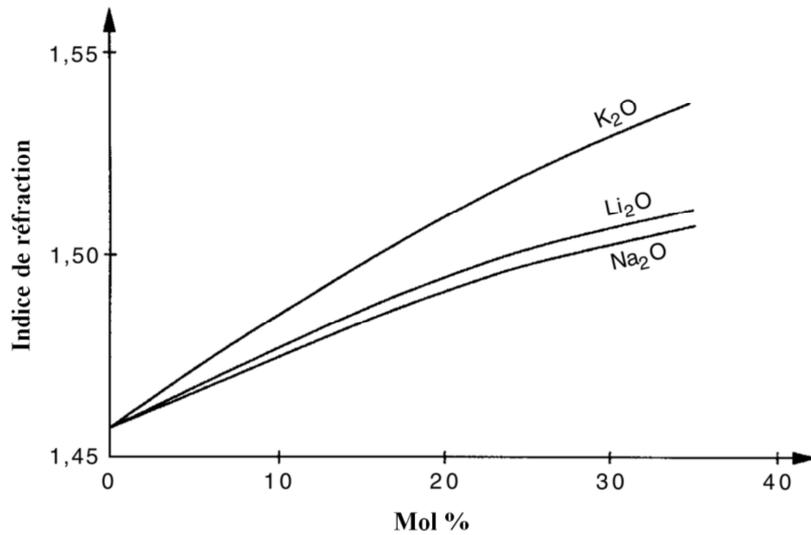


Figure I.3 : Variation de l'indice du verre de silice en fonction de la teneur en oxyde modificateur [5].

1.2.2. Réflexion et réfraction

Au passage d'un dioptré, la lumière subit les processus de réflexion et de réfraction. Le premier phénomène est caractérisé par la création d'une onde réfléchie, se propageant de façon symétrique dans le milieu d'incidence (Figure I.4). Les conditions de réflexion dépendent des indices des différents milieux, de l'angle d'incidence et de la polarisation de l'onde. Si l'on considère le passage d'un milieu 1 à un milieu 2 d'indices respectivement n_1 et n_2 , en incidence normale, les relations de continuités du champ permettent de calculer le coefficient de réflexion en intensité ou *coefficient de Fresnel* :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad I.5.$$

Si l'on se place dans le cas d'un dioptré air-verre, plus l'indice du verre sera élevé, plus l'intensité lumineuse réfléchie sera importante. Cela explique que le niveau de transmission maximale d'une pastille de verre à fort indice est moins important que dans le cas d'un échantillon de plus faible indice. A 1.55µm pour la Silice ($n = 1.44$) 4% de l'intensité

incidente sera réfléchi, contre 11% pour les tellurites ($n_{Te} = 2.1$) et 18% pour As_2S_3 ($n_{As} = 2.5$). Le phénomène de réfraction se traduit mathématiquement par la relation de *Snell-Descartes* qui prend la forme suivante :

$$n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2 \quad I.6.$$

Où i_1 et i_2 sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction, donnés par rapport à la normale au dioptre entre les milieux 1 et 2 (Figure I.4). L'indice étant dépendant de la longueur d'onde, la réfraction l'est aussi. Ainsi, les différentes composantes spectrales d'un faisceau lumineux polychromatique ne seront pas réfractées de la même manière. Cela donne lieu à l'aberration dite « chromatique ».

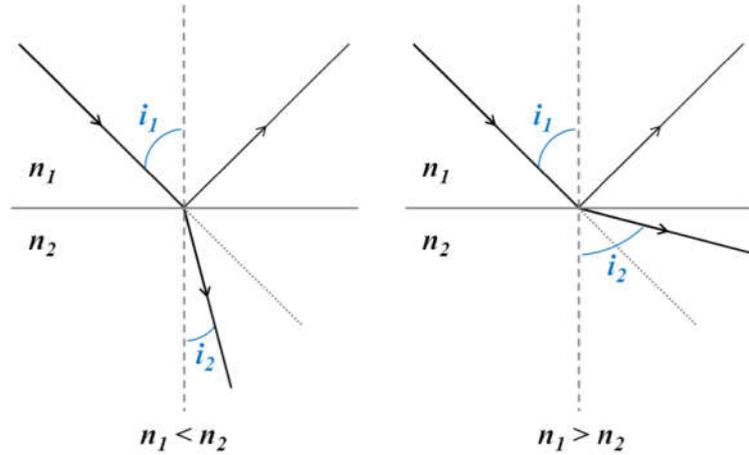


Figure I.4 : Réflexion et réfraction de la lumière à la surface d'un dioptre

Dans le cas où $n_1 > n_2$, le rayon réfracté s'éloigne de la normale. Il existe alors un angle critique i_c au-delà duquel le rayon incident ne sera pas transmis. On parle alors de réflexion totale. L'application des lois de Snell-Descartes conduit à :

$$i_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad I.7.$$

Ce phénomène est à la base de la propagation de la lumière dans les fibres comme décrit dans le paragraphe I.2.1.

1.2.3. Dispersion chromatique

Le phénomène de dispersion est directement lié à la dépendance de l'indice à la longueur d'onde. On exprime la dispersion du matériau à partir de l'indice linéaire approché par les équations de Sellmeier comme :

$$D_m = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad I.8.$$

Si l'on considère une impulsion polychromatique, ou un paquet d'ondes, se propageant dans un milieu dispersif (tout matériau sauf le vide), ses différentes composantes spectrales se déplacent à des vitesses différentes. On observe alors un étalement temporel de l'impulsion au cours de la propagation. C'est le phénomène de **dispersion chromatique**. Il existe plusieurs régimes de dispersion. Pour $D_m < 0$ on parle de dispersion normale, les hautes longueurs d'ondes se déplacent alors plus vite que les plus courtes. Lorsque $D_m > 0$ c'est l'inverse, on parle alors de régime anormal. En général la dispersion est une fonction continue sur la fenêtre de transparence des verres. Pour une certaine longueur d'onde elle prendra une valeur nulle, caractéristique de chaque matériau. On parle alors de longueur d'onde de dispersion nulle, ou zéro de dispersion (noté **ZDW**).

1.3. Transparence des verres

Les verres sont largement exploités pour leurs propriétés de transmission optique, qui dépendent des interactions entre l'onde lumineuse et le matériau. Plusieurs phénomènes physiques entrent en jeu comme la diffusion, les interactions photon/phonon et photon/électron, etc.

1.3.1. Band Gap

La limite de transmission d'un verre aux courtes longueurs d'ondes dépend de l'interaction entre les photons et les électrons. Pour décrire ce phénomène dans les matériaux diélectriques, on extrapole la théorie des bandes des matériaux cristallins, bien que le désordre vitreux ne s'y adapte pas. Dans un verre, les électrons présents sont engagés dans des liaisons chimiques et, sauf cas d'impuretés métalliques, on considère qu'ils se situent dans la bande de valence. Cependant, si une énergie suffisante leur est apportée, ils peuvent accéder à des états d'énergie de la bande de conduction. Dans le cas des verres, qui sont des isolants, les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande d'énergie correspondant à des états électroniques non autorisés (bande interdite) comme schématisé simplement sur la Figure I.5. On définit l'énergie minimum à fournir aux électrons pour passer de la bande valence à la bande de conduction comme l'énergie du gap (E_{gap}).

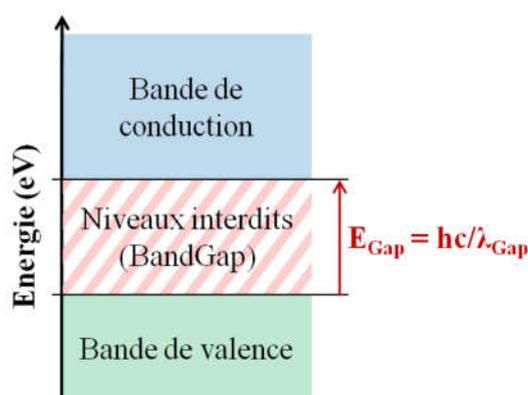


Figure I.5 : Schéma simplifié des bandes valence et de conduction, pour illustrer le band gap dans les verres.

Aux hautes fréquences ν , les photons possèdent une énergie suffisamment importante ($E_{ph} = h\nu$ avec $\nu = c/\lambda$) pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction : le rayonnement est alors absorbé. Cette énergie détermine donc la limite de transmission des verres aux courtes longueurs d'ondes comme :

$$\lambda_{Gap} = \frac{hc}{E_{Gap}} \quad I.9.$$

Avec h la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. D'un point de vue de la polarisation, l'énergie du gap correspond à la fréquence de résonance des dipôles électroniques du matériau. Ces absorptions électroniques sont par ailleurs représentées par les coefficients C_i dans l'équation de Sellmeier (équation I.4). L'énergie de Gap est caractéristique des constituants de la matrice vitreuse. Par exemple, certains chalcogénures ne sont pas transparents dans le visible car ils possèdent des énergies de Gap faibles, qui décalent leur limite de transmission vers les plus hautes longueurs d'ondes (λ_{Gap} est inversement proportionnelle à E_{Gap}). La silice quant à elle transmet la lumière jusqu'à 190 nm dans l'UV.

1.3.2. Absorption Multiphonon

Dans les verres, l'absorption de la lumière dans l'infrarouge (IR) est due à l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques du verre (élongation, déformation, etc.), on parle d'absorption multiphonon. On fait souvent l'analogie entre la liaison chimique reliant deux atomes de masse m_x et l'oscillateur harmonique dont la fréquence de résonance peut s'exprimer en fonction des paramètres suivants : la constante de force de liaison k , la masse réduite μ des différents atomes de masses m_x :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \sum_{x \geq 1} \frac{1}{m_x} \quad I.10.$$

D'après cette formule, on peut envisager d'abaisser la fréquence de vibration des groupes moléculaires et donc repousser la limite de transmission d'un verre dans l'infrarouge de deux manières. Soit on augmente la masse réduite des différents atomes en choisissant des éléments plus lourds (As, Se, Te, etc) comme pour les chalcogénures. Soit on diminue la force de liaison en privilégiant des liaisons ioniques plus faibles (exemple des fluorures). Dans le cas des verres d'oxydes, la nature de la liaison principale (liaison oxygène iono-covalente) ne change que très peu, et la limite multiphonon dépend en général de deux paramètres : la masse molaire de l'élément oxydé (formateur, modificateur ou intermédiaire) et la force de la liaison cation-oxygène [6].

1.3.3. Absorption par des impuretés

La fenêtre de transmission des matériaux vitreux est limitée par le band gap aux courtes longueurs d'ondes et par l'absorption multiphonon aux plus grandes. Ces phénomènes sont intrinsèques aux verres et dépendent de sa composition. Cependant, d'autres absorptions, dites extrinsèques, peuvent avoir lieu dans la bande de transparence du verre. Elles sont dues à des

impuretés incorporées dans le verre lors de sa fabrication. On trouve premièrement les métaux de transitions (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , V^{4+} , etc.) qui absorbent entre 600nm et 1600nm, et proviennent principalement des précurseurs. Pour la fabrication des verres de silice leur concentration peut être réduite à de très faibles valeurs. On peut aussi trouver certaines molécules atmosphériques comme le CO_2 , dont les principales bandes d'absorptions sont centrées à 2.0, 2.7, 4.3 et 15 μm [7]. Il est cependant assez simple de s'en débarrasser. L'impureté la plus contraignante pour les verres utilisés dans l'infrarouge est en fait l'eau. H_2O absorbe à 0.94, 1.1, 1.38, 1.87 et 2.7 μm , entre 5 et 7 μm et au delà de 13 μm . Les groupements hydroxyles réagissent parfois avec la matrice vitreuse. Par exemple dans les verres d' As_2S_3 on peut observer les absorptions des groupes As-OH et As-SH [8]. Dans la silice, les procédés de fabrication permettent d'éliminer presque complètement l'eau, en atteignant des concentrations en dessous du ppm [9].

1.3.4. Diffusion élastique

La diffusion est un phénomène qui doit être pris en compte lors de la propagation d'une onde lumineuse dans un matériau vitreux. Elle peut être de deux sortes. Soit l'onde cède de l'énergie au matériau, c'est la diffusion inélastique, soit elle n'en cède pas, c'est la diffusion élastique. C'est ce dernier cas que nous abordons dans cette partie, il se décline en trois types :

La **diffusion Rayleigh** : elle est issue de l'interaction entre les photons et les électrons. Le champ électrique de l'onde lumineuse déforme le nuage électronique de l'atome, créant un dipôle. En oscillant, ce dipôle va rayonner de façon isotrope, c'est la diffusion Rayleigh. L'intensité diffusée est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde ($I_{diff} \propto 1/\lambda^4$). Le phénomène est plus important aux courtes longueurs d'ondes et dépend de la composition du verre et notamment des propriétés du cortège électronique de ses constituants. Pour les fibres optiques, les pertes engendrées par la diffusion Rayleigh ne peuvent donc pas être réduites à cause de son origine intrinsèque au matériau.

La **diffusion de Mie** : elle intervient lorsque l'onde lumineuse interagit avec des particules de taille comparable ou supérieure à sa longueur d'onde. Les centres diffusants sont généralement d'origine extrinsèque au matériau et sont notamment issus de sa fabrication. On observe alors des fluctuations d'indice dues aux inhomogénéités du matériau (exemple de l'effet sirop), à la présence d'impuretés, de bulles, ou de défauts. Lors du processus de fibrage, la stabilité thermique du verre est déterminante pour éviter la formation dans le verre de cristaux participant fortement à la diffusion de Mie. Comme pour la diffusion Rayleigh, ce type de diffusion est plus important aux courtes longueurs d'ondes car l'intensité diffusée est inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde ($I_{diff} \propto 1/\lambda^2$).

Enfin, il existe un phénomène de **diffusion indépendant de la longueur** d'onde. Selon Sanghera [10], à partir d'une certaine taille, les défauts de type bulle, microcristaux et impuretés (Particules de carbone, silice, Allumine, etc.) entraînent une diffusion indépendante de la longueur d'onde dans les verres d' As_2S_3 . Cette diffusion peut par exemple provenir de réflexions (aux joints de grain des cristaux) ou encore d'effets de lentille (provoqués par les bulles par exemple).

1.3.5. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption (α) d'un milieu traduit la relation de proportionnalité existant entre l'épaisseur (dl) traversée par la lumière et la variation (dI) de son intensité (I).

$$dI = -I \cdot \alpha \cdot dl \quad I.11.$$

Il regroupe tous les phénomènes intervenant au cours de la propagation d'une onde lumineuse dans un verre, absorptions et diffusions. Il intervient dans la loi de *Beer Lambert* qui s'écrit comme suit :

$$I(\lambda, l) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha l} \quad I.12.$$

Où $I(\lambda, l)$ est l'intensité lumineuse après traversée d'une épaisseur l (m) et à la longueur d'onde λ , α le coefficient d'absorption (m^{-1}), et $I_0(\lambda)$ l'intensité initiale à la longueur d'onde λ . Souvent, l et α sont donnés en cm et cm^{-1} respectivement. En pratique, on peut calculer α en cm^{-1} en mesurant les transmissions d'un échantillon pour deux épaisseurs différentes. On a alors :

$$\alpha = \frac{1}{(l_1 - l_2)} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad I.13.$$

Avec T_1 et T_2 respectivement les transmissions pour des épaisseurs l_1 et l_2 (exprimées en centimètres et $l_1 > l_2$) d'échantillon. Le coefficient d'atténuation peut s'exprimer en dB/m selon la relation suivante :

$$\alpha_{dB/m} = \frac{10}{(L_1 - L_2)} \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad I.14.$$

Où T_1 et T_2 sont respectivement les transmissions pour des longueurs L_1 et L_2 (exprimées en mètres et $L_1 > L_2$) d'un échantillon. La conversion de cm^{-1} à dB/m se fait comme suit :

$$\alpha_{dB/m} = \frac{10}{(L_1 - L_2)} \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{100}{\ln 10} \times \frac{10}{(l_1 - l_2)} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad I.15.$$

soit
$$\alpha_{dB/m} = 434.3 \cdot \alpha \quad I.16.$$

Le calcul du coefficient d'atténuation renseigne notamment sur la qualité de l'échantillon de verre.

2. LES FIBRES OPTIQUES

Le développement des fibres a été grandement accéléré par l'invention du laser en 1960. A cette époque, la propagation d'images à l'aide de fibres souples en silice était connue [11], mais la qualité du verre était trop mauvaise pour exploiter ce procédé. L'utilisation de sources cohérentes et d'assez forte puissance, a permis de faciliter l'emploi des fibres optiques qui ont été par la suite améliorées. De nos jours, elles sont très largement employées, notamment dans le secteur des télécommunications, et commencent à toucher d'autres domaines tels que la santé, la spectroscopie et la Défense. Le principal intérêt des fibres est leur faible encombrement qui leur donne un fort potentiel pour le développement de systèmes intégrés. Par ailleurs, l'arrivée des fibres optiques spéciales, dont nous parlons dans cette partie, a permis d'élargir le champ des fonctions optiques accessibles aux fibres.

2.1. Les fibres optiques conventionnelles

2.1.1. Principe de propagation

Il est possible de propager une impulsion lumineuse dans une fibre sur plusieurs dizaines de kilomètres. Ceci peut s'expliquer grâce aux lois de la réflexion au passage d'un dioptré optique. En effet, comme décrit dans le paragraphe I.1.2.2, lorsque la lumière passe d'un milieu d'indice fort à un milieu d'indice plus faible, si son angle d'incidence est supérieur à un angle critique, elle sera totalement réfléchie. Une fibre est un guide d'onde cylindrique généralement composé de deux matériaux vitreux, un cœur et une gaine. L'indice du cœur est plus fort que celui de la gaine. Ainsi, comme il est schématisé sur la Figure I.6, la lumière est guidée dans les fibres optiques par une succession de réflexions totales à l'interface cœur/gaine.

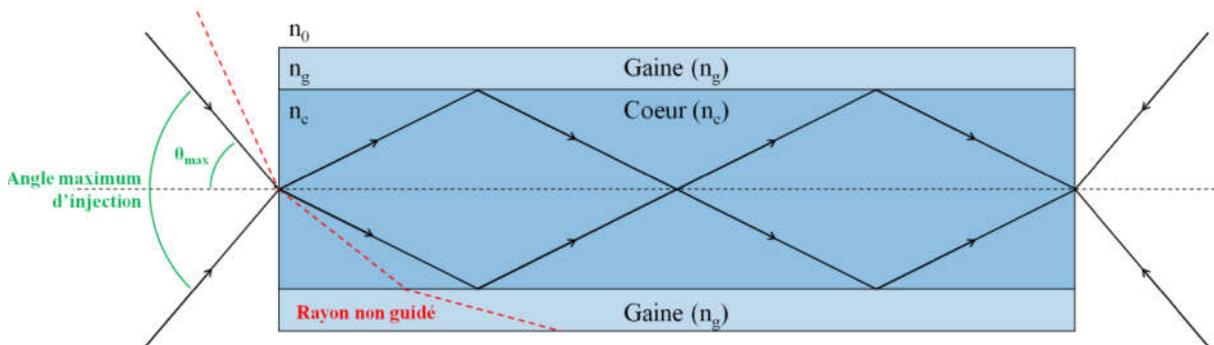


Figure I.6 : Schéma du principe de propagation de la lumière dans les fibres optiques.

Cela impose certaines conditions pour l'injection de la lumière dans le cœur. On définit l'angle maximum d'injection en fonction de n_c , n_g et n_0 , les indices respectivement du cœur, de la gaine, et du milieu dans lequel baigne la fibre comme :

$$\theta_{max} = \arcsin \frac{\sqrt{n_c^2 - n_g^2}}{n_0} \quad I.17.$$

Tous les rayons lumineux se trouvant hors du cône d'angle $2\theta_{\max}$ ne seront pas guidés dans la fibre. Pour caractériser une fibre, on utilise plus souvent son ouverture numérique dans l'air ($n_0 = 1$), définie par :

$$ON = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} = \sin \theta_{\max} \quad I.18.$$

Plus l'ouverture numérique d'une fibre est grande, plus il sera facile géométriquement d'y injecter de la lumière. C'est aussi une indication pour le choix des optiques de couplages. Par exemple, pour une meilleure injection au moyen d'une lentille, son ouverture numérique doit être inférieure ou égale à celle de la fibre. Géométriquement, une forte ON signifie que la lumière peut entrer dans le guide d'onde avec différents angles. Seul un nombre discret d'angles donne lieu à une propagation sans perte mais avec des chemins optiques différents (plus ou moins longs). On parle de modes de propagations. On peut également introduire une autre grandeur fréquemment utilisée et qui est fonction des indices de cœur et de gaine :

$$\Delta = \frac{n_c^2 - n_g^2}{2n_c^2} = \frac{ON^2}{2n_c^2} \quad I.19.$$

Δ est la différence d'indice normalisée. Elle caractérise l'efficacité de guidage de la fibre. Pour les fibres silice classiques, sa valeur est généralement proche de 0,01 car la différence d'indice est très faible.

2.1.2. Les différents types de fibres optiques

Différents types de fibres optiques ont été utilisés pour les télécommunications. Dans un premier temps, ce sont les fibres multi-modes à saut d'indice qui ont été employées pour le transfert d'informations (schéma en Figure I.7a). Généralement, elles possèdent un gros cœur et une forte ouverture numérique (0,2-0,3) ce qui facilite l'injection du signal. Cependant, elles souffrent de la dispersion intermodale. La transmission d'information binaire nécessite la propagation de pulses lumineux très courts et à cadence élevée. L'existence des différents modes de propagation entraîne un étalement temporel des impulsions (dispersion intermodale), qui peuvent alors se recouvrir ou devenir illisibles (amplitude trop faible). Pour pallier ce problème sans modifier l'ouverture numérique de manière dramatique, les fibres à gradients d'indice ont été inventées. Leur indice diminue de façon parabolique depuis l'axe de la fibre jusqu'à l'interface cœur/gaine, comme schématisé en Figure I.7b. Les faisceaux dont le trajet est plus long traversent des milieux d'indices plus faibles et se propagent donc à des vitesses plus grandes. La lumière décrit des trajectoires d'allures sinusoïdales, et le phénomène de dispersion intermodale est réduit. Cependant, le coût de fabrication de telles fibres est trop important pour les rendre rentables. Ce sont donc les fibres monomodes (schéma en Figure I.7c) qui sont désormais utilisées pour les télécommunications optiques. Elles sont caractérisées par un petit diamètre de cœur et une différence d'indice faible ($\Delta < 0,01$). Comme leur nom l'indique, elles n'autorisent la propagation que d'un seul mode et ne présentent donc pas le phénomène de dispersion intermodale. Elles disposent d'une

importante bande passante et peuvent donc être utilisées pour la propagation d'impulsions sur de très grandes distances.

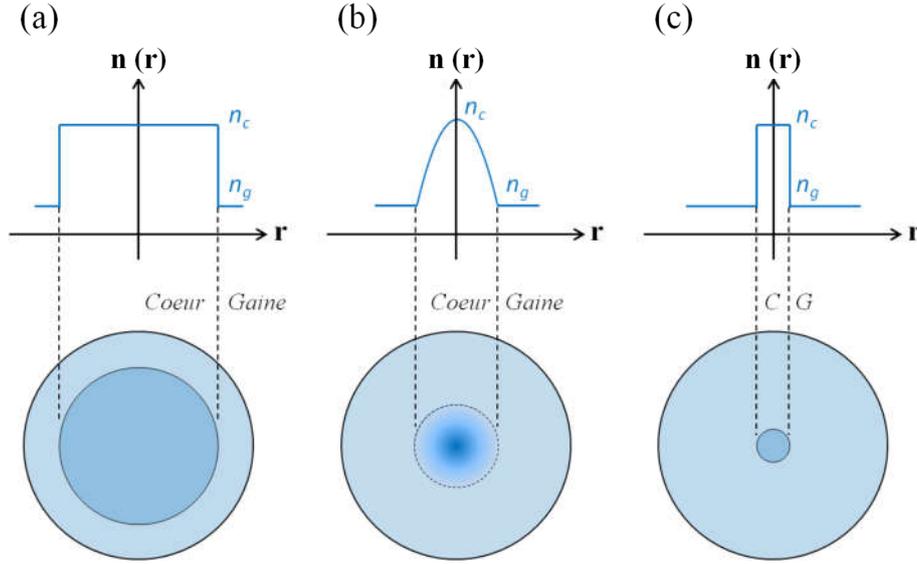


Figure I.7 : Schémas des différents profils de fibre conventionnels.

2.1.3. Fréquence normalisée

Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit les différents modes de propagation par une approche géométrique. Ils peuvent cependant être décrits de façon analytique, comme les solutions de l'équation de Helmholtz, qui décrit la propagation de la lumière dans un guide d'onde. Il est possible de déterminer le nombre de modes guidés pour une fibre à saut d'indice donnée. Pour cela, il est nécessaire de calculer sa fréquence normalisée, qui s'exprime comme suit :

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad I.20.$$

Avec a le rayon du cœur, λ la longueur d'onde, n_c et n_g les indices de respectivement le cœur et la gaine. Le nombre de modes optiques guidés N peut alors s'approximer par :

$$N \approx \frac{V^2}{2} \quad I.21.$$

On considère qu'une fibre à saut d'indice est monomode lorsque $V < 2,405$.

2.1.4. Dispersion du guide

Nous avons vu dans le paragraphe I.1.2.3 que la variation de l'indice de réfraction du verre en fonction de la longueur d'onde provoque le phénomène de dispersion chromatique. Dans le cas des fibres optiques, il faut aussi prendre en compte l'influence de la géométrie du guide d'onde qui introduit une dispersion supplémentaire D_g . Sa variation chromatique est généralement plus faible et de sens opposé à celle du matériau (D_m) comme illustré sur la

Figure I.8. Cependant, elle peut avoir une forte influence notamment pour les profils présentant une faible aire effective. On définit alors la dispersion totale D comme :

$$D = D_m + D_g \quad I.22.$$

Analytiquement, la dispersion provient de la constante de propagation $\beta(\omega)$ du mode guidé. Elle peut être développée en série de Taylor autour de la fréquence centrale ω_0 :

$$\beta(\omega) = n_{eff}(\omega) \frac{\omega}{c} = \beta_0 + (\omega - \omega_0) \beta_1 + (\omega - \omega_0)^2 \beta_2 + \dots \quad I.23.$$

$$\beta_m = \left(\frac{\partial^m \beta(\omega)}{\partial \omega^m} \right)_{\omega=\omega_0} \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad I.24.$$

β_2 est appelé coefficient de dispersion de vitesse de groupe, ou encore paramètre de dispersion d'ordre deux, exprimé en ps^2/nm . On a alors :

$$D = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \quad I.25.$$

$$\beta_2 = \frac{\partial \beta_1}{\partial \omega} = -\frac{1}{v_g^2} \frac{\partial v_g}{\partial \omega} \quad I.26.$$

Où c est la célérité de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde, ω la pulsation et v_g la vitesse de groupe.

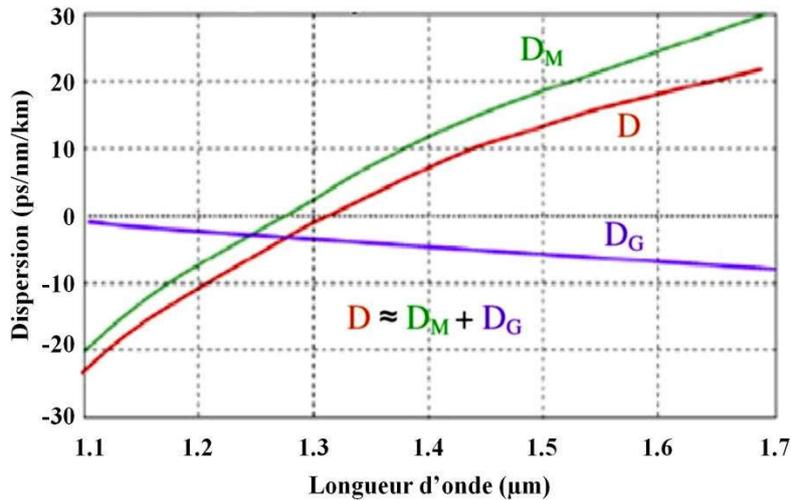


Figure I.8 : Courbes de dispersion matériau, du guide et totale [12].

2.1.5. Atténuation totale

Au cours de sa propagation dans une fibre optique, une impulsion voit son intensité diminuer. Ceci est dû aux pertes du guide d'onde qui proviennent des phénomènes de diffusion et d'absorption évoqués en paragraphe I.1.3. S'y ajoutent les pertes par courbures, qui modifient

les conditions de réflexion à l'interface cœur-gaine, ainsi que les imperfections du guide issues de sa fabrication. La Figure I.9 [13] représente l'atténuation totale pour une fibre silice monomode. L'addition des différents mécanismes de perte, sans prendre en compte les absorptions extrinsèques, donne une courbe théorique typique « en V ». Aux faibles longueurs d'ondes on trouve l'absorption ultraviolette et la diffusion Rayleigh, alors qu'aux plus hautes on trouve l'absorption multiphonon. Les pertes dues aux imperfections du guide, considérées invariantes par rapport à la longueur d'onde, sont aussi prises en compte. Le coefficient d'atténuation α (en dB/m) d'une fibre optique peut s'exprimer comme suit :

$$\alpha_{dB/m}(\lambda) = \frac{10}{L} \log \left(\frac{P_L(\lambda)}{P_0(\lambda)} \right) \quad I.27.$$

Où λ est la longueur d'onde, P_0 et P_L les puissances initiales et transmises pour une longueur L de fibre.

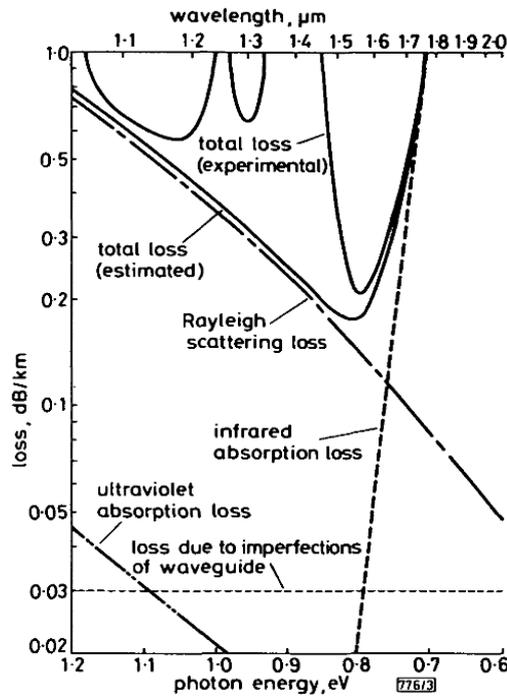


Figure I.9 : Atténuation totale pour une fibre silice monomode en fonction de la longueur d'onde. [13]

En pratique, pour mesurer le spectre d'atténuation d'une fibre, on utilise la méthode du cutback. Elle consiste à mesurer la puissance transmise P_0 par une fibre de longueur L_0 , puis la puissance P_1 transmise pour une longueur plus courte L_1 . Le coefficient d'atténuation exprimé en dB/m est alors donné par la relation :

$$\alpha_{dB/m}(\lambda) = \frac{10}{L_0 - L_1} \log \left(\frac{P_L(\lambda)}{P_0(\lambda)} \right) \quad I.28.$$

Dans les fibres optiques en silice, le niveau des pertes a pu être abaissé jusqu'à 0,15 dB/km à 1,55µm [14]. A cette longueur d'onde, pour certains matériaux non linéaires comme les

chalcogénures ou les tellurites, les pertes sont plutôt de l'ordre du dB/m, soit environ 10000 fois plus élevées.

2.2. Fibres optiques spéciales

Le terme fibre optique spéciale est très vaste et regroupe de nombreux types de fibres différents. Par exemple les fibres dopées pour les amplificateurs ou lasers, les fibres à maintien de polarisation, les fibres photosensibles pour les capteurs, les fibres à base de matériaux non silice, et bien d'autres. Dans cette partie, nous nous concentrons sur les designs de fibres permettant la gestion de la dispersion. Ainsi, nous évoquons les fibres microstructurées, et plus particulièrement à cœur suspendu, mais aussi certaines fibres à profils pleins.

2.2.1. Profils à saut d'indice spéciaux

Les fibres à saut d'indice possèdent peu de paramètres disponibles pour la gestion des propriétés optiques du guide. Seules la taille du cœur ainsi que les valeurs des indices de réfraction de la gaine et du cœur peuvent être modifiées. La plupart des études concernant la valeur du saut d'indice ont été menées pour les fibres silices. Le but de ces recherches était de réaliser des guides d'ondes plus fortement non linéaires que les fibres classiques. La non-linéarité de la fibre est, dans ce cas, directement reliée à la concentration de germanium dans le cœur [15]. En augmentant cette concentration, on augmente simultanément les indices de réfraction linéaires et non-linéaires. Par ailleurs, les profils à Δn élevés permettent une gestion de la dispersion et notamment le décalage du ZDW vers les plus courtes longueurs d'ondes [16, 17]. Cependant, la marge de manœuvre pour ce genre de profil reste limitée, car la valeur du saut d'indice ne peut être supérieure à quelques pourcents à cause de la technique de fabrication des fibres silice (CVD).

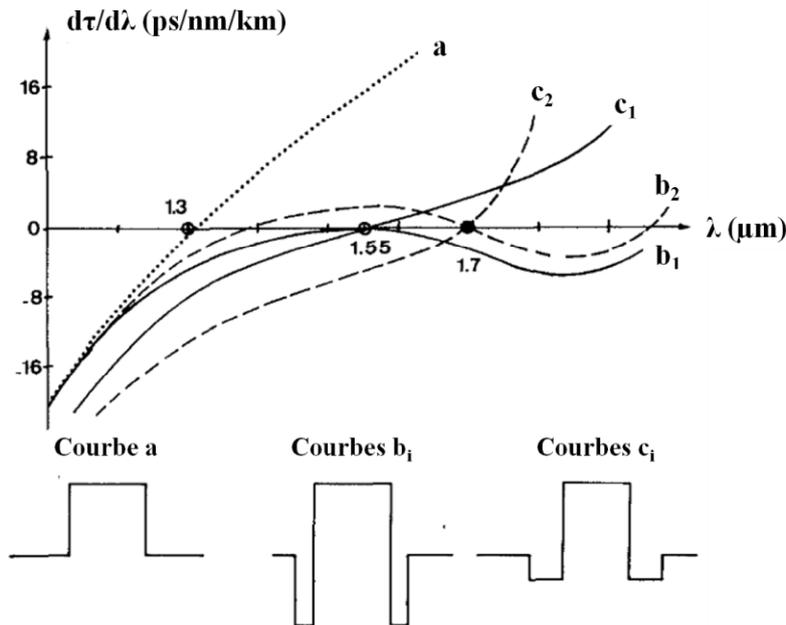


Figure I.10 : Dispersion pour différents profils de fibre à saut d'indice [18].

D'autres études ont été menées sur des profils plus complexes, comportant une gaine intermédiaire de bas indice, dits profils en W (voir Figure I.10). Ces fibres présentent comme intérêt d'être monomodes pour des tailles de cœur deux fois plus importantes que les fibres bi-matériau classiques [19]. La lumière y est bien mieux confinée, ce qui réduit les pertes issues des absorptions de la gaine. Enfin, la dispersion de telles fibres peut être ajustée (position du ZDW et dispersion plate). Monerie [18] présente une fibre à dispersion plate entre $1.3\mu\text{m}$ et $1.7\mu\text{m}$ avec un profil d'indice en W (Figure I.10). En faisant varier les paramètres du guide d'onde (épaisseurs et indices du cœur ou de la gaine intermédiaires), il est possible d'obtenir une dispersion quasiment nulle sur une large plage de longueurs d'ondes (courbes b_i de la figure I.10). Ce type de fibre a été développé à la fin des années 70 pour pallier les phénomènes de dispersions des signaux télécoms qui limitaient la vitesse des transferts d'information. Cependant, de telles fibres ne permettent pas de gérer les non-linéarités provoquées par l'emploi d'impulsions plus courtes et à plus grandes cadences, nécessaires pour les télécommunications à plus haut débit. Un autre régime de dispersion aussi accessible par ces profils est le régime all-normal. Dans ce cas, la dispersion D ne s'annule jamais (pas de ZDW) et reste négative. Comme nous l'évoquons par la suite, cela peut être intéressant pour la génération de SC cohérent temporellement.

2.2.2. *Fibres microstructurées à cœur de fort indice*

Les fibres microstructurées (FOMs) ont été étudiées pour la première fois en 1973 par P. Kaiser [20]. Son idée était de fabriquer un guide d'onde à partir d'un unique matériau (silice) composé d'un cœur en verre entouré d'une gaine d'air. Cette structure devait alors s'affranchir des défauts à l'interface cœur-gaine qui engendraient de fortes pertes. Cependant, l'arrivée de la méthode MCVD (Modified Chemical Vapour Deposition) pour la fabrication de préformes vitreuses a fortement ralenti le développement de ces fibres. Il faut attendre les années 90 pour observer un regain d'intérêt envers les FOMs. Ainsi, suite aux travaux de Birks [21, 22], la première démonstration de guidage dans une fibre microstructurée est réalisée en 1996 par Knight [23]. Par la suite les FOMs ont démontré leur fort potentiel pour le développement de nouvelles fonctionnalités optiques.

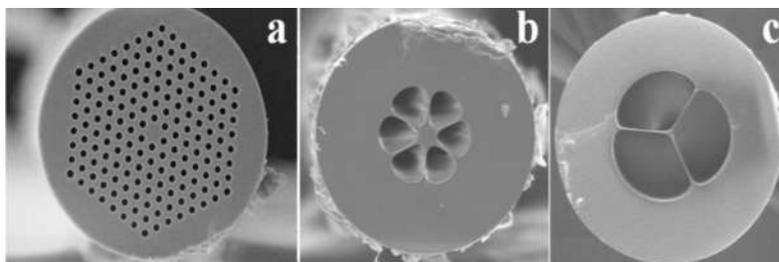


Figure I.11 : Différents exemple de fibres microstructurées.

Il existe deux types de guidages dans les fibres microstructurées. Le guidage par bandes photoniques interdites (BPI), qui consiste à sélectionner certains modes de propagation grâce aux pertes de confinement, et le guidage par réflexion totale interne modifiée (RTIM). C'est le deuxième type de guidage que nous considérons. Dans ce cas, la fibre est constituée d'un cœur

en verre de haut indice n_c , entouré d'une gaine en verre avec des inclusions de plus faible indice, le plus souvent de l'air (Figure I.11a). L'indice de la gaine, noté n_{geff} est un indice moyen, plus faible que celui du cœur à cause des trous d'air. Cela assure ainsi le guidage par RTIM. En pratique, n_{geff} correspond à l'indice du mode de plus haut indice effectif autorisé à se propager dans la gaine. Pour que le guidage ait lieu, la constante de propagation β doit respecter le critère suivant :

$$kn_{geff} < \beta < kn_c \quad I.29.$$

Où kn_{geff} et kn_c sont les plus hautes constantes de propagation autorisées dans la gaine et dans le cœur respectivement. Généralement, les inclusions sont arrangées de façon périodique sur la section transverse de la fibre et invariante sur son axe. Leur taille d et le pas du réseau Λ sont des grandeurs ajustables, qui influencent de façon importante les propriétés de la FOM. On peut par exemple concevoir des fibres à très grande ouverture numérique (>0.9 [24]) qui présentent un intérêt pour la détection biomédical ou encore améliorer le couplage de sources à faible brillance. Par ailleurs, la variation en longueur d'onde de l'indice de la gaine par rapport à celui du cœur, est bien plus importante que dans les guides à saut d'indice classiques. Pour certains profils de MOF, l'ouverture numérique sera donc dépendante de la longueur. Aussi, si les paramètres opto-géométriques d et Λ sont choisis judicieusement, il est possible d'obtenir une dispersion de l'indice de la gaine telle que la propagation soit monomode ($V < 2.405$) sur toute la fenêtre de transparence de la fibre [25]. La Figure I.12 décrit l'évolution de la fréquence normalisée en fonction du rapport d/Λ [22]. Le caractère infiniment monomode combiné à une grande aire effective ($>2000\mu m^2$ [26, 27]), permet par exemple le transport de signaux de fortes puissance.

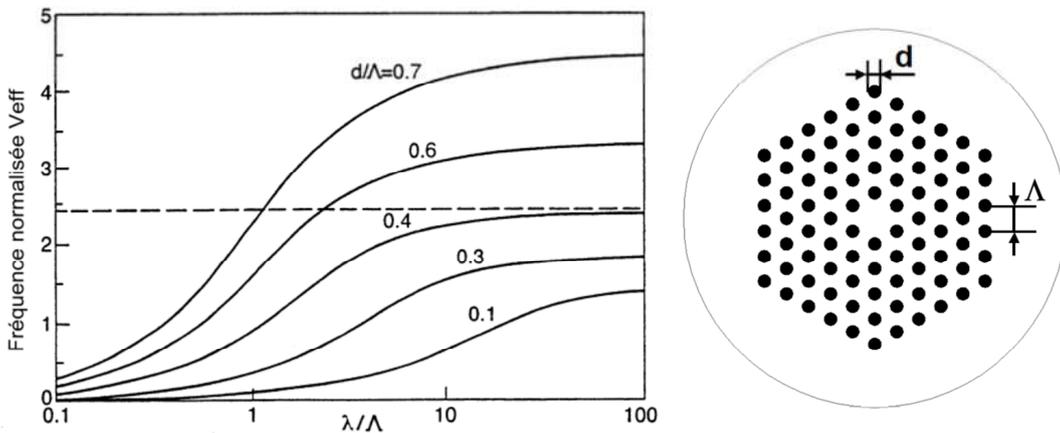


Figure I.12 : Variation de la fréquence normalisée pour différents rapports d/Λ pour une fibre microstructurée [28].

Les fibres à cœur suspendu (Figure I.11b et c) sont des FOMs particulières. Elles sont constituées d'un cœur en verre maintenu par de très fins ponts de matière (quelques centaines de nanomètres). La gaine optique est constituée de trous d'air de dimension largement supérieure à celle du cœur. Ces fibres sont généralement utilisées pour exacerber certains effets non linéaires. Elles sont fabriquées à partir de différents matériaux vitreux comme la silice, les chalcogénures, les tellurites et autres. Le fort contraste d'indice entre l'air et le cœur

de verre présente certains avantages : la dispersion introduite par le guide permet de décaler le zéro de dispersion vers les plus courtes longueurs d'ondes, où un plus grand nombre de sources de pompage adaptées sont disponibles. Ceci est notamment exploité pour les verres dont le ZDW se trouve plus loin dans l'IR (tellurites, chalcogénures, etc.), de façon à pouvoir accéder à un pompage en régime anormal ($D > 0$). L'intérêt de travailler dans ce régime de dispersion sera précisé dans le paragraphe concernant les effets non linéaires. On trouve sur la Figure I.13, la dispersion d'une fibre à cœur suspendu en tellurite en fonction de la taille de son cœur. Par ailleurs, la dimension de ces guides d'ondes implique de très faibles aires effectives, ce qui permet d'atteindre des densités de puissance très élevées. L'aire effective influe en effet sur le coefficient non-linéaire γ qui s'exprime comme suit :

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda A_{eff}} \quad I.30.$$

Plus l'aire effective est faible, plus la densité de puissance sera importante et plus les effets non linéaires seront importants. L'emploi de matériaux à fort indice non linéaire n_2 tels que les tellurites ou chalcogénures augmentera aussi le coefficient non-linéaire.

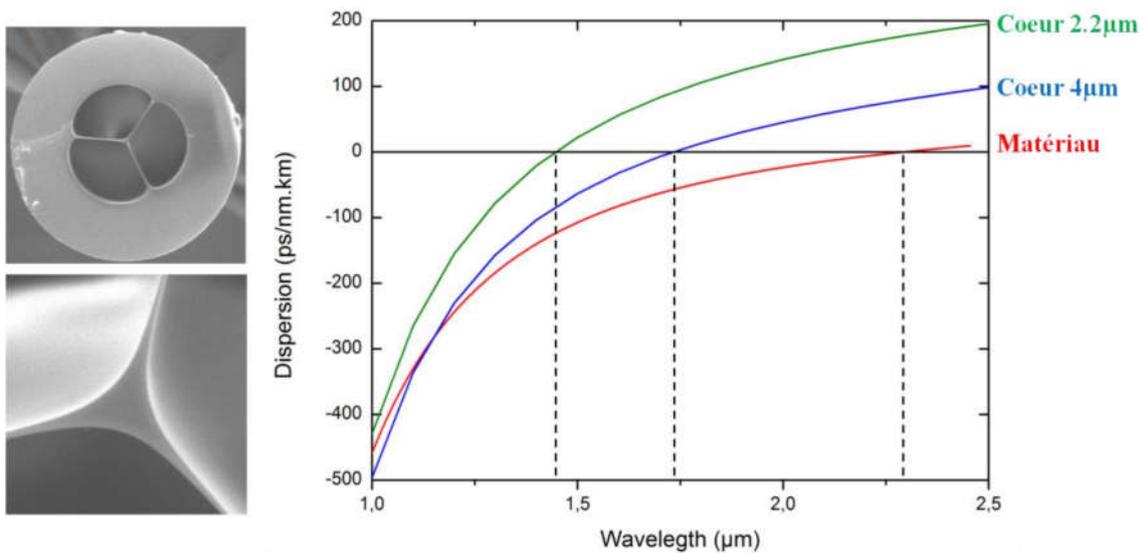


Figure I.13 : Courbes de dispersion d'une MOF à cœur suspendu pour différentes tailles de cœur.

2.2.3. Les FOMs effilées

Les fibres effilées ou tapers sont des structures très répandues et qui possèdent un fort potentiel applicatif. Elles peuvent être élaborées à partir de fibres à saut d'indice classiques ou bien microstructurées et possèdent une architecture en forme de sablier. Les parties à diamètre variable sont appelées transitions et celle de plus faible taille, waist. On trouve sur la Figure I.14, un schéma de la structure d'un taper. La réduction des dimensions d'un guide d'onde modifie ses propriétés optiques. Les fibres à saut d'indice effilées sont utilisés pour des systèmes de type coupleur [29], agrandisseur de faisceau [30], interféromètres [31] ou encore capteur [32] alors que les MOFs taperisées sont principalement exploitées pour la SCG [33, 34]. C'est le deuxième cas que nous considérons. La réduction des dimensions des guides

d'ondes microstructurés possède des avantages pour la génération d'élargissements spectraux. D'abord, l'emploi de diamètres de cœur plus petits signifie des aires effectives plus faibles. Cela a pour conséquence d'augmenter le coefficient de non-linéaire (voir relation I.30), ce qui est favorable à la SCG. D'autre part, la taperisation a un effet sur la dispersion, avec l'apparition d'un deuxième zéro de dispersion. Comme nous le décrivons plus loin, la présence d'un second ZDW donne lieu à la génération d'ondes dispersives dans l'infrarouge proche ou moyen.

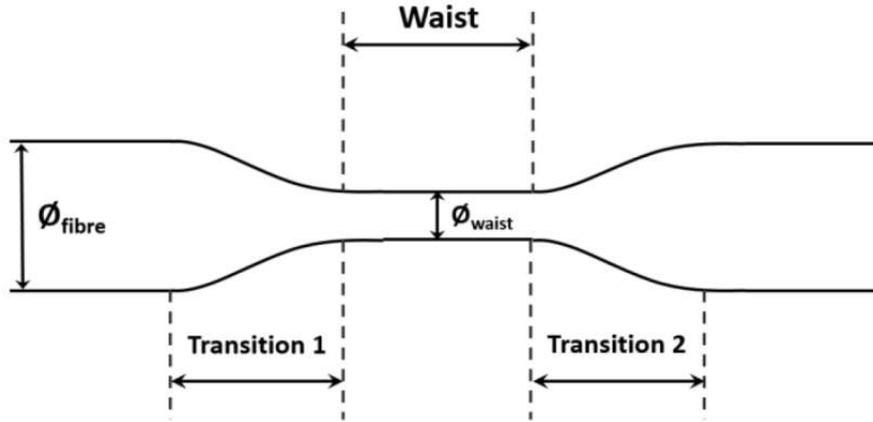


Figure I.14 : Schéma d'une fibre éfilée [35].

3. EFFETS NON LINEAIRES ET GENERATION DE SUPERCONTINUUM

Comme évoqué dans le paragraphe I.1.2, lorsqu'une matrice vitreuse est soumise à un champ électrique, elle se polarise. Si l'intensité du champ appliqué est faible, alors la réponse du matériau est linéaire, et la polarisation induite est proportionnelle à ce champ. En revanche, lorsque le champ électrique est plus fort, c'est à dire de l'ordre des champs intra-atomiques, la réponse du matériau est non linéaire. On peut écrire la polarisation comme suit :

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots) \quad I.31.$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, $\chi^{(i)}$ la susceptibilité diélectrique d'ordre i du matériau et E le champ électrique appliqué.

On peut identifier les termes linéaires P_L et non linéaires P_{NL} de la polarisation de la manière suivante :

$$P = P_L + P_{NL} \quad I.32.$$

avec

$$P_L = \epsilon_0\chi^{(1)}E \quad I.33.$$

et

$$P_{NL} = \epsilon_0(\chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots) \quad I.34.$$

Dans les milieux amorphes comme les verres, les ordres pairs de la susceptibilité diélectrique sont nuls, à cause de la centro-symétrie de leur matrice. Ainsi, les effets exploités pour la génération de supercontinuum dans les fibres optiques découlent principalement de la susceptibilité diélectrique d'ordre 3. On trouve alors deux types de phénomènes : les processus élastiques (effet Kerr), c'est à dire n'impliquant pas d'échange d'énergie entre le faisceau incident et le matériau, et les processus inélastiques (diffusion Raman) impliquant des échanges d'énergie.

3.1. Effet Kerr optique

L'effet Kerr optique se produit dans un matériau lorsque l'intensité du champ incident est suffisamment importante pour modifier l'indice de réfraction. On écrit alors la dépendance de l'indice à l'intensité comme :

$$n = n_L + n_2 I \quad I.35.$$

Où n_L est l'indice de réfraction linéaire du matériau, n_2 est l'indice non linéaire et I l'intensité (en $W.m^{-2}$) du champ électromagnétique propagé. n_2 s'exprime en $m^2 W^{-1}$ et est caractéristique du milieu considéré. Les verres de Tellurite et chalcogénures possèdent des indices non linéaires très élevés par rapport à la silice. L'effet Kerr dans ces matériaux y est donc plus important.

3.1.1. Auto-modulation de phase

La première conséquence de l'effet Kerr sur la propagation d'une impulsion lumineuse est l'auto-modulation de phase ou SPM (Self-Phase Modulation). La variation de l'indice avec l'intensité $I(t)$ va induire un déphasage de l'onde. A cause du profil temporel d'intensité (considérée gaussien), le déphasage n'est pas constant sur la durée de l'impulsion (Figure I.15). On exprime ce déphasage en fonction de la longueur parcourue L et de la longueur d'onde centrale de l'onde λ_0 comme :

$$\varphi_{NL} = \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} L I(t) \quad I.36.$$

Il en résulte alors un élargissement spectral des impulsions symétrique par rapport à la fréquence centrale. Ce phénomène est dit auto-induit, car il est issu de l'onde elle-même. Par ailleurs, il provient de la relation entre la phase et la fréquence instantanée. La variation de cette dernière autour de la fréquence centrale s'exprime comme suit :

$$\delta\omega(t) = - \frac{\partial \varphi_{NL}(t)}{\partial t} \quad I.37.$$

Dans le cas d'une impulsion gaussienne, les hautes fréquences se retrouvent à l'arrière de l'impulsion alors que les basses fréquences se regroupent au front de l'impulsion. Ce phénomène va dans le sens opposé aux effets d'une dispersion anormale ($D > 0$). Ainsi,

l'auto-modulation de phase pourra être complètement compensée par la dispersion (anormale) et on aura propagation d'une impulsion dont le profil temporel est invariant au cours de la propagation, on parle de soliton temporel.

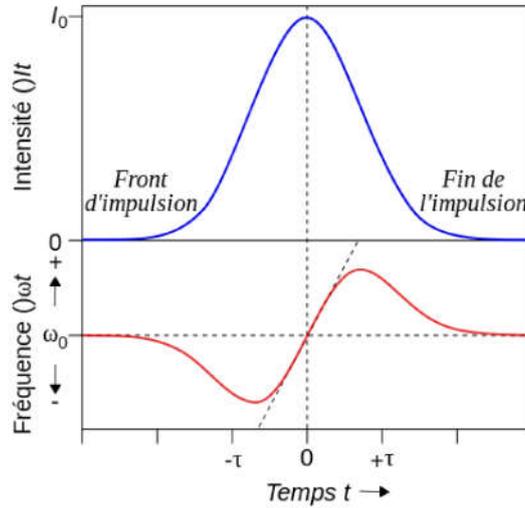


Figure I.15 : Variation de la fréquence d'une impulsion gaussienne par le mécanisme d'automodulation de phase.

3.1.2. Intermodulation de phase

Une autre conséquence de l'effet Kerr est l'intermodulation de phase, ou modulation de phase croisée, XPM (pour Cross Phase Modulation). Elle se produit lorsqu'au moins deux impulsions se propagent dans un même milieu non linéaire. L'indice de réfraction du matériau vu par la première onde est à la fois modulé par sa propre intensité, mais aussi par l'intensité de la deuxième onde. Pour un système à deux impulsions, on peut écrire l'indice de réfraction comme :

$$n = n_L + n_2 [I(\lambda_1) + 2I(\lambda_2)] \quad I.38.$$

$I(\lambda_1)$ correspond au terme de SPM auto-induit par l'impulsion de longueur d'onde λ_1 , et le terme $2I(\lambda_2)$ est le terme de XPM produit par l'impulsion de longueur d'onde λ_2 .

3.1.3. Mélange à quatre ondes

Le mélange à quatre ondes ou FWM (pour Four Wave Mixing) est un autre phénomène issu de l'effet Kerr. Lorsque deux impulsions de fréquences ω_1 et ω_2 se propagent dans un milieu non linéaire, deux nouvelles fréquences peuvent être générées à ω_3 et ω_4 en respectant les conservations de l'énergie et de la quantité de mouvement (accord de phase) :

$$\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2 \quad \text{et} \quad \omega_4 = 2\omega_2 - \omega_1 \quad I.39.$$

Ce phénomène est purement élastique et n'implique pas d'échange d'énergie avec le milieu matériel. Pour qu'il ait lieu, l'accord de phase doit être respecté. Par ailleurs, ce mécanisme est exploité pour l'amplification paramétrique optique.

3.2. Diffusion Raman

Les phénomènes présentés dans les sections précédentes étaient élastiques, c'est-à-dire sans échange d'énergie entre les ondes lumineuses et le milieu de propagation. La diffusion Raman est issue de l'interaction inélastique entre une impulsion lumineuse et la matière. Les molécules sont placées dans un état excité à cause de l'énergie apportée par l'onde, puis se désexcitent en libérant un photon et un phonon optique, comme décrit sur la Figure I.16. Contrairement à la diffusion Rayleigh, le photon émis est de plus faible énergie, donc de plus basse fréquence, c'est la diffusion Raman Stokes. Au lieu de la création d'un phonon, il peut y avoir annihilation. Le photon émis est alors de plus haute fréquence, on parle de diffusion Raman anti-Stokes. L'émission anti-Stokes est plus difficile à obtenir car il faut au préalable exciter le milieu. Le décalage en fréquence dépend des propriétés vibratoires des molécules, il est donc propre au matériau excité. Le spectre d'émission Raman s'étend sur une certaine gamme de fréquences et est caractérisé par un gain noté G_R . Pour la silice, le spectre s'étend sur 25 THz avec un maximum de gain situé à 13 THz [36] de la longueur d'onde d'excitation. Pour les tellurites, le spectre est large de 30 THz avec un pic maximum décalé de 20 et 25 THz [6]. Enfin, pour le verre d'As₂Se₃ le spectre est décalé de 8THz et s'étend seulement sur quelques THz[37].

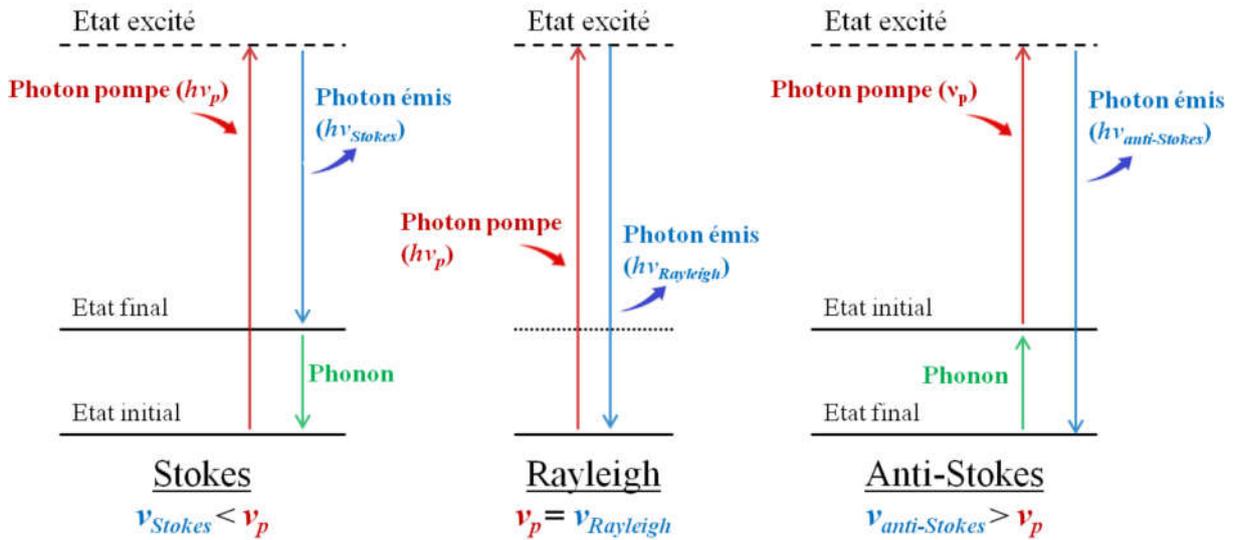


Figure I.16 : Description schématique des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes

3.3. Dynamique de formation du Supercontinuum

La génération de supercontinuum est un phénomène complexe qui met en jeu les différents effets non linéaires présentés précédemment. La plupart des mécanismes impliqués sont identifiés, on peut alors expliquer la dynamique de formation de ces élargissements spectraux de manière simplifiée comme suit. Un des premiers processus dans la formation d'un supercontinuum est la génération d'impulsions solitoniques. Ce phénomène dépend principalement de la durée de l'impulsion pompe [38]. Nous considérons dans un premier temps, le cas d'un pompage en régime de dispersion anormale, donc principalement régi par des dynamiques solitoniques.

En *régime quasi-continu* (durée d'impulsion de pompe supérieure à 1 ps) la brisure de l'onde pompe en un train d'impulsions provient du processus d'instabilité de modulation (MI). Dans ce cas, une perturbation déséquilibre la pompe qui va lui céder de l'énergie. Cela se traduit par l'apparition de deux bandes spectrales situées de part et d'autre de la pompe. Ces composantes, fortement amplifiées, battent avec la pompe et des harmoniques sont générées. En *régime femtoseconde*, le mécanisme est différent. Il est lié initialement à l'automodulation de phase qui induit une compression temporelle (élargissement spectral). La pompe est alors rendue instable par à la fois les ordres supérieurs de dispersion et de non-linéarité. Au bout d'une certaine distance de propagation, il y a fission de l'impulsion pompe. Ce processus peut être considéré comme la génération de N solitons d'ordre 1 à partir d'un soliton d'ordre N . Dans les deux régimes (femtoseconde et quasi-continu), chaque soliton subit par la suite un auto-décalage Raman vers les hautes longueurs d'ondes, ce qui contribue à étendre le spectre. Simultanément, des ondes sont générées en dispersion normale côté basses longueurs d'ondes par les solitons instables, on parle d'ondes dispersives. Au cours de la propagation, les solitons piègent ces ondes avec lesquelles ils sont en accord de vitesse de groupe [39]. (Figure I.17). Ce processus donne une indication sur les extrémités du spectre du supercontinuum.

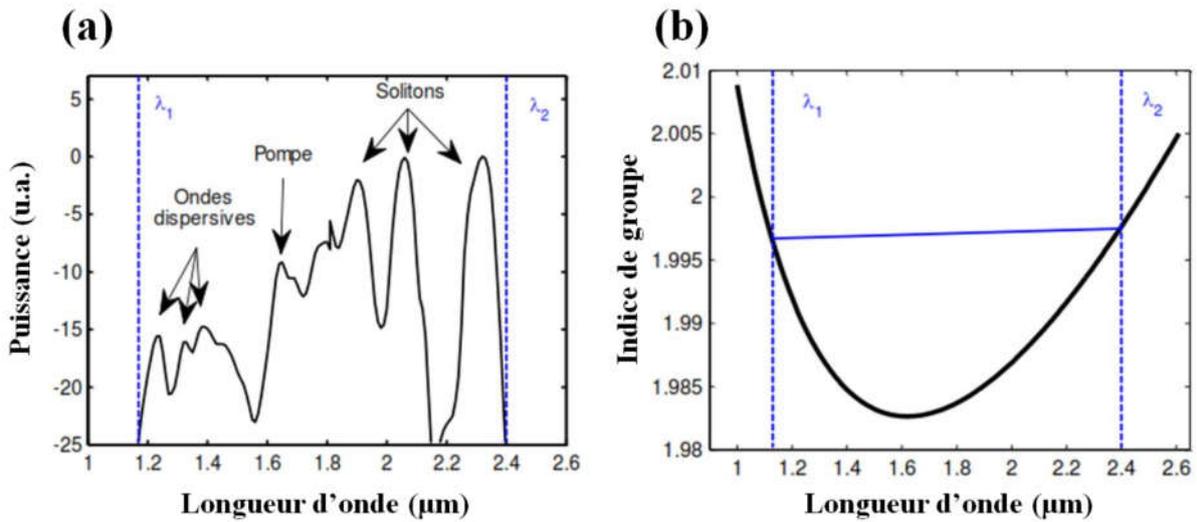


Figure I.17 : Elargissement spectral dans une fibre microstructurée en Tellurite et variation de l'indice de groupe en fonction de la longueur d'onde [40, 41].

Dans le cas des FOMs effilées, les élargissements sont généralement plus étendus de part et d'autre du spectre pour différentes raisons. La dynamique de la SCG est initiée de manière comparable, et un SC est généré dans la partie uniforme. Lorsque l'impulsion atteint la zone taperisée, les propriétés du guide d'onde changent. La dispersion est modifiée et le coefficient de non linéarité augmente (diminution de l'aire effective). Cela entraîne un décalage par effet Raman plus important côté hautes longueurs d'ondes. Simultanément, les ondes dispersives piégées par les solitons se décalent plus vers l'UV/visible. Ensuite, si un deuxième zéro de dispersion existe, il modifie la dynamique de génération des élargissements spectraux. Lorsqu'un soliton rencontre ce second ZDW, le décalage par effet Raman est stoppé. Cependant, en contrepartie, un nouveau transfert d'énergie se fait vers des ondes dispersives situées en dispersion normale mais plus loin dans l'IR. Ce phénomène, qui favorise la SCG aux hautes longueurs d'ondes, est schématisé sur la Figure I.18 [35, 42].

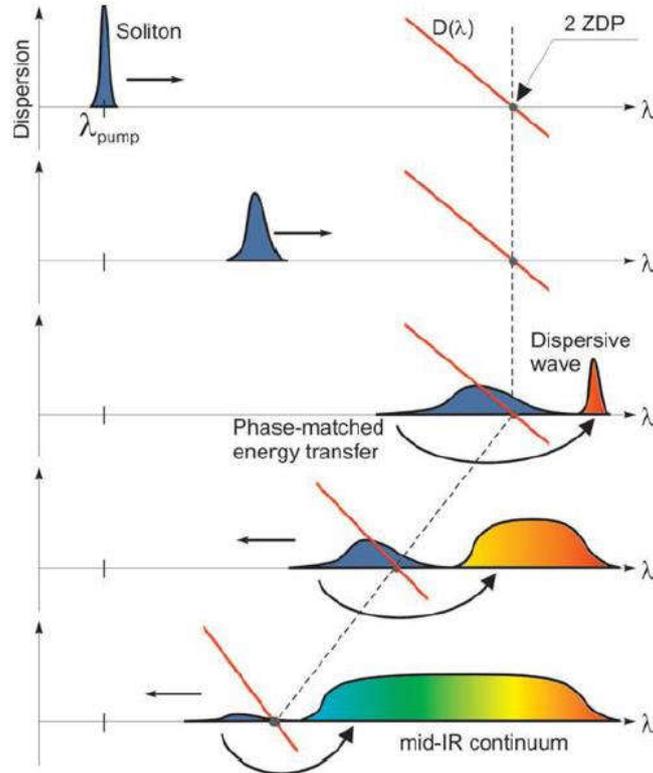


Figure 1.18 : Schématisation des effets du second zéro de dispersion sur la dynamique de génération d'un supercontinuum.

En dispersion normale, la SCG se fait principalement par automodulation de phase et « optical wave breaking » en régime femtoseconde [43, 44], et par effet Raman (cascade Stokes) en régime quasi-continu [45, 46]. Les puissances nécessaires pour obtenir d'importants élargissements spectraux sont bien supérieures au cas de dispersion anormale. Il faut noter que lors de la SCG en régime normale, si les composantes spectrales générées passent en régime anormale, on peut alors observer la dynamique caractéristique décrite précédemment.

3.4. Modélisation de la SCG

La modélisation des phénomènes liés à la SCG se fait par la très connue équation de Schrödinger généralisée qui s'écrit comme suit [47, 48] :

$$\underbrace{\frac{\partial A(z,t)}{\partial z}}_{(1)} = \underbrace{\frac{\alpha}{2} A(z,t)}_{(2)} + \underbrace{\sum_{k \geq 2} \frac{i^{k+1} \beta_k}{k!} \frac{\partial^k A(z,t)}{\partial t^k}}_{(3)} + \underbrace{i\gamma \left(1 + \frac{i}{\omega_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) A(z,t) \int_{-\infty}^{+\infty} R(t') |A(z,t-t')|^2 dt'}_{(4)}$$

Sans rentrer dans les détails, cette relation possède quatre termes principaux qui prennent en compte les phénomènes physiques qui influent sur la SCG. Le premier terme décrit la propagation de l'impulsion (1), le deuxième les pertes optiques (absorptions du matériau,

perdes de guidage, etc.) du guide d'onde **(2)**. Les effets de la dispersion linéaire sont pris en compte dans le troisième terme **(3)**. Enfin, on trouve dans le dernier terme **(4)**, la réponse non linéaire (effets Kerr, Raman, etc.) qui fait notamment intervenir le coefficient γ décrit par la relation I.30.

Dans notre cas, nous utilisons et déterminons les paramètres suivants. Les pertes du matériau sont mesurées par cutback sur fibre. Le profil de la fibre étudiée ainsi que la dispersion du matériau trouvée dans la littérature ([49] pour les tellurites) permettent de calculer les propriétés du mode fondamental du guide d'onde (utilisation de logiciels comme BeamPROP et COMSOL). Cela nous permet de déterminer la dispersion et l'aire effective. Avec cette dernière, on calcule notamment le coefficient non linéaire (relation I.30) connaissant l'indice non linéaire du verre. Enfin, la réponse Raman du matériau trouvée dans la littérature est prise en compte. D'autre part, en régime de dispersion anormale, la dynamique de la SCG peut être très dépendante du bruit sur l'impulsion pompe. Pour prendre en compte ce phénomène, la modélisation se fait par la moyenne de plusieurs spectres simulés, pour lesquels le bruit de départ sur la pompe est aléatoire et différent.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [3] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*. L'Editeur: EDP Sciences, 2005.
- [4] M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, *Handbook of optics*. McGraw-Hill, 2001, vol. 2.
- [5] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] M. O'Donnell, K. Richardson, R. Stolen, A. Seddon, D. Furniss, V. Tikhomirov, C. Rivero, M. Ramme, R. Stegeman, G. Stegeman *et al.*, "Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: Glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization*," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1448–1457, 2007.
- [7] S. L. Valley, "Handbook of geophysics and space environments," DTIC Document, Tech. Rep., 1965.
- [8] Y.-F. Niu, J.-P. Guin, A. Abdelouas, T. Rouxel, and J. Troles, "Durability of an As₂S₃ chalcogenide glass: Optical properties and dissolution kinetics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 3, pp. 932–938, 2011.
- [9] G. A. Thomas, B. I. Shraiman, P. F. Glodis, and M. J. Stephen, "Towards the clarity limit in optical fibre," *Nature*, vol. 404, no. 6775, pp. 262–264, 2000.
- [10] J. Sanghera, L. Busse, and I. Aggarwal, "Effect of scattering centers on the optical loss of As₂S₃ glass fibers in the infrared," *Journal of applied physics*, vol. 75, no. 10, pp. 4885–4891, 1994.
- [11] J. Hecht, *City of light: the story of fiber optics*. Oxford university press, 2004.
- [12] M. El Amraoui, "Fibres optiques microstructurées chalcogénures fortement non linéaires à base de As₂S₃ : vers de nouvelles sources supercontinuum infrarouges," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2010.
- [13] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, and T. Miyashita, "Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm ," *Electronics Letters*, vol. 15, no. 4, pp. 106–108, 1979.
- [14] S. Makovejs, C. Roberts, F. Palacios, H. B. Matthews, D. A. Lewis, D. T. Smith, P. G. Diehl, J. J. Johnson, J. D. Patterson, C. Towery *et al.*, "Record-low (0.1460 dB/km) attenuation ultra-large Aeff optical fiber for submarine applications," in *Optical Fiber Communication Conference*. Optical Society of America, 2015, pp. Th5A–2.
- [15] T. Kato, Y. Suetsugu, and M. Nishimura, "Estimation of nonlinear refractive index in various silica-based glasses for optical fibers," *Optics letters*, vol. 20, no. 22, pp. 2279–2281, 1995.
- [16] T. Okuno, M. Hirano, T. Nakanishi, and M. Onishi, "Highly-nonlinear optical fibers and their applications," *SEI TECHNICAL REVIEW-ENGLISH EDITION*-, vol. 62, p. 34, 2006.
- [17] T. Okuno, M. Onishi, T. Kashiwada, S. Ishikawa, and M. Nishimura, "Silica-based functional fibers with enhanced nonlinearity and their applications," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 5, no. 5, pp. 1385–1391, 1999.
- [18] M. Monerie, "Propagation in doubly clad single-mode fibers," *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, vol. 30, no. 4, pp. 381–388, 1982.
- [19] S. Kawakami and S. Nishida, "Characteristics of a doubly clad optical fiber with a low-index inner cladding," *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 10, no. 12, pp. 879–887, 1974.
- [20] P. Kaiser, E. Marcatili, and S. Miller, "A new optical fiber," *Bell System Technical Journal*, vol. 52, no. 2, pp. 265–269, 1973.
- [21] T. Birks, P. Roberts, P. S. J. Russell, D. Atkin, and T. Shepherd, "Full 2-D photonic bandgaps in silica/air structures," *Electronics letters*, vol. 31, no. 22, pp. 1941–1943, 1995.

- [22] T. A. Birks, J. C. Knight, and P. S. J. Russell, "Endlessly single-mode photonic crystal fiber," *Optics letters*, vol. 22, no. 13, pp. 961–963, 1997.
- [23] J. Knight, T. Birks, P. S. J. Russell, and D. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding," *Optics letters*, vol. 21, no. 19, pp. 1547–1549, 1996.
- [24] W. Wadsworth, R. Percival, G. Bouwmans, J. Knight, and P. Russell, "High power air-clad photonic crystal fibre laser," *Optics express*, vol. 11, no. 1, pp. 48–53, 2003.
- [25] L. Bigot and P. Roy, "Fibres à cristal photonique: 10 ans d'existence et un vaste champ d'applications," *Images de la physique*, pp. 71–80, 2007.
- [26] J. Knight, T. Birks, R. Cregan, P. S. J. Russell, and J.-P. De Sandro, "Large mode area photonic crystal fibre," *Electronics Letters*, vol. 34, no. 13, pp. 1347–1348, 1998.
- [27] N. Mortensen, M. D. Nielsen, J. R. Folkenberg, A. Petersson, and H. R. Simonsen, "Improved large-mode-area endlessly single-mode photonic crystal fibers," *Optics Letters*, vol. 28, no. 6, pp. 393–395, 2003.
- [28] T. Schreiber, F. Röser, O. Schmidt, J. Limpert, R. Iliew, F. Lederer, A. Petersson, C. Jacobsen, K. Hansen, J. Broeng *et al.*, "Stress-induced single-polarization single-transverse mode photonic crystal fiber with low nonlinearity," *Optics Express*, vol. 13, no. 19, pp. 7621–7630, 2005.
- [29] B. S. Kawasaki, K. O. Hill, and R. Lamont, "Biconical-taper single-mode fiber coupler," *Optics Letters*, vol. 6, no. 7, pp. 327–328, 1981.
- [30] K. Jedrzejewski, F. Martinez, J. D. Minelly, C. Hussey, and F. Payne, "Tapered-beam expander for single-mode optical-fibre gap devices," *Electronics Letters*, vol. 22, no. 2, pp. 105–106, 1986.
- [31] T. Brophy, L. Bobb, and P. Shankar, "In-line singlemode fibre interferometer via concatenated biconical tapers," *Electronics Letters*, vol. 29, no. 14, pp. 1276–1277, 1993.
- [32] C. Barriain, I. R. Matías, F. J. Arregui, and M. Lopez-Amo, "Optical fiber humidity sensor based on a tapered fiber coated with agarose gel," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 69, no. 1, pp. 127–131, 2000.
- [33] S. Leon-Saval, T. Birks, W. Wadsworth, P. S. J. Russell, and M. Mason, "Supercontinuum generation in submicron fibre waveguides," *Optics Express*, vol. 12, no. 13, pp. 2864–2869, 2004.
- [34] M. Foster and A. Gaeta, "Ultra-low threshold supercontinuum generation in sub-wavelength waveguides," *Optics Express*, vol. 12, no. 14, pp. 3137–3143, 2004.
- [35] J. Picot-Clemente, "Etude de sources supercontinuum à fibres optiques en verre de tellurite pour la spectroscopie d'absorption moyen infrarouge appliquées à la détection de gaz," Ph.D. dissertation, Dijon, 2015.
- [36] R. H. Stolen, "Nonlinearity in fiber transmission," *Proceedings of the IEEE*, vol. 68, no. 10, pp. 1232–1236, 1980.
- [37] B. Ung and M. Skorobogatiy, "Chalcogenide microporous fibers for linear and nonlinear applications in the mid-infrared," *Optics express*, vol. 18, no. 8, pp. 8647–8659, 2010.
- [38] A. Kudlinski and A. Mussot, "Sources supercontinuum a fibre optique - la révolution du laser blanc," 2011.
- [39] J. M. Stone and J. C. Knight, "Visibly "white" light generation in uniform photonic crystal fiber using a microchip laser," *Optics Express*, vol. 16, no. 4, pp. 2670–2675, 2008.
- [40] I. Savellii, J. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J. Dudley *et al.*, "Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation," *Optical Materials*, vol. 33, no. 11, pp. 1661–1666, 2011.
- [41] P.-Y. Bony, "Nouvelles fibres optiques pour la photonique du moyen infrarouge," 2012.
- [42] A. Bendahmane, F. Braud, M. Conforti, B. Barviau, A. Mussot, and A. Kudlinski, "Dynamics of cascaded resonant radiations in a dispersion-varying optical fiber," *Optica*, vol. 1, no. 4, pp. 243–249, 2014.

- [43] A. M. Heidt, A. Hartung, G. W. Bosman, P. Krok, E. G. Rohwer, H. Schwoerer, and H. Bartelt, “Coherent octave spanning near-infrared and visible supercontinuum generation in all-normal dispersion photonic crystal fibers,” *Optics express*, vol. 19, no. 4, pp. 3775–3787, 2011.
- [44] C. Finot, B. Kibler, L. Provost, and S. Wabnitz, “Beneficial impact of wave-breaking for coherent continuum formation in normally dispersive nonlinear fibers,” *JOSA B*, vol. 25, no. 11, pp. 1938–1948, 2008.
- [45] S. Coen, A. H. L. Chau, R. Leonhardt, J. D. Harvey, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, and P. S. J. Russell, “Supercontinuum generation by stimulated Raman scattering and parametric four-wave mixing in photonic crystal fibers,” *JOSA B*, vol. 19, no. 4, pp. 753–764, 2002.
- [46] A. Kudlinski, V. Pureur, G. Bouwmans, and A. Mussot, “Experimental investigation of combined four-wave mixing and Raman effect in the normal dispersion regime of a photonic crystal fiber,” *Optics letters*, vol. 33, no. 21, pp. 2488–2490, 2008.
- [47] G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics*. Academic press, 2007.
- [48] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, “Supercontinuum generation in photonic crystal fiber,” *Reviews of modern physics*, vol. 78, no. 4, p. 1135, 2006.
- [49] G. Ghosh, “Sellmeier coefficients and chromatic dispersions for some tellurite glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 10, pp. 2828–2830, 1995.

CHAPITRE II :

**LES VERRES DE TELLURITE POUR LA
GENERATION DE SUPERCONTINUUM
DANS LES FIBRES OPTIQUES**

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	41
2. MATERIAUX VITREUX POUR FIBRES INFRAROUGES	42
3. LES VERRES DE TELLURITE : ETAT DE L'ART	44
3.1. Paramètres thermiques	45
3.2. Dispersion, indices linéaires et non linéaires.....	45
3.3. Fenêtre de transparence	46
3.3.1. <i>Limite de transmission UV/visible</i>	46
3.3.2. <i>Limite aux hautes longueurs d'ondes</i>	47
3.3.3. <i>Absorptions par des impuretés</i>	48
4. PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE	50
4.1. Origine des impuretés OH.....	51
4.1. Pré-séchage des précurseurs	52
4.2. Procédés en atmosphère réactive.....	52
4.3. Emploi d'agents déshydratants	54
4.4. Bilan	55
5. GENERATION DE SC DANS LES FIBRES TELLURITE	55
6. CONCLUSION	58
BIBLIOGRAPHIE	59

LES VERRES DE TELLURITE POUR LA GÉNÉRATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FIBRES OPTIQUES

1. INTRODUCTION

Les proches et moyens infrarouges sont des domaines de longueurs d'ondes d'intérêt et à fort potentiel applicatif. Comme représenté sur la Figure II.1, on y trouve plusieurs bandes de transparence de l'atmosphère terrestre. La spectroscopie dans ces plages de longueurs d'ondes est très intéressante, notamment pour la détection de polluants ou gaz à effet de serre mais aussi de certains explosifs. Par ailleurs, l'imagerie thermique par caméra infrarouge, ou le développement de contre-mesures et systèmes lidars sont aussi envisageables dans ces régions du spectre électromagnétique. Cependant, la plupart des applications évoquées nécessite l'emploi de sources cohérentes spatialement, d'assez forte puissance et suffisamment larges spectralement pour recouvrir la fenêtre de transmission de l'atmosphère. De tels systèmes peuvent être, entre autres, réalisés à partir des phénomènes d'élargissements spectraux de type supercontinuum.

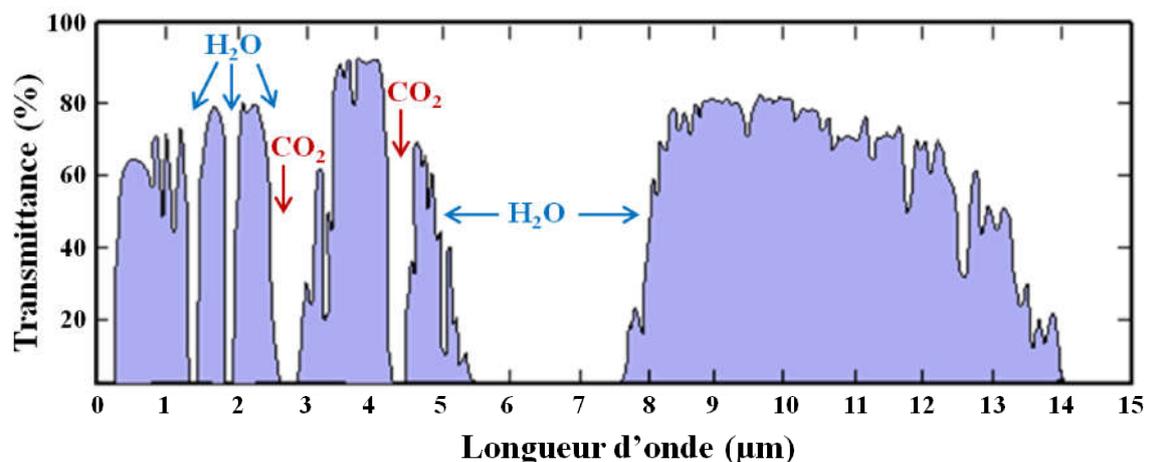


Figure II.1 : Spectre de transmission de l'atmosphère terrestre.

La thématique de la génération de supercontinuum (SCG), que ce soit dans les fibres optiques ou le matériau massif, suscite depuis de nombreuses années beaucoup d'intérêt de la part de la communauté scientifique. Dès les années 70, suite à une décennie de développement des sources laser, Alfano et Chapiro [1] présentent des élargissements spectraux dans des verres borosilicates. Dans le même temps, l'amélioration en termes de pertes des fibres optiques pour les télécoms font de ces guides d'ondes des systèmes parfaitement adaptés à la génération de supercontinuum. Cependant, il faut attendre le développement des fibres microstructurées, pour observer des élargissements spectraux très étendus dans des systèmes fibrés à base de silice. Ainsi, Ranka et Wadsworth [2, 3] présentent les premiers

supercontinua dans des fibres à cristal photonique (PCF) air/silice en 2000. Suite à ces travaux, la limite de transmission des verres à base de SiO_2 située à $2.3 \mu\text{m}$ est très vite atteinte. Beaucoup d'efforts sont alors réalisés pour fabriquer des fibres adaptées à la SCG, à partir de matériaux vitreux alternatifs. Les non linéarités apportées, que ce soit par le matériau (indice non linéaire élevé) ou par le guide d'onde (faible aire effective) encouragent l'emploi de lasers de pompe compacts et moins puissants. Cela accélère alors le développement de sources large bande dans l'IR à très faible encombrement. Certaines sociétés comme "le verre fluoré" [4] ou "Omni S*ciences*" [5] commencent alors à commercialiser des sources compactes fonctionnant dans le MIR. On présente sur la Figure II.2, les spectres de transmission dans l'IR sur bulk, des principaux verres envisagés en alternative à la silice.

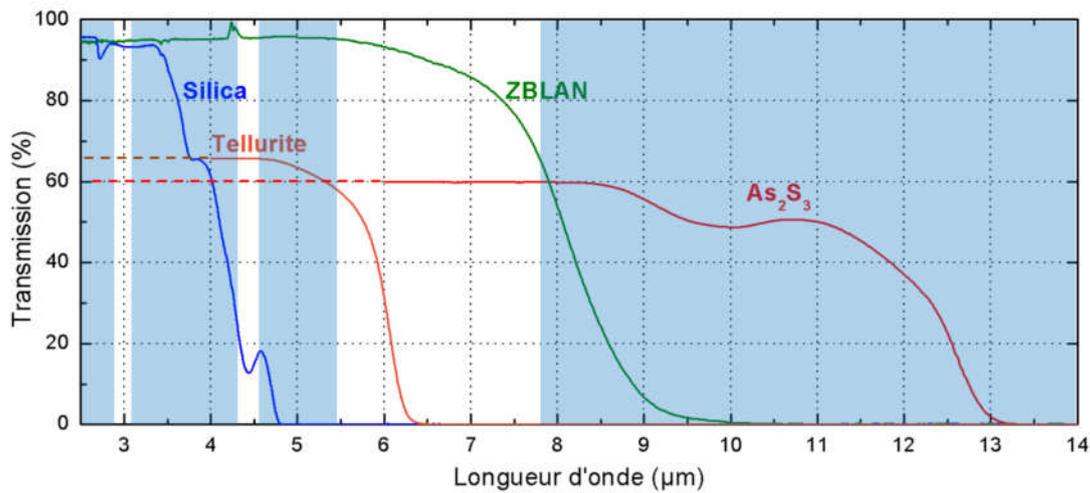


Figure II.2 : Spectre de transmission de différents verres sur matériau massif. Les zones en bleu correspondent aux bandes de transparence de l'atmosphère terrestre.

2. MATERIAUX VITREUX POUR FIBRES INFRAROUGES

Il existe plusieurs systèmes vitreux adaptés à la génération de supercontinuum dans l'infrarouge à partir de fibres optiques. On trouve les chalcogénures (GLS, As_2S_3 , etc.), les fluorures (InF_3 , ZBLAN) et les verres d'oxydes (silicates, verres Schott, germanates, tellurites, etc.). La principale caractéristique recherchée est bien sûr une fenêtre de transparence étendue dans l'IR. Ensuite, ce sont de forts indices linéaires et non linéaires. On trouve sur la Figure II.3 [6] les valeurs de ces indices pour différents verres transparents dans l'infrarouge. Un autre paramètre important est le zéro de dispersion (ZDW). Comme évoqué dans le chapitre précédent au paragraphe I.3.3, le pompage en régime anormal et proche du ZDW est plus propice à la génération de supercontinuum étendu dans l'IR. Or, plus on s'éloigne dans l'infrarouge, moins il existe de sources adaptées à la SCG, c'est à dire suffisamment puissantes et de durée d'impulsion faible. Au-delà de $2 \mu\text{m}$, seules les sources de fort encombrement de type OPA/OPO sont disponibles. Pour certains verres, la gestion de la dispersion est donc très importante, surtout pour le développement de systèmes compacts. L'atténuation du matériau

doit être aussi prise en compte. Certains verres sont très non linéaires, mais leur fabrication n'est pas totalement maîtrisée, et ils présentent des pertes optiques qui pénalisent la SCG. C'est le cas des chalcogénures et tellurites, qui montrent des niveaux d'atténuation 1000 fois supérieurs à celui de la silice. Par ailleurs, la fabrication de guides d'ondes de bonne qualité nécessite une stabilité thermique (résistance à la cristallisation lors du fibrage) des matériaux. Nous développons ce sujet plus en détails pour les verres de tellurite dans la section suivante. Chaque système vitreux cité précédemment possède ses avantages et ses inconvénients. Pour une meilleure comparaison, nous avons regroupé les propriétés importantes de chaque verre dans le Tableau II.1.

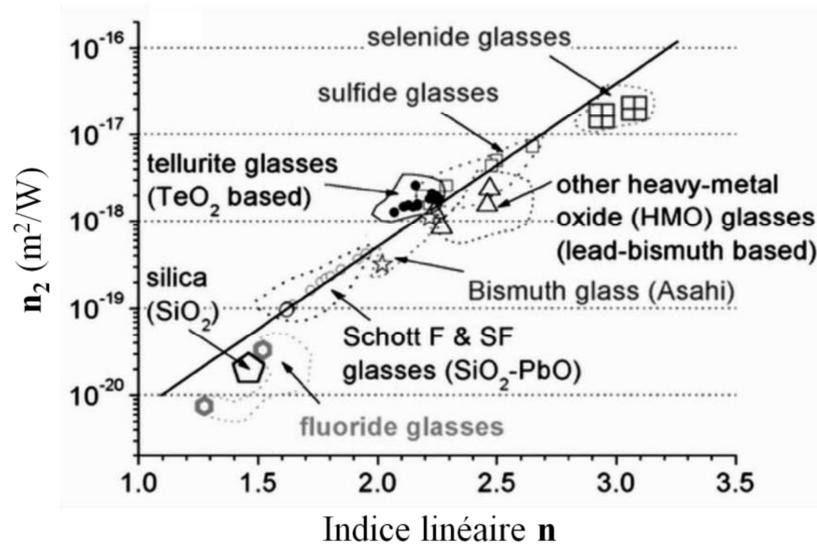


Figure II.3 : Indices linéaires et non linéaires de différents verres mesurés à 1.06 et 1.55 μm selon le système vitreux (précisions dans le Tableau II.1).

On remarque que ce sont les chalcogénures qui ont la plus large fenêtre de transparence dans l'IR (jusqu'à 20 μm sur bulk pour certains) ainsi que les plus forts indices linéaires et non linéaires (n_2 jusqu'à 400 fois supérieur à celui de la silice). Cependant, leur zéro de dispersion (ZDW) se situe à des longueurs d'ondes éloignées dans l'infrarouge. Le pompage en régime anormal nécessite pour ces verres une très bonne gestion de la dispersion. Les verres de fluorures, quant à eux, transmettent relativement loin dans l'infrarouge (jusqu'à 8 μm sur bulk) et possèdent un ZDW acceptable à 1.62 μm . Néanmoins, ils sont très peu non-linéaires, avec un n_2 comparable à celui de la silice. Entre les deux, on trouve certains verres d'oxydes comme les germanates, les tellurites et les verres d'oxyde de bismuth. Leur fenêtre de transparence s'étend jusqu'à 6-8 μm et leur ZDW se situe autour de 2 μm . Ils bénéficient aussi d'indices non linéaires plutôt élevés (n_2 20 fois plus important que la silice pour les tellurites).

Pour ces travaux de thèse, nous avons choisi de travailler avec la famille des tellurites. Ses forts indices linéaires et non linéaires ainsi que sa fenêtre de transparence font de ce matériau un bon candidat pour la génération de supercontinuum dans le moyen infrarouge, jusqu'à environ 4.5 μm . Par ailleurs, les verres à base de TeO_2 sont faciles à fabriquer et à mettre en forme, comme nous le décrivons par la suite. Ceci est un atout pour le développement de guides d'ondes spéciaux adaptés à l'optique non linéaire.

Tableau II.1 : Propriétés optiques importantes des verres chalcogénures, fluorures et d'oxydes.

	Limite UV/vis Bulk	Limite IR Bulk	n_L	$n_2 \times 10^{20}$ (m ² /W)	ZDW (μm)	Sources
CHALCOGENURES						
GSL	500 nm	~20 μm	2.41 à 1.55 μm	216 à 1.55 μm	-	[7, 8]
As ₂ S ₃	550 nm	12 μm	2.44 à 1.55 μm	594 à 1.55 μm	4.81	[6, 9-11]
As ₂ Se ₃	1 μm	~20 μm	2.81 à 1.55 μm	1100 à 1.55 μm	~6	[8, 12, 13]
FLUORURES						
ZBLAN	200 nm	8 μm	1.5 à 1.06 μm	3.3 à 1.06 μm	1.62	[14-18]
OXYDES						
Silicates	190 nm	2.4 μm	1.45 à 1.06 μm	2.7 à 1.06 μm	1.26	[17, 19]
Silicates de Plomb	400 nm	2.4 μm	1.81 à 1.06 μm	41 à 1.06 μm	2.00	[20]
Oxyde de Bismuth	450 nm	8 μm	2.02 à 1.55 μm	32 à 1.55 μm	2.29	[21-23]
Phosphates	250 nm	1.8 μm	1.5 à 1.06 μm	<9 à 800 nm	-	[24-30]
Germanates	320 μm	5.5 μm	1.80 à 1.06 μm	22 à 1.06 μm	1.78	[19, 31-34]
Tellurites	380 μm	6 μm	2.03 à 1.55 μm	51 à 1.06 μm	2.24	[17, 19]

3. LES VERRES DE TELLURITE : ETAT DE L'ART

Les premières études concernant les tellurites ont été menées par Stanworth en 1952 [35]. Dans ses travaux, il étudie des systèmes ternaires dont l'élément majoritaire est le TeO₂. L'oxyde de Tellure est un formateur de réseau, cependant il vitrifie très difficilement seul. Il est nécessaire de lui ajouter des oxydes modificateurs et intermédiaires pour former un matériau vitreux. Dans la littérature [36, 37], on trouve le TeO₂ associé à de multiples éléments tels que GeO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, Bi₂O₃, Ga₂O₃, BaO, PbO, WO₃, ZnO, Ta₂O₅, La₂O₃, Nb₂O₅, Tl₂O, Na₂O, Li₂O, K₂O, etc. Il existe donc de nombreuses compositions différentes disponibles intégrant parfois d'autres formateurs de réseau. Par convention, on note les compositions avec les premières lettres des oxydes impliqués, suivies de la concentration molaire correspondante. Ainsi, le verre de composition 80% TeO₂ - 10% ZnO - 10% Na₂O est noté TZN 80-10-10. S'il y a ambiguïté, on pourra désigner un oxyde avec deux lettres, comme par exemple pour différencier TeO₂ et Ta₂O₅ dans TTaZ. En général les verres de tellurite sont fabriqués par la méthode de fusion-coulée. Les précurseurs, sous formes de poudres, sont mélangés et placés dans un creuset (en or, platine, alumine ou autres). On porte ensuite ce mélange à suffisamment haute température (entre 700 et 900°C) pour former un bain liquide. Pour éviter la réduction du tellure (formation de tellure métallique au détriment de sa forme oxydée), la synthèse se déroule sous atmosphère oxydante (sous air ou O₂). On réalise ensuite une trempe en versant le verre liquide dans un moule préchauffé autour de sa T_g.

Pour la génération de supercontinuum dans des fibres, certains paramètres physiques ont plus d'importance que d'autres. Pour le choix de la composition du verre, on sera par exemple

attentif aux températures de transition vitreuse et de cristallisation, à la fenêtre de transparence, aux indices linéaires et non linéaires, etc.

3.1. Paramètres thermiques

Les verres de tellurite sont des verres courts, c'est-à-dire qu'ils possèdent des températures de ramollissement assez basses (légèrement au dessus de la T_g). Généralement, on caractérise un verre par sa température de transition vitreuse notée T_g . Elle indique la gamme de températures dans laquelle le matériau passe de l'état solide vitreux à liquide visqueux, comme expliqué dans le chapitre I paragraphe I.1.1.2. Pour les matériaux à base de TeO_2 , sa valeur varie entre 250°C et 450°C selon la composition. Une autre température importante est la température de cristallisation T_x . Pour des températures voisines de T_x , les réarrangements atomiques sont facilités, et la formation de cristaux est possible. L'écart entre T_x et T_g noté ΔT , est caractéristique de la stabilité du verre. Ce paramètre est crucial pour la fabrication de fibres optiques. En effet, le procédé d'étirage se déroule dans un domaine de températures supérieures à la température de transition vitreuse, où le matériau peut se déformer suffisamment. Lors de ce processus, il est important que le matériau ne se dévitrifie pas. La formation de défauts de type microcristaux entraîne de fortes pertes par diffusion. Empiriquement, on considère qu'un verre est fibrable pour $\Delta T > 100^\circ\text{C}$. Plus l'écart $T_x - T_g$ est grand, plus le matériau est stable, et plus il sera facile de le mettre en forme.

Dans la littérature, les compositions les plus répandues pour la fabrication de fibres optiques sont celles où l'oxyde de tellure est associé aux oxydes de zinc ou de tungstène. On trouve des verres du type $\text{TeO}_2\text{-ZnO-R}_x\text{O}_y$ et $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_x\text{O}_y$ où R_xO_y est un autre oxyde comme Na_2O , ou La_2O_3 , Nb_2O_5 , etc. Il existe bien sûr des systèmes quaternaires ou encore à cinq éléments.

3.2. Dispersion, indices linéaires et non linéaires

La grande polarisabilité de l'oxyde de tellure confère aux verres de tellurite un fort indice de réfraction linéaire. A $1.55 \mu\text{m}$, sa valeur se situe autour de 2, selon la composition. En général, c'est le pourcentage molaire de TeO_2 qui gouverne la valeur de l'indice. Par exemple, pour un verre de composition $(80-x) \text{TeO}_2 - 20 \text{ZnO} - x \text{BaO}$, l'indice linéaire baisse lorsque la proportion de TeO_2 diminue [38]. Cependant certains oxydes formateurs ou intermédiaires peuvent influencer la valeur de l'indice. Ainsi, le GeO_2 et P_2O_5 ont tendance à l'abaisser jusqu'à environ 1.7 à $1.55 \mu\text{m}$ [39]. A contrario, PbO , Bi_2O_3 , Tl_2O , WO_3 , Ta_2O_5 , Na_2O et Nb_2O_5 contribuent à augmenter sa valeur. A $1.55 \mu\text{m}$, il existe des compositions pour lesquelles l'indice de réfraction linéaire vaut 2.2 [40].

Comme évoqué précédemment, les verres de tellurite possèdent aussi un fort indice non linéaire. A $1.55 \mu\text{m}$, il varie entre $1.7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ et $5.9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ [41-44] selon la composition. Les principaux oxydes qui contribuent à son augmentation sont Bi_2O_3 , Li_2O , WO_3 et Nb_2O_5 [45].

Enfin, on caractérise les verres de tellurite par leur longueur d'onde de dispersion nulle (ZDW), qui sépare les domaines de dispersion normale et anormale. Le ZDW pour la plupart

des verres de TeO_2 se situe à $2.3 \mu\text{m}$, mais il peut atteindre $2.5 \mu\text{m}$ pour les verres contenant de l'oxyde de Thallium [19].

3.3. Fenêtre de transparence

3.3.1. Limite de transmission UV/visible

Dans les verres, la fenêtre de transparence est limitée par le band gap aux basses longueurs d'ondes et par l'absorption multiphonon aux plus hautes. Les verres de tellurite transmettent la lumière aux basses longueurs d'ondes jusqu'à 400 nm . Leur transmission dans le visible varie légèrement en fonction de la composition. On constate sur la Figure II.4, que le verre ne prend pas la même teinte suivant les oxydes qu'il contient. Les verres de $\text{TeO}_2 - \text{BaO}_2 - \text{ZnO}$ (c) sont complètement transparents dans le visible alors que les $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{NaO}_2$ (b) prennent une teinte jaune et les $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (c) sont orangés. Dans la littérature [46], il est d'ailleurs reconnu que la concentration d'oxyde de tungstène influe sur la transparence aux courtes longueurs d'ondes. Dans ces travaux, il est montré que plus le pourcentage molaire de WO_3 dans la composition du verre est important, et plus la limite « band gap » est décalée vers les hautes longueurs d'ondes. Aucune explication n'est cependant donnée concernant cette observation. Par ailleurs, le creuset utilisé lors de la synthèse influence aussi la transmission dans le visible [47]. Pour exemple, on voit sur la Figure II.4, qu'un verre TZN 80-10-10 fait en creuset platine (d) prend une teinte jaune, alors que lorsqu'il est fabriqué en creuset or (e), il est complètement transparent dans le visible. On attribue ce phénomène à la dissolution du platine dans le bain liquide au moment de la synthèse. Selon Churbanov [48], ces impuretés dissoutes n'absorbent pas dans l'infrarouge. Des travaux concernant les verres de phosphates [49] montrent qu'on retrouve le platine sous la forme Pt^{4+} , cependant aucune étude n'a été menée à ce sujet pour les tellurites. Le même phénomène de coloration peut être observé lors de la croissance de monocristaux de TeO_2 par la méthode de Brigman [50]. On trouve d'autre part, des impuretés de type métaux de transition. Sous leurs formes oxydées, ils absorbent principalement dans le visible, mais provoquent de la diffusion lorsqu'ils sont sous forme réduite. Généralement, ils proviennent des précurseurs utilisés pour la fabrication des verres.

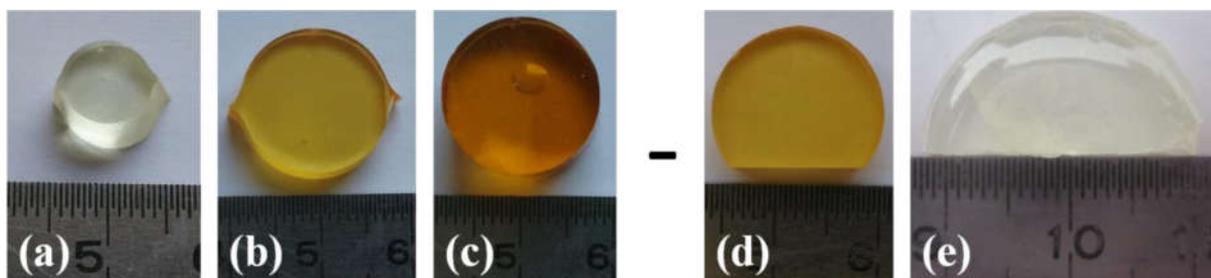


Figure II.4 : Photos de verres tellurite de composition (a) TBZ, (b) TZN, (c) TWNb faits en creuset platine ; et de composition TZN 80-10-10 fait en creuset platine (d) et or (e).

3.3.2. Limite aux hautes longueurs d'ondes

Aux plus hautes longueurs d'ondes, la transmission est limitée par les absorptions dues aux vibrations des liaisons de la matrice vitreuse. Ce phénomène dépend bien sûr de la composition du verre. Il apparaît que certains oxydes intermédiaires et modificateurs décalent la limite de transparence vers les plus basses longueurs d'ondes. Sur la Figure II.5, on donne la transmission sur bulk des verres de composition TZN 80-10-10 (trait continu rouge) et TWNb 83-6-11 (trait continu bleu) dans l'infrarouge. Pour comparaison, on donne la transmission du monocristal de TeO₂ (trait pointillé noir) [50]. On constate sur la Figure II.5 que le verre de TZN transmet la lumière aussi loin dans l'infrarouge que le monocristal de TeO₂ et préserve donc la totalité de la fenêtre de transmission intrinsèque à l'oxyde de tellure. Il faut noter que les verres ont été purifiés, et ne souffrent pas des absorptions dues aux impuretés de type OH que nous évoquons par la suite. Les oxydes de niobium et tungstène sont connus [46] pour décaler la limite multiphonon vers les plus basses longueurs d'ondes. On peut expliquer ce phénomène, en considérant l'énergie de phonon des oxydes. Si un oxyde possède une énergie de phonon supérieure à celle de TeO₂, alors il aura tendance à réduire la fenêtre de transparence du verre aux hautes longueurs d'ondes. On donne dans le Tableau II.2 les énergies de phonon de certains oxydes [51-53] et les longueurs d'ondes de l'absorption principale et de ses harmoniques.

Tableau II.2 : Energies de phonon de certains oxydes et les longueurs d'ondes d'absorption correspondantes (issu de [51-53]).

	Energie de Phonon (cm ⁻¹)	Absorption principale (μm)	Première harmonique (μm)	Deuxième harmonique (μm)	Troisième harmonique (μm)
B ₂ O ₃	1400	7.1	3.6	2.4	1.8
P ₂ O ₅	1200	8.3	4.2	2.8	2.1
SiO ₂	1100	9.1	4.5	3.0	2.3
WO ₃	925	10.8	5.4	3.6	2.7
GeO ₂	900	11.1	5.6	3.7	2.8
Nb ₂ O ₅	860	11.6	5.8	3.9	2.9
TeO₂	650	15.4	7.7	5.1	3.8
Ta ₂ O ₅	550	18.2	9.1	6.1	4.5
Ga ₂ O ₃	500	20.0	10.0	6.7	5.0
La ₂ O ₃	450	22.2	11.1	7.4	5.6
ZnO	235	42.6	21.3	14.2	10.6
Bi ₂ O ₃	235	42.6	21.3	14.2	10.6
BaO	200	50.0	25.0	16.7	12.5
PbO	180	55.6	27.8	18.5	13.9

En général, au-delà de la troisième harmonique, l'absorption n'est plus assez importante pour perturber la transmission de la lumière. L'énergie de phonon s'avère donc être un paramètre

important pour le choix des oxydes ajoutés à TeO₂ pour former du verre. On privilégiera les oxydes comme Ga₂O₃, BaO, PbO, ZnO, Ta₂O₅, La₂O₃ et Bi₂O₃.

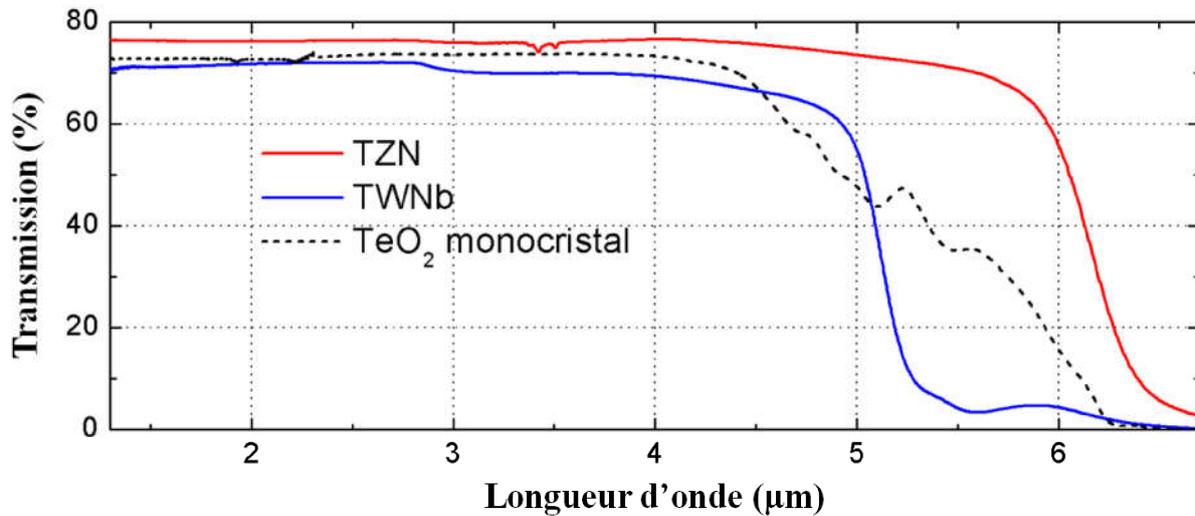


Figure II.5 : Transmissions sur bulk dans l'IR des verres à base de TZN et TWNb comparées à celle du monocristal de TeO₂ [50].

3.3.3. Absorptions par des impuretés

Les absorptions liées aux métaux de transitions peuvent être facilement réduites dans les verres de tellurite par l'utilisation de précurseurs de grande pureté. Il est possible de trouver la grande majorité des oxydes couramment employés à des puretés de 99,999% chez différents fournisseurs. Ces puretés concernent les pollutions de type métalliques uniquement, qu'il est simple de doser de façon précise, même pour de très faibles quantités. Pour les entités organiques, le dosage n'est pas possible, comme par exemple pour l'eau, qui est alors l'impureté la plus contraignante. H₂O seul absorbe à plusieurs longueurs d'ondes dans l'infrarouge. D'autre part, des groupements hydroxyles peuvent se retrouver dans la matrice, après réaction du matériau avec de l'eau, adsorbée sur les poudres de précurseur ou incorporée au cours de la synthèse :



Dans les verres d'oxyde de tellure, les groupements Te-OH peuvent se former, et leurs vibrations entraînent des absorptions entre 3 et 5 μm. On en distingue trois variétés différentes. Les groupements Te-OH libres, et ceux fortement ou faiblement liés par liaison hydrogène. On regroupe dans le Tableau II.3 les différentes absorptions attribuées à l'eau situées dans la bande optique utile des verres de tellurite. Les différentes énergies de vibration sont attribuées [54] en se basant sur les nombreuses études menées pour les verres de SiO₂ [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]. Il faut noter que l'on distingue les groupements Te-OH fortement ou faiblement liés par la longueur de leur liaison hydrogène, comme cela a été montré dans la silice [62] mais aussi dans les matériaux de metatellurate. Libowitziky a montré que dans des minéraux [63], il existe une corrélation entre la longueur de la liaison hydrogène et la fréquence de vibration des groupements OH dont le proton est engagé dans cette liaison. Plus

la distance est faible, plus la fréquence est faible. Par exemple, dans les minéraux de metatellurate [64], on attribue par ce raisonnement les absorptions à 2320 cm^{-1} ($4.31 \text{ }\mu\text{m}$) et 2926 cm^{-1} ($3.42 \text{ }\mu\text{m}$) aux groupements Te-OH engagés dans une liaison hydrogène dont la longueur est respectivement 2.548 \AA et 2.634 \AA .

Tableau II.3 : Absorptions liées à l'eau dans les verres de tellurite (valeurs issues de [54-61]).

Energie de vibration (cm-1)	Longueur d'onde d'absorption (μm)	Attribué à	Ref
10640	0.94		
9090	1.10		
7250	1.38		
5350	1.87		
3800	2.63	Eau moléculaire (H ₂ O)	[65]
3700	2.70		
3610	2.77		
3520	2.84		
3145	3.18		
2000-1430	5.0-7.0		
3300	3.03		
3060	3.27	TeOH faiblement liés par liaison hydrogène	[66]
2290	4.37	TeOH fortement liés par liaison hydrogène	[54]

Le spectre de transmission d'un verre TZN 80-10-10 non purifié est donné sur la Figure II.7a (transmission sur pastille de verre). On constate que les absorptions à $3.3 \text{ }\mu\text{m}$ et $4.3 \text{ }\mu\text{m}$ perturbent énormément la transmission de la lumière et ce, même pour de faibles épaisseurs. La grande largeur de ces bandes d'absorption peut s'expliquer par le désordre de la matrice vitreuse. L'entourage des groupements Te-OH varie énormément ce qui induit une dispersion de leur fréquence de vibration. Par ailleurs, Plotnichenko [67] a démontré dans la silice qu'il existe plusieurs configurations pour la liaison hydrogène, comme représenté en Figure II.6. Soit le proton d'un groupement Si-OH se lie avec un oxygène voisin (a), soit les atomes d'hydrogène et d'oxygène de deux groupements Si-OH sont liés entre eux (b).

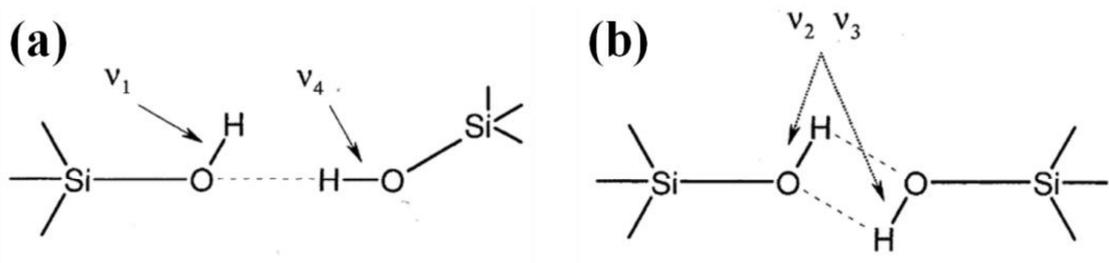


Figure II.6 : Configurations de la liaison hydrogène dans les verres de silice [67].

La bande d'absorption située à $2.7 \mu\text{m}$ dans la silice peut alors se décomposer en quatre vibrations de fréquences ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 . Dans le verre de tellurite de composition TZN 80-10-10, Joshi [66] décompose la vibration centrée à environ 3000 cm^{-1} ($3.33 \mu\text{m}$) et large de 800 cm^{-1} ($0.9 \mu\text{m}$) en quatre pics à 2750 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} et 3320 cm^{-1} (respectivement 3.64 , 3.33 , 3.27 et $3.01 \mu\text{m}$).

Les absorptions liées à l'eau moléculaire en-dessous de $3 \mu\text{m}$ ne sont pas visibles sur les transmissions du bulk. Cependant, un verre de tellurite fabriqué sans précaution particulière, c'est-à-dire à l'air libre, transmettra sur fibre seulement jusqu'à $1.8 \mu\text{m}$, comme on peut le voir sur la Figure II.7b. Dans ce cas, les plus grandes longueurs de transmission (plusieurs dizaines de centimètres) mettent en évidence les absorptions à $1.9 \mu\text{m}$ et $2.8 \mu\text{m}$ de l'eau moléculaire présente dans le matériau. Il est possible de purifier les verres de tellurite pour qu'ils transmettent la lumière sur fibre jusqu'à $4 \mu\text{m}$ comme cela sera montré dans le paragraphe II.4. Pour cela, il est nécessaire d'abaisser la concentration des groupements OH en-dessous de quelques ppm massiques. En effet, comme nous le décrivons plus en détail dans le paragraphe suivant, 1 ppm massique d'OH provoque dans les verres de tellurite environ 7 dB/m de pertes à $3 \mu\text{m}$ [68, 69].

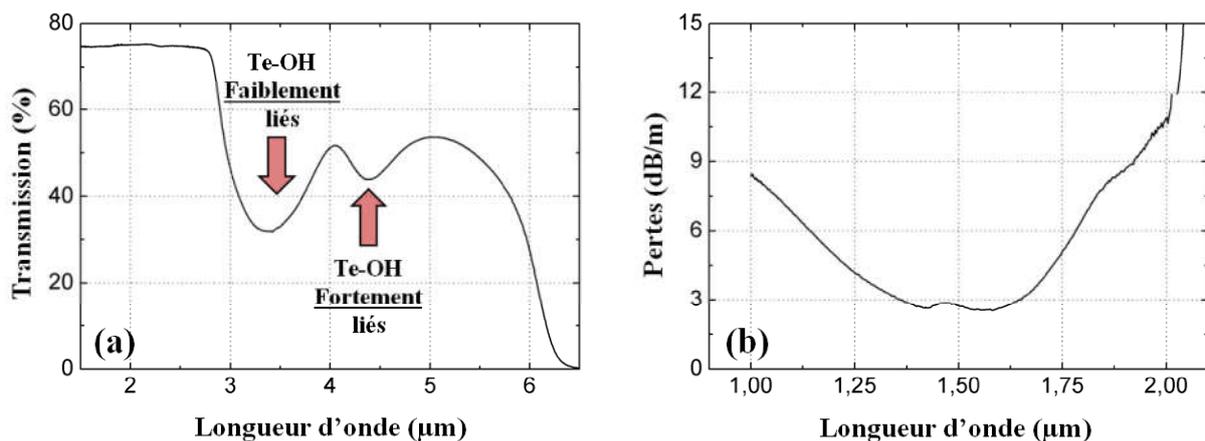


Figure II.7 : Spectre (a) de transmission sur bulk et (b) d'atténuation mesuré sur fibre mono-indice, d'un verre TZN 80-10-10 fabriqué sans contrôle de l'atmosphère (air humide).

4. PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE

Les verres de tellurite sont connus depuis plus de soixante ans maintenant, mais les premiers travaux sur fibres ont été seulement réalisés à partir des années 90 [37, 70]. Très vite la nécessité de purifier le matériau en eau est devenue évidente. Plusieurs groupes se sont intéressés à la thématique, et beaucoup de progrès ont été réalisés dans les années 2000. Comme nous le décrivons ensuite, les verres de tellurite peuvent être purifiés de deux manières, soit par des procédés physiques de déshydratation du matériau, avec le contrôle minutieux des conditions de synthèses (atmosphère, pré-séchage des précurseurs, etc.), soit par l'emploi d'agents chimiques déshydratants, le plus souvent des halogénures du type NaCl, NaF, ZnF₂, ZnCl, etc.

4.1. Origine des impuretés OH

Il est possible d'estimer la concentration des impuretés OH dans les verres de tellurite en se basant sur l'absorption à 3.3 μm . On définit la concentration massique $[\text{OH}]_{\text{mass}}$ en ions OH dans les verres de tellurite en ppm massiques par :

$$[\text{OH}]_{\text{mass}} = \frac{m_{\text{OH}}}{m_{\text{OH}} + m_{\text{verre}}} \times 10^6 \approx \frac{m_{\text{OH}}}{m_{\text{verre}}} \times 10^6 \quad \text{II.2.}$$

Où m_{OH} est la masse des ions OH présents dans le verre de masse m_{verre} . Pour 1 cm^3 de verre on peut alors écrire :

$$m_{\text{verre}} = \rho_{\text{verre}} \quad \text{et} \quad m_{\text{OH}} = \frac{[\text{OH}]}{N_A} M_{\text{OH}} \quad \text{II.3.}$$

Où ρ_{verre} est la densité du verre (5.35 g/cm^3 [71] pour les verres de TeO_2), M_{OH} la masse molaire en g/mol du groupement OH et N_A la constante d'Avogadro ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). $[\text{OH}]$ est la concentration d'ions OH dans le verre en ion/cm^3 . On l'exprime comme suit [68] :

$$[\text{OH}] = \frac{N_A}{\varepsilon} \alpha_{3.3\mu\text{m}} \quad \text{II.4.}$$

Où ε et $\alpha_{3.3\mu\text{m}}$ sont respectivement le coefficient d'extinction molaire du groupement OH et le coefficient d'absorption du verre mesuré à 3.3 μm . ε n'est pas connu dans les verres d'oxyde de tellure [68], on utilise donc sa valeur moyenne pour le pic d'absorption à 3550 cm^{-1} (2.9 μm) dans la silice [56, 72] ($\varepsilon_{\text{Silice}} = 49.1 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). En combinant les équations II.2, II.3 et II.4 on peut alors écrire la concentration en ions OH dans le verre en ppm massiques en fonction de l'absorption à 3.3 μm :

$$[\text{OH}]_{\text{mass}} = \frac{M_{\text{OH}}}{\varepsilon \rho_{\text{verre}}} \alpha_{3.3\mu\text{m}} \times 10^6 \quad \text{II.5.}$$

Avec cette formule on trouve qu'une concentration en ions OH de 1 ppm massique entraîne une absorption de 0.0155 cm^{-1} (soit 6.7 dB/m) dans le verre. Il faut tout de même considérer ce calcul avec précaution. La mesure du coefficient d'extinction molaire est difficile, et est soumise à controverse au sein de la communauté scientifique des matériaux vitreux. Certains auteurs [73] mesurent dans la silice des valeurs bien supérieures à celle donnée plus haut ($49.1 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Pour les tellurites, c'est la valeur couramment utilisée [68, 69, 74].

Concernant la provenance des impuretés OH, c'est l'atmosphère de synthèse qui en est la principale source. La fabrication de préforme de verre tellurite pour le développement de fibres optiques se fait par fusion-coulée. Cela nécessite un creuset ainsi que deux fours, un pour la synthèse et un autre pour le recuit. La fusion des précurseurs doit se faire sous atmosphère oxydante (air ou O_2 pur) et sèche. Des travaux menés précédemment dans notre équipe [69], montrent qu'une synthèse en enceinte étanche et sous atmosphère sèche d' O_2 (concentration en eau inférieure à 0.5 ppm vol), permet de réduire la concentration en ions

OH d'un facteur trente par rapport à une synthèse à l'air libre (passant de 480 ppm à 15 ppm). Cela a pour conséquence de repousser à $2.8 \mu\text{m}$ la limite de transmission sur fibre (initialement à $1.8 \mu\text{m}$). Ce procédé est relativement facile à mettre en place et permet un gain en transparence important dans l'IR. Cependant il n'est pas suffisant pour atteindre la limite des verres de tellurite donnée par l'absorption multiphonon, à environ $4 \mu\text{m}$.

Ensuite, ce sont les oxydes précurseurs qui représentent la deuxième source de contamination OH. Leur pureté est donnée pour les espèces inorganiques c'est-à-dire principalement les métaux de transition. En revanche, le dosage des entités organiques comme H_2O est très difficile. La teneur en eau des précurseurs dépend beaucoup de leur procédé de synthèse (extraction puis raffinage). Les carbonates sont par exemple réputés pour être une source importante d'humidité. Les groupements OH apportés par les précurseurs sont les plus difficiles à évacuer du verre. La purification des verres de tellurite consiste principalement à enlever l'eau présente dans ces précurseurs soit avant, soit pendant la synthèse.

4.1. Pré-séchage des précurseurs

Une solution pour évacuer les ions OH présents au sein des précurseurs est de faire un traitement thermique de ces poudres avant la synthèse. Le but est de désorber l'eau, en travaillant à des températures supérieures à la température d'évaporation de H_2O . Dans la littérature [47, 66, 74-77], on place en plus les précurseurs sous vide ou sous flux de dioxygène sec pour favoriser cette évaporation. Lin [75] procède par paliers de température successifs comme décrit sur la Figure II.8. Ce procédé n'est jamais utilisé seul dans la littérature car il ne réduit que légèrement les absorptions liées à l'eau et ne permet pas de les éliminer complètement.

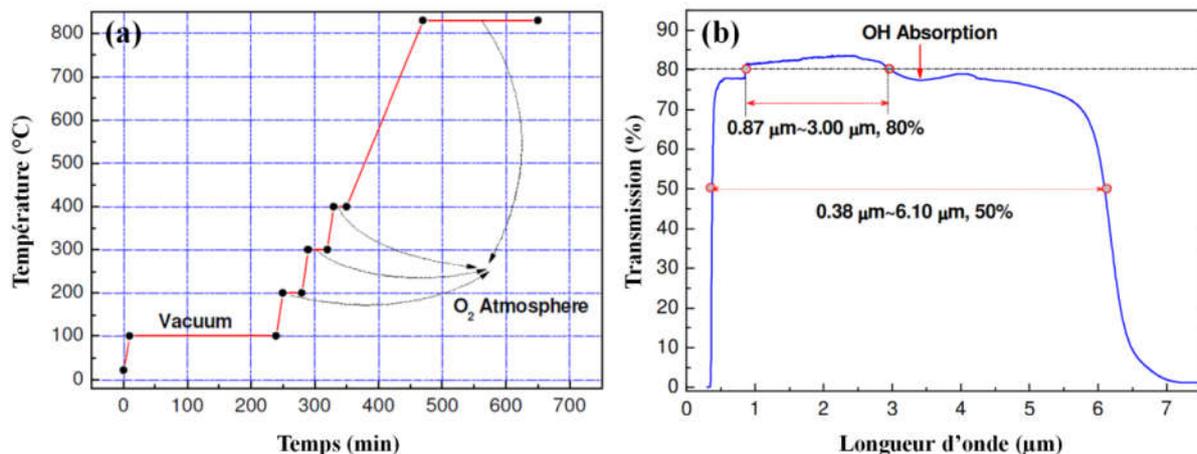


Figure II.8 : (a) Diagramme thermique du séchage et de la synthèse d'un verre tellurite et (b) transmission sur bulk du verre correspondant [75].

4.2. Procédés en atmosphère réactive

Une autre solution pour évacuer l'eau dans les verres de tellurite est d'agir sur le bain liquide au cours de la synthèse avec des gaz réactifs. Cette méthode est inspirée de la fabrication des préformes de silice pour les fibres télécoms. Dans ce cas, un réactif chloré (SOCl_2 mélangé à

O₂) est employé [78-80] et réagit à 800°C avec l'eau et les entités hydroxylés Si-OH pour former HCl et SO₂ [81] qui ne restent alors pas dans le verre car ils sont gazeux.



La fabrication des préformes de SiO₂ se fait par déposition de vapeur, ce qui n'est pas le cas pour les tellurites. Par conséquent, l'emploi de gaz réactifs pour leur purification doit être adapté à la fusion-coulée. Dans la littérature [66, 74, 75], la technique employée consiste à faire buller le gaz réactif dans le verre liquide. Comme pour la silice, le gaz est chloré (Cl₂ ou CCl₄) et généralement mélangé à du dioxygène. Le flux de gaz est transporté au moyen d'une tige en or ou en platine qui trempe dans le bain fondu. Ce procédé de purification se révèle efficace et permet de réduire l'absorption à 3.3 μm à 0.05 cm⁻¹ (Figure II.9c) ce qui correspond à une concentration en groupements OH d'environ 3 ppm. Cependant, cette méthode s'avère lourde et coûteuse d'un point de vu matériel, comme on peut le voir sur les schémas de montages expérimentaux issus de la littérature [66, 74] présentés sur la Figure II.9.

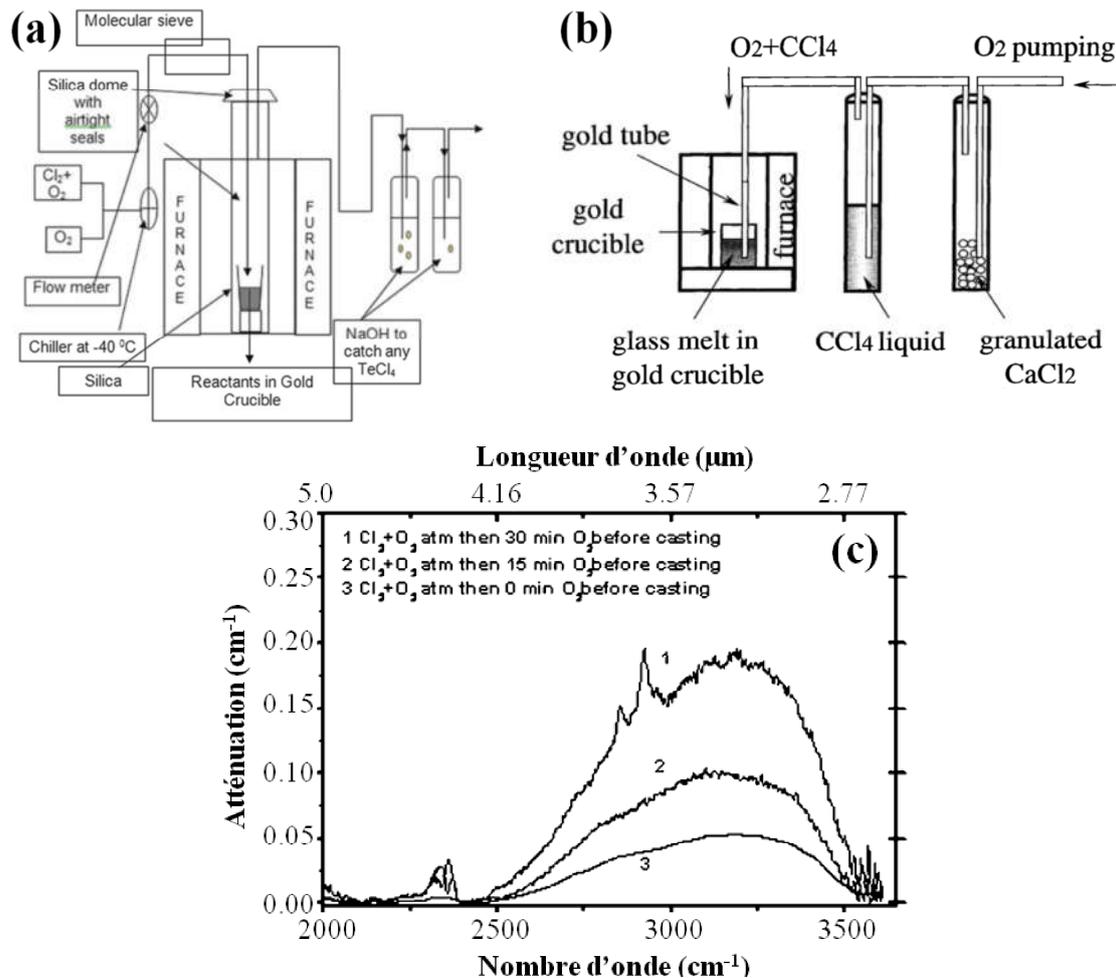
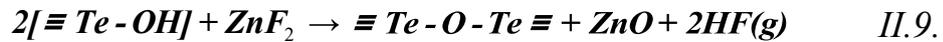


Figure II.9 : Schémas de dispositifs expérimentaux pour la purification par bullage dans le bain liquide reproduit de [66] (a) et [74] (b). (c) Spectre d'atténuation mesuré sur bulk d'un verre TZN 80-10-10 purifié par atmosphère réactive [66].

4.3. Emploi d'agents déshydratants

Une autre solution envisagée pour la purification des tellurites est l'emploi de réactifs déshydratants. Ce sont des halogénures, que l'on trouve sous forme de poudres. Plus précisément, ce sont les formes fluorées ou chlorées d'éléments généralement utilisés en tant qu'oxyde dans les verres de tellurite. On trouve ZnF_2 [44, 54, 68, 69, 77, 82-86], $ZnCl$ [87, 88], NaF [84], $NaCl$ [89], $PbCl_2$ [77, 89] ou encore BaF_2 , PbF_2 et CaF_2 [77]. Ils réagissent avec l'eau libre ou bien les groupements OH du verre au cours de la synthèse, et forment les gaz HCl ou HF qui sortent alors du bain liquide. On écrit en exemple les réactions entre ZnF_2 et H_2O ou la matrice tellurite hydratée :



De manière comparable on a pour NaCl :



Plusieurs études [48, 54, 71, 85, 90] montrent que, lorsque l'on utilise ce genre de réactifs, la durée de synthèse est un paramètre important. Plus elle est longue, et plus les composés halogénés auront le temps de réagir avec les impuretés OH pour les évacuer. Cependant, O'donnell [54] montre qu'au-delà de deux heures de synthèse, la concentration finale dans le verre en groupements hydroxyles ne diminue que très peu avec le temps. L'emploi d'agents déshydratants permet d'atteindre des niveaux record en termes d'absorption à 3.3 μm dans les verres de tellurite. Ainsi, Feng [89] atteint un niveau de pertes de 10 dB/m et Savelii [69] 14 dB/m entre 3 μm et 4 μm sur fibre optique.

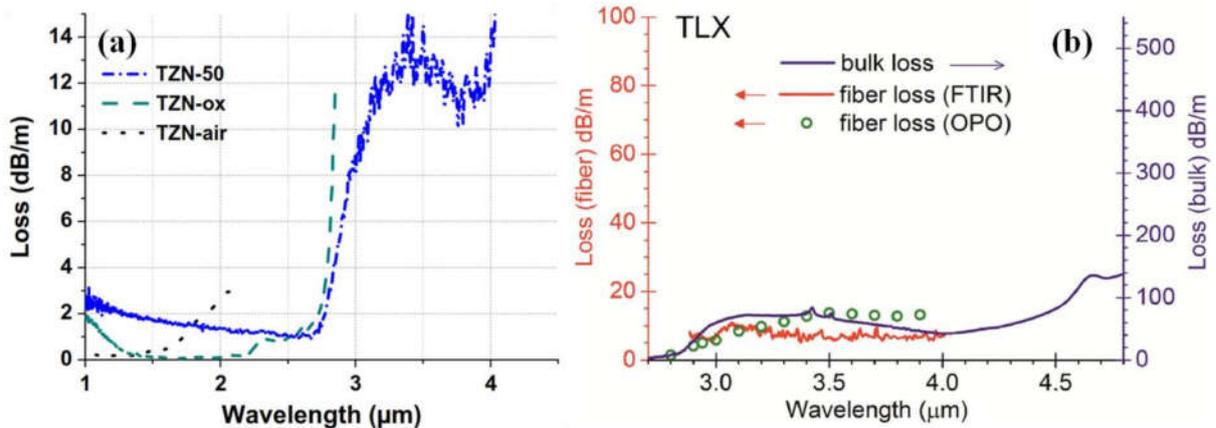


Figure II.10 : (a) Spectres d'atténuation tirés de la référence [69], mesurés sur fibre mono-indice en verre TZN 80-10-10 fait à l'air libre (TZN-air), en atmosphère sèche (TZN-ox) et purifié par ajout de 5% mol. de ZnF_2 (TZN-50). (b) Spectre d'atténuation issu de la référence [89], mesuré sur fibre mono-indice en verre de composition 60 TeO_2 - 20 PbO - 20 $PbCl_2$.

4.4. Bilan

Les différentes techniques de purification, combinées ou non, ont permis d'améliorer de manière importante la qualité des verres de tellurite en termes d'absorption OH. On résume dans le Tableau II.4, les meilleurs résultats concernant l'absorption OH à 3.3 μm dans les verres à base d'oxyde de tellure. Même si peu de travaux présentent des mesures sur fibres, il est maintenant possible de transmettre la lumière dans les guides d'ondes en TeO_2 jusqu'à environ 4 μm .

Tableau II.4 : Meilleurs résultats en termes de réductions des impuretés OH dans les tellurites

	Format échantillon	Pertes à 3,3 μm (dB/m)	Absorption à 3,3 μm ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)	Impuretés OH (ppm mass)	Pré-séchage précurseurs	Bullage	Agent(s) Déshydratant(s)	Réf
2015	Bulk	30	70	4.3	oui	O_2	$\text{PbF}_2 + \text{ZnF}_2$	[77]
2014	Bulk	12.5	29	1.8	oui	-	$\text{NaF} + \text{ZnF}_2$	[84]
2013	Bulk	22	50	3.1	-	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	-	[66]
2013	Fibre	14	32	2	-	-	ZnF_2	[69]
2013	Fibre	10	23	1.4	-	-	PbCl_2	[89]
2013	Bulk	0.5	7	0.1	-	-	ZnF_2	[91]

En gras les valeurs trouvées dans la référence

5. GENERATION DE SC DANS LES FIBRES TELLURITE

Au début des années 2000, la génération de supercontinua (SCG) conséquents dans le MIR devient envisageable dans les verres de TeO_2 . Grâce à l'émergence des fibres microstructurées et aux progrès réalisés sur la pureté du matériau, les premiers élargissements spectraux importants dans le MIR sont obtenus à partir de 2006 [92]. Dans le Tableau II.5, les principaux résultats de la littérature concernant la SCG dans les verres de tellurite sont répertoriés. On a indiqué l'étendue de l'élargissement spectral, le type de fibre employée (profil, ZDW), le type de pompe (longueur d'onde, régime temporel, puissance crête disponible), et le régime de dispersion. On illustre sur la Figure II.11, les différents profils transversaux des fibres utilisées dans ce tableau.

On constate dans le Tableau II.5, que la plupart des travaux concernant la génération de supercontinuum dans les tellurites ont été réalisés pour des fibres à cœur suspendu (FCS). Comme évoqué dans le chapitre I paragraphe I.2.2.2, ces guides d'ondes sont adaptés à la génération de supercontinuum. Ils permettent une gestion de la dispersion aisée, un fort confinement et de très faibles aires effectives ($< 10 \mu\text{m}^2$) avec une relative simplicité de fabrication. Nous présentons dans le chapitre IV, la SCG dans de telles fibres pour différents types de pompes (régime temporel et de dispersion, puissance).

Tableau II.5 : Générations de Supercontinuum dans les tellurites (littérature)

	Etendue du spectre (μm)	Longueur d'onde de pompe (μm)	Puissance crête (kW)	Type de source	Type de fibre	ZDW (μm)	Régime de dispersion	Ref	
2015	0.6 - 2.3 2 - 3.4	1.5	12.4	fs	FCS	1.48	An	[93]	
		2.4	6.8	fs					
	0.6 - 3.3 0.9 - 3.5 1 - 2.8	1.73	12	fs	T	1.6	An		[94]*
		1.958 2.0	9.2 22	$\underline{\text{C}}$ -ps fs	FCS	1.74	An		[95]
2014	0.5 - 5	1.92	4.7	$\underline{\text{C}}$ -fs	SI	1.8 2.1	An	[53]	
		1.3 - 2.4	1.56	19	$\underline{\text{C}}$ -ps	FCS	1.689	N	[96]
2013	0.6 - 6	1.6	630×10^3 69.8 TW/cm^2	fs	Bulk	2.0	N	[97]	
	0.84 - 3.0	1.745	6.5	fs	FCS	1.55	An	[69]*	
	0.5 - 5	1.92	4.7	$\underline{\text{C}}$ -ps $\underline{\text{C}}$ -fs	SI	1.92	ZDW	[91, 98]	
		0.8 - 2.5	1.58	230	fs	FCT	1.41 4.24		[99]
	0.65 - 2.85	1.96 1.56	0.580 17	$\underline{\text{C}}$ -ps $\underline{\text{C}}$ -fs	FCT	1.358	An	[100]	
2012	1.4 - 2.4	1.56	37	$\underline{\text{C}}$ -fs	FCS	0.88 1.99		[101]	
	0.8 - 2	1.56	0.325	$\underline{\text{C}}$ -sub- μs	FCS	1.545	An	[102]	
	0.75 - 2.8	1.745	7	fs	FCS	1.66	An	[103]*	
	0.6 - 1.8	1.064	0.387	$\underline{\text{C}}$ -ps	FCS	1.51 0.94	N-An	[104]	
2011	0.73 - 1.7	1.064	0.028	$\underline{\text{C}}$ -ps	T	1.10 1.53	N	[105]	
	1 - 1.8	1.56	1.3	fs	FCS	1.45	An	[106]*	
	0.9 - 1.6	1.064	0.024	$\underline{\text{C}}$ -ps	FCS	1.19 0.75		[107]	
	1.064 - 1.6	1.064	0.028	$\underline{\text{C}}$ -ps	FCS	1.0 1.5	N-An	[108]	
	1.2 - 2.4	1.56	3.8	$\underline{\text{C}}$ -ps	FCS - SI	1.55	An	[109]	
	1.15 - 2.25	1.55	2.2	$\underline{\text{C}}$ -fs	FCS	1.434	An	[110]	
	0.6 - 2.4	1.55	13	$\underline{\text{C}}$ -fs	T	1.434 1.029	An	[111]	
2010	0.47 - 2.4	1.55	9.4	$\underline{\text{C}}$ -fs	FCS	1.337	An	[112]	
2009	0.8 - 2.4	1.557	12.4	$\underline{\text{C}}$ -fs	FCS	1.608	N	[113]	
	0.8 - 1.6	1.064	0.033	$\underline{\text{C}}$ -ps	FCS	0.88		[114]	
		1.557	1.443	$\underline{\text{C}}$ -fs		1.61			
	0.8 - 2.4	1.557	1.7	$\underline{\text{C}}$ -fs	FCT	1.39	An	[41]	
1.6 - 2.1	1.1-1.6	19×10^3	fs	FCS	1.275		[115]		
2008	0.79 - 4.87	1.55	17	fs	FCS	1.380	An	[42]	
		2.15	127	fs	FCT	2.15	ZDW	[43]	
2007	0.6 - 3	1.55	17	fs	FCS	1.4	An	[116]	
2006	0.9 - 2.5	1.5	11	fs	FCS	1.4	An	[92]	

FCT (fibre à couronnes de trous), FCS (fibre à cœur suspendu), SI (saut d'indice), fs (régime femtoseconde), ps (régime picoseconde), An (dispersion anormale), N (dispersion normale), $\underline{\text{C}}$ (source compacte), * Résultats de l'équipe

Par ailleurs, certains groupes utilisent des tapers (T), c'est à dire des fibres effilées (pour la SCG ces fibres sont microstructurées). Comme évoqué dans le chapitre I en paragraphe I.2.2.3, ces guides d'ondes possèdent une zone de diamètre réduit qui leur confère, entre autres, de nouvelles propriétés non linéaires et de dispersion. Un autre de leur intérêt, est l'amélioration du taux de couplage des FCSs classiques, tout en conservant des propriétés optiques adaptées à la SCG. Il faut noter que les puissances crêtes données dans le Tableau II.5, sont les puissances disponibles et non pas injectées. En pratique, le taux de couplage dans les guides d'ondes à petit cœur ($< 4 \mu\text{m}$) utilisés pour la génération d'élargissements spectraux, est difficile à évaluer. Dans la majorité des cas, il est inférieur à 30%. Dans la référence [99], seulement 10% des 230 kW crêtes disponibles sont couplés dans la PCF étudiée. Dans d'autres travaux, des fibres à couronnes de trous (FCTs) sont employées, mais leur utilisation reste rare. Le dernier profil de fibre dédié à la SCG dans les tellurites est celui à saut d'indice (SI). La gestion de la dispersion y est plus limitée que pour les FCSs, car ces structures possèdent moins de degrés de libertés (paramètres optogéométriques restreints). Elle reste cependant possible. Aussi, de tels guides d'ondes peuvent présenter de fortes propriétés non linéaires, notamment en combinant grande ouverture numérique et faible taille de cœur. D'autre part, contrairement aux FCS, les fibres à saut d'indice sont bien plus robustes mécaniquement, et ne souffrent pas du phénomène de vieillissement [117] (Chapitre IV). Peu de travaux ont été effectués dans les matériaux à base de TeO_2 concernant ces profils, cependant ils semblent posséder un fort potentiel pour la SCG dans le MIR. C'est pourquoi nous avons décidé de développer nos propres fibres à profil plein en verre de tellurite, comme nous le présentons en chapitre V.

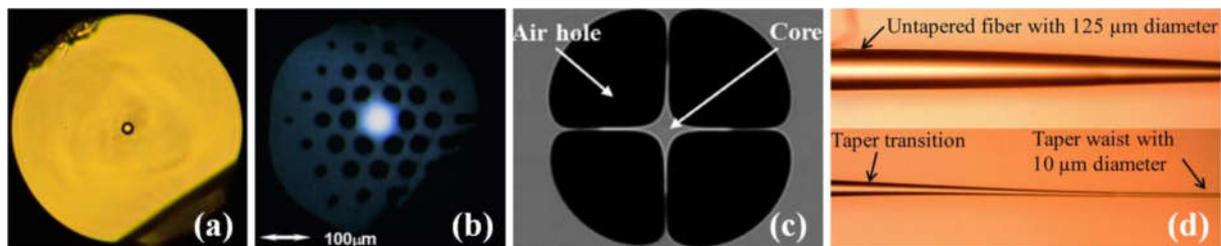


Figure II.11 : Illustration des profils de fibre employés pour la SCG dans les tellurites : (a) fibre à saut d'indice (SI) issue de nos travaux de thèse, (b) fibre à couronnes de trous (FCT) [43], (c) fibre à cœur suspendu (FCS) [95] et (d) Taper (T) [118].

Beaucoup de sources de pompe à faible encombrement (laser fibrés) ont été utilisées pour obtenir la SCG dans les guides d'ondes en tellurite. Cependant, très peu d'élargissements spectraux sont générés au delà des absorptions OH (à $3 \mu\text{m}$), dans des configurations compactes [53, 91, 95, 98]. Les supercontinua dépassant cette longueur d'onde sont la plupart du temps obtenus à partir de sources à fort encombrements de type OPO ou OPA. Cela représente une limitation majeure pour les applications potentielles (métrologie, détecteurs à gaz, etc.) de la SCG dans les matériaux à base de TeO_2 .

Par ailleurs, on constate dans la littérature que pour une grande majorité des cas, le pompage des guides non linéaires se fait dans le régime de dispersion anormale ($D > 0$). Comme il est expliqué au paragraphe I.3.3 du chapitre I, la dynamique de la SCG s'appuie sur des effets solitoniques (génération de trains d'impulsion, couplage soliton-onde dispersive, etc.) n'ayant

lieu que pour une dispersion D à valeurs positives. Il est cependant possible d'obtenir des élargissements spectraux en régime de dispersion normale comme expliqué au chapitre I paragraphe I.3.3. Les processus mis en jeu sont alors principalement de l'automodulation de phase et de l'optical wave breaking en régime femtoseconde [119, 120], et des effets paramétriques optiques et de cascade Raman en régime picoseconde [121, 122]. Les supercontinua obtenus sont alors généralement moins étendus qu'en régime anormal.

On a surligné dans le Tableau II.5, les travaux pour lesquels l'élargissement spectral dépasse l'absorption des groupements Te-OH faiblement liés à 3 μm . Seuls quelques groupes de recherche dépassent cette limite. Domachuk présente en 2008 [42] un élargissement spectral qui s'étend de 0.79 μm à 4.87 μm dans une fibre microstructurée à couronnes de trous. Cependant, depuis 2008, aucune publication supplémentaire ne suit ce résultat pourtant exceptionnel à l'époque. D'ailleurs, au vue des pertes optiques données pour le matériau utilisé dans cette étude, l'élargissement spectral obtenu est en décalage avec ceux observés par les autres laboratoires. Cheng [95], quant à lui, présente en 2015 un supercontinuum expérimental allant de 0.9 μm à 3.5 μm dans une fibre à cœur suspendu, mais ne s'appuie sur aucune simulation numérique pour corroborer son résultat. Le groupe NP photonics (Tucson AZ) publie en 2013 [53, 91, 98] un élargissement spectral quasiment optimal dans les tellurites, qui s'étend de 0.5 μm à 5 μm dans une fibre à saut d'indice. De nouveau, la dynamique de la SCG n'est pas confrontée à des calculs théoriques. Bien que peu de détails ne soient donnés concernant le profil du guide d'onde et la purification du matériau dans ces travaux, un brevet est tout de même déposé par le groupe en 2014 [53]. Les autres résultats [93, 94] présentent des supercontinua dépassant légèrement 3 μm . Dans notre équipe, Picot-Clemente réalise en 2015 un élargissement spectral large de 400THz (de 0.6 à 3.3 μm) dans une fibre à cœur suspendu taperisée.

6. CONCLUSION

Grâce aux différentes techniques de purification mises en place, la transmission de la lumière sur fibre en tellurite peut se faire jusqu'à 4 μm , au-delà des absorptions liées à l'eau. L'emploi de réactifs chimiques comme ZnF_2 ou PbCl_2 permet de réduire la concentration en impuretés OH dans ces verres jusqu'à 1 ppm massique environ.

Malgré les progrès réalisés en termes de pureté des matériaux à base de TeO_2 , il est encore difficile de générer des supercontinua au-delà de 3 μm dans ces verres. Seuls quelques laboratoires présentent des élargissements plus loin que cette longueur d'onde dans l'IR. Les absorptions par les impuretés OH sont encore trop fortes et empêchent les SC de s'étendre jusqu'à la limite multiphonon des matériaux à base de TeO_2 (4-5 μm).

Dans le chapitre suivant, nous présentons les efforts de purification réalisés au cours de ces travaux de thèse pour éliminer complètement les absorptions liées à l'eau dans nos verres. Par ailleurs, dans le chapitre IV, nous étudions plus en détail l'impact des pertes à 3 μm sur la génération de supercontinuum dans nos fibres à cœur suspendu en verre à base de TeO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Alfano and S. Shapiro, "Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass," *Physical Review Letters*, vol. 24, no. 11, p. 584, 1970.
- [2] J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stentz, "Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm," *Optics letters*, vol. 25, no. 1, pp. 25–27, 2000.
- [3] W. J. Wadsworth, J. C. Knight, A. Ortigosa-Blanch, J. Arriaga, E. Silvestre, and P. S. J. Russell, "Soliton effects in photonic crystal fibres at 850nm," *Electronics Letters*, vol. 36, no. 1, p. 1, 2000.
- [4] "Le verre fluore," www.leverrefluore.com.
- [5] "Omni sciences inc," www.omnisciinc.com.
- [6] J. H. Price, T. M. Monroe, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla *et al.*, "Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 13, no. 3, pp. 738–749, 2007.
- [7] Y. West, T. Schweizer, D. Brady, and D. Hewak, "Gallium lanthanum sulphide fibers for infrared transmission," *Fiber & Integrated Optics*, vol. 19, no. 3, pp. 229–250, 2000.
- [8] J. Requejo-Isidro, A. Mairaj, V. Pruneri, D. Hewak, M. Netti, and J. Baumberg, "Self refractive nonlinearities in chalcogenide based glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 317, no. 3, pp. 241–246, 2003.
- [9] J. Harbold, F. Ilday, F. Wise, J. Sanghera, V. Nguyen, L. Shaw, and I. Aggarwal, "Highly nonlinear As-Se glasses for all-optical switching," *Optics Letters*, vol. 27, no. 2, pp. 119–121, 2002.
- [10] J. H. Price, T. M. Monroe, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, V. Finazzi, J. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla, X. Feng *et al.*, "Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 μm-5 μm," in *Lasers and Applications in Science and Engineering*. International Society for Optics and Photonics, 2006, pp. 61020A–61020A.
- [11] J. Sanghera, C. Florea, L. Shaw, P. Pureza, V. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, and I. Aggarwal, "Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 2, pp. 462–467, 2008.
- [12] R. E. Slusher, G. Lenz, J. Hodelin, J. Sanghera, L. B. Shaw, and I. D. Aggarwal, "Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers," *JOSA B*, vol. 21, no. 6, pp. 1146–1155, 2004.
- [13] A. Hilton, "Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials," *Applied optics*, vol. 5, no. 12, pp. 1877–1882, 1966.
- [14] M. Saad, "High purity fluoride glass synthesis: a review," in *SPIE OPTO: Integrated Optoelectronic Devices*. International Society for Optics and Photonics, 2009, pp. 72280G–72280G.
- [15] J. Lucas, "Fluoride glasses," *Journal of Materials science*, vol. 24, no. 1, pp. 1–13, 1989.
- [16] M. Saad, "Fluoride glass fiber: state of the art," in *SPIE Defense, Security, and Sensing*. International Society for Optics and Photonics, 2009, pp. 73160N–73160N.
- [17] E. Vogel, M. Weber, and D. Krol, "Nonlinear optical phenomena in glass," *Physics and chemistry of glasses*, vol. 32, no. 6, pp. 231–254, 1991.
- [18] P. France, S. Carter, M. Moore, and C. Day, "Progress in fluoride fibres for optical communications," *British Telecom technology journal*, vol. 5, no. 2, pp. 28–44, 1987.
- [19] S. Fujino and K. Morinaga, "Material dispersion and its compositional parameter of oxide glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 222, pp. 316–320, 1997.
- [20] S. R. Friberg and P. W. Smith, "Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches," *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 23, no. 12, pp. 2089–2094, 1987.

- [21] A. Pan and A. Ghosh, "A new family of lead–bismuthate glass with a large transmitting window," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 271, no. 1, pp. 157–161, 2000.
- [22] K. Kikuchi, K. Taira, and N. Sugimoto, "Highly-nonlinear bismuth oxide-based glass fibers for all-optical signal processing," in *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 2002. OFC 2002*. IEEE, 2002, pp. 567–568.
- [23] S. Hazra, S. Mandal, and A. Ghosh, "Properties of unconventional lithium bismuthate glasses," *Physical Review B*, vol. 56, no. 13, pp. 8021–8025, 1997.
- [24] G. Chen, S. Baccaro, M. Nikl, A. Cecilia, Y. Y. Du, and E. Mihokova, "The red-shift of ultraviolet spectra and the relation to optical basicity of Ce-doped alkali rare-earth phosphate glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 7, pp. 1378–1380, 2004.
- [25] S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, C. Duchesne, E. Fargin, and G. Le Flem, "Nonlinear optical properties for TiO₂ containing phosphate, borophosphate, and silicate glasses," *Journal of applied physics*, vol. 81, no. 3, pp. 1481–1487, 1997.
- [26] J. J. Rothermel, K.-H. Sun, and A. Silverman, "Phosphate glass: PbO-WO₃-P₂O₅ system*," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 32, no. 5, pp. 153–162, 1949.
- [27] H. Ticha, J. Schwarz, L. Tichy, and R. Mertens, "Physical properties of PbO-ZnO-P₂O₅ glasses. II. refractive index and optical properties," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 6, pp. 747–754, 2004.
- [28] N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nakamura, T. Hidaka, H. Hashima, Y. Mayumi, and J. Nishii, "Optical properties of zinc bismuth phosphate glass," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 161, no. 1, pp. 91–95, 2009.
- [29] V. Kamynin, A. Kurkov, and V. Mashinsky, "Supercontinuum generation up to 2.7 μm in the germanate-glass-core and silica-glass-cladding fiber," *Laser Physics Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 219–222, 2012.
- [30] M. Altaf, M. A. Chaudhry, and S. Siddiqi, "Effect of Li₂O on the refractive index and optical band gap of cadmium phosphate glasses," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 31, no. 5, pp. 597–601, 2005.
- [31] B. Phillips and M. G. Scroger, "Phase relations and glass formation in the system PbO-GeO₂," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, no. 8, pp. 398–401, 1965.
- [32] A. Fray and S. Nielsen, "Germanate glasses: Removal of OH absorption bands," *Infrared Physics*, vol. 1, no. 3, pp. 175–186, 1961.
- [33] H. T. Munasinghe, A. Winterstein-Beckmann, C. Schiele, D. Manzani, L. Wondraczek, S. Afshar V, T. M. Monroe, and H. Ebendorff-Heidepriem, "Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications," *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 9, pp. 1488–1503, 2013.
- [34] G. Monteiro, L. F. Santos, J. Pereira, and R. M. Almeida, "Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2695–2701, 2011.
- [35] J. Stanworth, "Tellurite glasses," 1952.
- [36] R. A. El-Mallawany, *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. CRC press, 2011.
- [37] J. Wang, E. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," *Optical materials*, vol. 3, no. 3, pp. 187–203, 1994.
- [38] N. Manikandan, A. Rysanyanskiy, and J. Toulouse, "Thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-BaO glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 5, pp. 947–951, 2012.
- [39] M. Boivin, M. El-Amraoui, Y. Ledemi, S. Morency, R. Vall'ee, and Y. Messaddeq, "Germanate-tellurite composite fibers with a high-contrast step-index design for nonlinear applications," *Optical Materials Express*, vol. 4, no. 8, pp. 1740–1746, 2014.
- [40] G. V. Prakash, D. N. Rao, and A. Bhatnagar, "Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses," *Solid State Communications*, vol. 119, no. 1, pp. 39–44, 2001.

- [41] M. Liao, X. Yan, G. Qin, C. Chaudhari, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "A highly non-linear tellurite microstructure fiber with multi-ring holes for supercontinuum generation," *Optics express*, vol. 17, no. 18, pp. 15481–15490, 2009.
- [42] P. Domachuk, N. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. Cordeiro, J. C. Knight, and F. Omenetto, "Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs," *Optics Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7161–7168, 2008.
- [43] X. Feng, W. H. Loh, J. C. Flanagan, A. Camerlingo, S. Dasgupta, P. Petropoulos, P. Horak, K. E. Frampton, N. M. White, J. H. Price *et al.*, "Single-mode tellurite glass holey fiber with extremely large mode area for infrared nonlinear applications," *Optics Express*, vol. 16, no. 18, pp. 13651–13656, 2008.
- [44] A. Lin, A. Rysnyanskiy, and J. Toulouse, "Fabrication and characterization of a water-free mid-infrared fluorotellurite glass," *Optics letters*, vol. 36, no. 5, pp. 740–742, 2011.
- [45] G. S. Murugan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Raman characteristics and nonlinear optical properties of tellurite and phosphotellurite glasses containing heavy metal oxides with ultrabroad Raman bands," *Journal of applied physics*, vol. 100, no. 2, p. 023107, 2006.
- [46] M. O'Donnell, K. Richardson, R. Stolen, A. Seddon, D. Furniss, V. Tikhomirov, C. Rivero, M. Ramme, R. Stegeman, G. Stegeman *et al.*, "Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: Glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization*," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1448–1457, 2007.
- [47] V. Dorofeev, A. Moiseev, M. Churbanov, G. Snopatin, A. Chilyasov, I. Kraev, A. Lobanov, T. Kotereva, L. Ketkova, A. Pushkin *et al.*, "High-purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃, Bi₂O₃) glasses for fiber-optics," *Optical Materials*, vol. 33, no. 12, pp. 1911–1915, 2011.
- [48] M. Churbanov, A. Moiseev, A. Chilyasov, V. Dorofeev, I. Kraev, M. Lipatova, T. Kotereva, E. Dianov, V. Plotnichenko, and E. Kryukova, "Production of high-purity TeO₂-ZnO and TeO₂-WO₃ glasses with the reduced content of OH-groups," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 10, pp. 3229–3234, 2007.
- [49] M. Karabulut, G. K. Marasinghe, C. A. Click, E. Metwalli, R. K. Brow, C. H. Booth, J. Bucher, D. K. Shuh, T. I. Suratwala, and J. H. Campbell, "XAFS investigation of platinum impurities in phosphate glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 5, pp. 1093–1099, 2002.
- [50] P. Veber, "Cristallogénèse de TeO₂ par la méthode de Bridgman: mise en évidence d'un processus catalytique de dissociation et solution apportée," Ph.D. dissertation, Dijon, 2005.
- [51] R. Reisfeld, "Multiphonon relaxation in glasses," in *Radiationless Processes*. Springer, 1980, pp. 489–498.
- [52] K. A. Gschneidner, L. Eyring, and G. H. Lander, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, 2002, vol. 32.
- [53] A. Chavez-Pirson, D. L. Rhonehouse, and D. T. Nguyen, "IR supercontinuum source using low-loss heavy metal oxide glasses," Aug. 26 2014, uS Patent 8,818,160.
- [54] M. O'Donnell, C. Miller, D. Furniss, V. Tikhomirov, and A. Seddon, "Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 331, no. 1, pp. 48–57, 2003.
- [55] E. Stolper, "Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study," *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 81, no. 1, pp. 1–17, 1982.
- [56] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, and W. Heitmann, "Analysis of OH absorption bands in synthetic silica," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 203, pp. 19–26, 1996.
- [57] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [58] F. Ernsberger, "Molecular water in glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, no. 1-2, pp. 91–92, 1977.
- [59] Y. I. Ryskin, "The structure and infrared spectra of acid silicates," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol. 7, pp. 375–90, 1971.

- [60] Y. I. Ryskin and G. Stavitskaya, "Spectroscopic investigation of the hydrogen bond in acid silicates and phosphates," *Optics and Spectroscopy*, vol. 8, p. 320, 1960.
- [61] S. Kohn, R. Dupree, and M. Smith, "Proton environments and hydrogen-bonding in hydrous silicate glasses from proton NMR," *Nature*, vol. 337, no. 6207, pp. 539–541, 1989.
- [62] J. P. Yesinowski, H. Eckert, and G. R. Rossman, "Characterization of hydrous species in minerals by high-speed proton MAS-NMR," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, no. 5, pp. 1367–1375, 1988.
- [63] E. Libowitzky, *Correlation of OH stretching frequencies and OH O hydrogen bond lengths in minerals*. Springer, 1999.
- [64] R. L. Frost and E. C. Keeffe, "Raman spectroscopic study of the metatellurate mineral: Xocomecatlite $\text{Cu}_3\text{TeO}_4(\text{OH})_4$," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, no. 8, pp. 866–869, 2009.
- [65] S. L. Valley, "Handbook of geophysics and space environments," DTIC Document, Tech. Rep., 1965.
- [66] P. Joshi, B. Richards, and A. Jha, "Reduction of OH^- ions in tellurite glasses using chlorine and oxygen gases," *Journal of Materials Research*, vol. 28, no. 23, pp. 3226–3233, 2013.
- [67] V. Plotnichenko, V. Sokolov, and E. Dianov, "Hydroxyl groups in high-purity silica glass," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 261, no. 1, pp. 186–194, 2000.
- [68] J. Massera, A. Haldeman, J. Jackson, C. Rivero-Baleine, L. Petit, and K. Richardson, "Processing of tellurite-based glass with low OH content," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 1, pp. 130–136, 2011.
- [69] I. Savellii, F. Desevedavy, J.-C. Jules, G. Gadret, J. Fatome, B. Kibler, H. Kawashima, Y. Ohishi, and F. Smektala, "Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation," *Optical Materials*, vol. 35, no. 8, pp. 1595–1599, 2013.
- [70] F. T. Wallenberger, N. E. Weston, and S. D. Brown, "Infrared optical tellurite glass fibers," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 144, pp. 107–110, 1992.
- [71] H. Ebendorff-Heidepriem, K. Kuan, M. R. Oermann, K. Knight, and T. M. Monro, "Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications," *Optical Materials Express*, vol. 2, no. 4, pp. 432–442, 2012.
- [72] L. NEMEC and J. Götz, "Infrared absorption of OH^- in E glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, no. 9, pp. 526–526, 1970.
- [73] J. Shelby, J. Vitko, and R. Benner, "Quantitative determination of the hydroxyl content of vitreous silica," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65, no. 4, 1982.
- [74] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, "Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 281, no. 1, pp. 48–54, 2001.
- [75] A. Lin, A. Zhang, E. J. Bushong, and J. Toulouse, "Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications," *Optics express*, vol. 17, no. 19, pp. 16716–16721, 2009.
- [76] A. Moiseev, V. Dorofeev, A. Chilyasov, I. Kraev, M. Churbanov, T. Kotereva, V. Pimenov, G. Snopatin, A. Pushkin, V. Gerasimenko *et al.*, "Production and properties of high purity TeO_2 - ZnO - Na_2O - Bi_2O_3 and TeO_2 - WO_3 - La_2O_3 - MoO_3 glasses," *Optical Materials*, vol. 33, no. 12, pp. 1858–1861, 2011.
- [77] J. Yue, T. Xue, F. Huang, M. Liao, and Y. Ohishi, "Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 408, pp. 1–6, 2015.
- [78] S. Sudo, M. Kawachi, T. Edahiro, T. Izawa, T. Shioda, and H. Gotoh, "Low-OH-content optical fibre fabricated by vapour-phase axial-deposition method," *Electronics Letters*, vol. 14, no. 17, pp. 534–535, 1978.
- [79] T. EDAHIRO, M. KAWACHI, S. Shoichi, and N. INAGAKI, "OH-ion reduction in the optical fibers fabricated by the vapor phase axial deposition method," *IEICE TRANSACTIONS (1976-1990)*, vol. 63, no. 8, pp. 574–580, 1980.

- [80] T. Edahiro, M. Kawachi, S. Sudo, and H. Takata, "OH-ion reduction in V.A.D. optical fibres," *Electronics Letters*, vol. 15, no. 16, pp. 482–483, 1979.
- [81] S. C. Moldoveanu and V. David, *Essentials in modern HPLC separations*. Newnes, 2012.
- [82] E. Yousef, M. Hotzel, and C. Rüssel, "Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system TeO₂-WO₃-ZnF₂," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 342, no. 1, pp. 82–88, 2004.
- [83] D. L. Sidebottom, M. A. Hruschka, B. Potter, and R. K. Brow, "Structure and optical properties of rare earth-doped zinc oxyhalide tellurite glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 222, pp. 282–289, 1997.
- [84] H. Zhan, T. Shi, A. Zhang, Z. Zhou, J. Si, and A. Lin, "Nonlinear characterization on mid-infrared fluorotellurite glass fiber," *Materials Letters*, vol. 120, pp. 174–176, 2014.
- [85] M. O'Donnell, D. Furniss, V. Tikhomirov, and A. Seddon, "Low loss infrared fluorotellurite optical fibre," *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 47, no. 2, pp. 121–126, 2006.
- [86] S. Y. El Sayed, "Characterization of oxyfluoride tellurite glasses through thermal, optical and ultrasonic measurements," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 21, p. 3970, 2005.
- [87] M. Sahar and N. Noordin, "Oxychloride glasses based on the TeO₂-ZnO-ZnCl₂ system," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 184, pp. 137–140, 1995.
- [88] M. Sahar, A. Jehbu, and M. Karim, "TeO₂-ZnO-ZnCl₂ glasses for IR transmission," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 213, pp. 164–167, 1997.
- [89] X. Feng, J. Shi, M. Segura, N. M. White, P. Kannan, W. H. Loh, L. Calvez, X. Zhang, and L. Brilland, "Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2-5 μm mid-infrared nonlinear applications," *Optics express*, vol. 21, no. 16, pp. 18949–18954, 2013.
- [90] X. Jiang, J. Lousteau, S. Shen, and A. Jha, "Fluorogermanate glass with reduced content of OH-groups for infrared fiber optics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, no. 37, pp. 2015–2019, 2009.
- [91] D. L. Rhonehouse, J. Zong, D. Nguyen, R. Thapa, K. Wiersma, C. Smith, and A. Chavez-Pirson, "Low loss, wide transparency, robust tellurite glass fibers for mid-IR (2-5 μm) applications," in *SPIE Security+ Defence*. International Society for Optics and Photonics, 2013, pp. 88980D–88980D.
- [92] T. Delmonte, M. A. Watson, E. J. O'Driscoll, X. Feng, T. M. Monro, V. Finazzi, P. Petropoulos, J. H. Price, J. C. Baggett, W. Loh *et al.*, "Generation of mid-IR continuum using tellurite microstructured fiber," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*. Optical Society of America, 2006.
- [93] M. Belal, L. Xu, P. Horak, L. Shen, X. Feng, M. Etabib, D. Richardson, P. Petropoulos, and J. Price, "Mid-infrared supercontinuum generation in suspended core tellurite microstructured optical fibers," *Optics letters*, vol. 40, no. 10, pp. 2237–2240, 2015.
- [94] J. Picot-Clemente, C. Strutynski, F. Amrani, F. Désévéday, J. Jules, G. Gadret, D. Deng, T. Cheng, K. Nagasaka, Y. Ohishi *et al.*, "Enhanced supercontinuum generation in tapered tellurite suspended core fiber," *Optics Communications*, 2015.
- [95] T. Cheng, L. Zhang, X. Xue, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Broadband cascaded four-wave mixing and supercontinuum generation in a tellurite microstructured optical fiber pumped at 2 μm," *Optics express*, vol. 23, no. 4, pp. 4125–4134, 2015.
- [96] Z.-X. Jia, L. Liu, C.-F. Yao, G.-S. Qin, Y. Ohishi, and W.-P. Qin, "Supercontinuum generation and lasing in thulium doped tellurite microstructured fibers," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 6, p. 063106, 2014.
- [97] M. Liao, W. Gao, T. Cheng, Z. Duan, X. Xue, H. Kawashima, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Ultrabroad supercontinuum generation through filamentation in tellurite glass," *Laser Physics Letters*, vol. 10, no. 3, p. 036002, 2013.
- [98] R. Thapa, D. Rhonehouse, D. Nguyen, K. Wiersma, C. Smith, J. Zong, and A. Chavez-Pirson, "Mid-IR supercontinuum generation in ultra-low loss, dispersion-zero shifted tellurite glass fiber with extended

- coverage beyond 4.5 μm ,” in *SPIE Security+ Defence*. International Society for Optics and Photonics, 2013, pp. 889808–889808.
- [99] M. Klimczak, G. Stepniewski, H. Bookey, A. Szolno, R. Stepien, D. Pysz, A. Kar, A. Waddie, M. R. Taghizadeh, and R. Buczynski, “Broadband infrared supercontinuum generation in hexagonal-lattice tellurite photonic crystal fiber with dispersion optimized for pumping near 1560 nm,” *Optics letters*, vol. 38, no. 22, pp. 4679–4682, 2013.
- [100] D. Deng, W. Gao, M. Liao, Z. Duan, T. Cheng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Supercontinuum generation from a multiple-ring-holes tellurite microstructured optical fiber pumped by a 2 μm mode-locked picosecond fiber laser,” *Applied optics*, vol. 52, no. 16, pp. 3818–3823, 2013.
- [101] L. Liu, Q. Tian, M. Liao, D. Zhao, G. Qin, Y. Ohishi, and W. Qin, “All-optical control of group velocity dispersion in tellurite photonic crystal fibers,” *Optics letters*, vol. 37, no. 24, pp. 5124–5126, 2012.
- [102] M. Liao, W. Gao, Z. Duan, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Supercontinuum generation in short tellurite microstructured fibers pumped by a quasi-CW laser,” *Optics letters*, vol. 37, no. 11, pp. 2127–2129, 2012.
- [103] I. Savellii, O. Mouawad, J. Fatome, B. Kibler, F. Desevedavy, G. Gadret, J.-C. Jules, P.-Y. Bony, H. Kawashima, W. Gao *et al.*, “Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured sulfide and tellurite optical fibers,” *Optics Express*, vol. 20, pp. 27083–27101, 2012.
- [104] M. Liao, W. Gao, Z. Duan, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Directly draw highly nonlinear tellurite microstructured fiber with diameter varying sharply in a short fiber length,” *Optics express*, vol. 20, no. 2, pp. 1141–1150, 2012.
- [105] M. Liao, X. Yan, W. Gao, Z. Duan, G. Qin, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Five-order SRSs and supercontinuum generation from a tapered tellurite microstructured fiber with longitudinally varying dispersion,” *Optics express*, vol. 19, no. 16, pp. 15389–15396, 2011.
- [106] I. Savellii, J. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J. Dudley *et al.*, “Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation,” *Optical Materials*, vol. 33, no. 11, pp. 1661–1666, 2011.
- [107] M. Liao, G. Qin, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “A tellurite nanowire with long suspended struts for low-threshold single-mode supercontinuum generation,” *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 29, no. 2, pp. 194–199, 2011.
- [108] M. Liao, X. Yan, Z. Duan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Tellurite photonic nanostructured fiber,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 1018–1025, 2011.
- [109] Z. Duan, M. Liao, X. Yan, C. Kito, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Tellurite composite microstructured optical fibers with tailored chromatic dispersion for nonlinear applications,” *Applied physics express*, vol. 4, no. 7, p. 072502, 2011.
- [110] G. Qin, X. Yan, C. Kito, M. Liao, T. Suzuki, A. Mori, and Y. Ohishi, “Widely tunable narrowband soliton source generation in tellurite microstructured fibers,” *Laser Physics*, vol. 21, no. 8, pp. 1404–1409, 2011.
- [111] G. Qin, X. Yan, M. Liao, A. Mori, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Wideband supercontinuum generation in tapered tellurite microstructured fibers,” *Laser Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1115–1121, 2011.
- [112] G. Qin, M. Liao, C. Chaudhari, X. Yan, C. Kito, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Second and third harmonics and flattened supercontinuum generation in tellurite microstructured fibers,” *Optics letters*, vol. 35, no. 1, pp. 58–60, 2010.
- [113] X. Yan, G. Qin, M. Liao, T. Suzuki, A. Mori, and Y. Ohishi, “Soliton source generation in a few-mode tellurite microstructure fiber,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 17, p. 1107, 2009.
- [114] M. Liao, C. Chaudhari, G. Qin, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Tellurite microstructure fibers with small hexagonal core for supercontinuum generation,” *Optics Express*, vol. 17, no. 14, pp. 12174–12182, 2009.

- [115] G. Qin, M. Liao, C. Chaudhari, Y. Arai, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Spectrum controlled supercontinuum generation in microstructure tellurite fibers," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 117, no. 1365, pp. 706–708, 2009.
- [116] P. Domachuk, N. A. Wolchover, M. Cronin-Golomb, F. Omenetto, K. K. Jang, J. Ahn, A. Wang, A. C. George, and J. Knight, "IR supercontinuum in compact tellurite PCFs," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*. Optical Society of America, 2007, p. CWO6.
- [117] I. Gris-Sanchez and J. Knight, "Time-dependent degradation of photonic crystal fiber attenuation around OH absorption wavelengths," *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 30, no. 23, pp. 3597–3602, 2012.
- [118] Y. Tian, W. Wang, N. Wu, X. Zou, and X. Wang, "Tapered optical fiber sensor for label-free detection of biomolecules," *Sensors*, vol. 11, no. 4, pp. 3780–3790, 2011.
- [119] A. M. Heidt, A. Hartung, G. W. Bosman, P. Krok, E. G. Rohwer, H. Schwoerer, and H. Bartelt, "Coherent octave spanning near-infrared and visible supercontinuum generation in all-normal dispersion photonic crystal fibers," *Optics express*, vol. 19, no. 4, pp. 3775–3787, 2011.
- [120] C. Finot, B. Kibler, L. Provost, and S. Wabnitz, "Beneficial impact of wave-breaking for coherent continuum formation in normally dispersive nonlinear fibers," *JOSA B*, vol. 25, no. 11, pp. 1938–1948, 2008.
- [121] S. Coen, A. H. L. Chau, R. Leonhardt, J. D. Harvey, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, and P. S. J. Russell, "Supercontinuum generation by stimulated Raman scattering and parametric four-wave mixing in photonic crystal fibers," *JOSA B*, vol. 19, no. 4, pp. 753–764, 2002.
- [122] A. Kudlinski, V. Pureur, G. Bouwmans, and A. Mussot, "Experimental investigation of combined four-wave mixing and Raman effect in the normal dispersion regime of a photonic crystal fiber," *Optics letters*, vol. 33, no. 21, pp. 2488–2490, 2008.

CHAPITRE III :

SYNTHESE ET PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	69
2. SYNTHÈSE, ETIRAGE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES VERRES	69
2.1. Synthèse en boîte à gants.....	69
2.2. Etirage des fibres.....	72
2.3. Techniques de caractérisation.....	74
2.3.1. Mesures de DSC.....	74
2.3.2. Dilatométrie.....	75
2.3.3. Transmission du matériau massif.....	76
2.3.4. Pertes optiques sur fibre mono-indice.....	76
2.3.5. Mesure d'indice.....	77
3. PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE	77
3.1. Contexte.....	77
3.2. Amélioration du dispositif de synthèse.....	79
3.3. Purification des verres TZN.....	82
3.3.1. Tétrachlorure de tellure.....	82
3.3.2. Chlorure de sodium.....	83
3.3.3. Fluorure de zinc.....	84
3.4. Compositions sans sodium.....	86
3.4.1. Verre de composition TZPbF.....	86
3.4.2. Verre de composition TWNbF.....	87
3.4.3. Verres de composition TBZF.....	88
4. FLUORATION DES PRECURSEURS	89
4.1. Présentation du dispositif.....	89
4.2. Résultats et discussion.....	90
4.2.1. Résultats préliminaires.....	90
4.2.2. Mélanges de poudres fluorées et non fluorées.....	94
4.2.3. Perspectives.....	97
5. BILAN DE LA PURIFICATION ET CONCLUSION	98
BIBLIOGRAPHIE	100

SYNTHESE ET PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE

1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les matériaux à base de TeO_2 sont bien adaptés à la génération d'élargissements spectraux dans des guides d'ondes spéciaux. Cependant, les absorptions liées aux groupements OH dans ces verres empêchent l'exploitation de la totalité de sa fenêtre de transmission sur fibre jusqu'à 4 μm . Hormis pour quelques études [1-6], la SCG est à l'heure actuelle limitée à 3 μm dans les matériaux à base de TeO_2 .

Nous présentons dans ce chapitre les efforts de purification que nous avons effectués pour ces matériaux. Nous avons notamment adapté la synthèse de ces verres à une boîte à gants (BAG) en atmosphère sèche. L'ajout de réactifs halogénés (pour capter les groupements OH) à nos matériaux ainsi que le développement de compositions sans oxyde de sodium ont été étudiés. Enfin, nous avons mis en place, en collaboration avec le laboratoire ICMCB, une nouvelle technique de purification des verres de tellurite, par fluoration des précurseurs.

D'autre part, nous décrivons dans ce chapitre les procédés de synthèse et d'étirage des préformes en tellurite, ainsi que les techniques de caractérisations dont nous disposons.

2. SYNTHESE, ETIRAGE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES VERRES

2.1. Synthèse en boîte à gants

Le dispositif expérimental utilisé pour la fabrication des tellurites en boîte à gants est décrit plus en détails par la suite. La synthèse classique se déroule comme suit. On commence par la pesée des poudres en BAG (où les précurseurs sont stockés). Les principaux précurseurs utilisés pour la fabrication de nos verres sont décrits dans le Tableau III.1. Leur pureté est donnée par le fabricant (Alfa Aesar [7] ou Fox Chemicals [8]), et concerne seulement les pollutions de type métaux de transition (dosage des espèces organiques très difficile). Le creuset contenant le mélange d'oxydes est introduit dans l'enceinte de synthèse préalablement purgée (par flux d' O_2 et four à 150°C pendant 30 minutes). On chauffe ensuite à 20°C/min jusqu'à 650°C, température à laquelle on réalise alors un palier d'une heure. Cette étape a pour but de commencer à faire réagir les poudres entre elles, mais aussi à évacuer certaines espèces volatiles provenant parfois des précurseurs (par exemple le CO_2 des carbonates Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 , etc.). Le mélange est ensuite chauffé à 10°C/min jusqu'à 850-900°C. On recouvre alors le creuset d'un couvercle en platine, pour limiter l'évaporation.

Certains composants du verre ont tendance à s'évaporer, ce qui peut modifier la composition finale du matériau.

Tableau III.1 : Puretés des principaux précurseurs utilisés pour les synthèses de verres en BAG.

Précurseur	Pureté	Fabriquant
=TeO ₂	99.999 %	FOX Chemicals
GeO ₂	99.999 %	FOX Chemicals
PbO	99.999 %	FOX Chemicals
ZnO	99.999 %	FOX Chemicals
WO ₃	99.998 %	Alfa Aesar
Nb ₂ O ₅	99.9985 %	Alfa Aesar
Na ₂ CO ₃	99.9999 %	FOX Chemicals
BaCO ₃	99.9 %	Alfa Aesar
ZnF ₂	99.995 %	Alfa Aesar
PbF ₂	99.997 %	Alfa Aesar
NaCl	99.99	Alfa Aesar
TeCl ₄	99.9 %	Alfa Aesar

Dans ces conditions, la température est maintenue pendant deux heures. Durant cette étape, le creuset est remonté toutes les 15 minutes environ à l'intérieur de la BAG pour y être agité. Cette procédure assure l'homogénéité du bain fondu. Les agitations ont aussi un rôle pour la déshydratation du verre, car elles permettent que tout le bain liquide "voit" l'atmosphère ultra-sèche. Au terme de la synthèse, on réalise la trempe du verre, toujours à l'intérieur de la BAG. Le bain liquide est coulé dans un moule en laiton (16 mm de diamètre) préchauffé à environ $T_g - 50^\circ\text{C}$ dans le four de recuit. Le bain liquide (a) ainsi que la trempe (b) sont illustrés sur la Figure III.1.

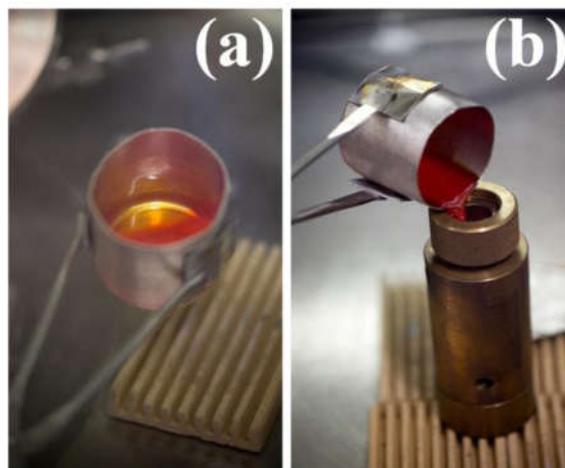


Figure III.1 : Photos (a) du bain liquide dans le creuset et (b) de la trempe.

La trempe est un phénomène violent, qui génère beaucoup de contraintes mécaniques au sein du matériau. Pour libérer ces contraintes résiduelles, un recuit du verre est réalisé (à l'intérieur du moule) juste après la coulée, à $T_g - 10^\circ\text{C}$ pendant 8h (réarrangement dans la matrice possibles autour de T_g). Le déroulement de la synthèse en BAG est récapitulé en Figure III.2.

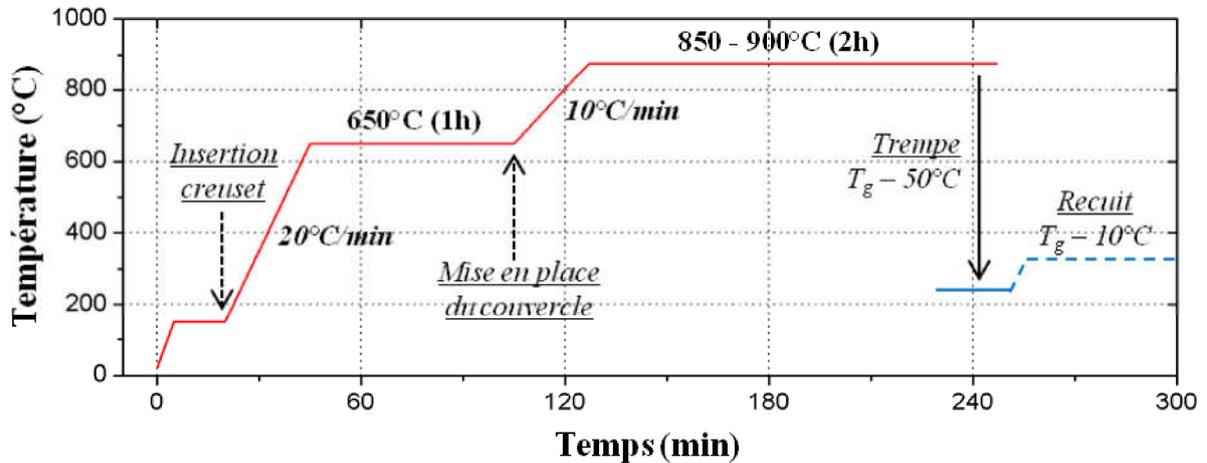


Figure III.2 : Déroulement de la synthèse de verre en BAG.

Au final, un barreau de 16 mm de diamètre et dont la longueur dépend de la masse de verre préparée est obtenu. On peut calculer la hauteur h du barreau en fonction du volume V_{verre} d'une masse m de verre de masse volumique ρ_{verre} et pour un moule de surface S_{moule} et de rayon r . Pour 10 g de verre on alors :

$$h = \frac{V_{\text{verre}}}{S_{\text{moule}}} = \frac{m / \rho_{\text{verre}}}{\pi r^2} = \frac{10 / 5.35}{\pi \times 0.8^2} \quad \text{III.1.}$$

$$h = 0.93 \text{ cm} \quad \text{III.2.}$$

Pour les tellurites, 10g de verre (masse volumique $5,35 \text{ g/cm}^3$) correspond approximativement à un barreau de 1 cm de long (pour les dimensions du moule). Une préforme typique en verre de tellurite faite en BAG est présentée sur la Figure III.3. La partie à droite de la préforme s'appelle le rétreint, qui se forme lors de la trempe.

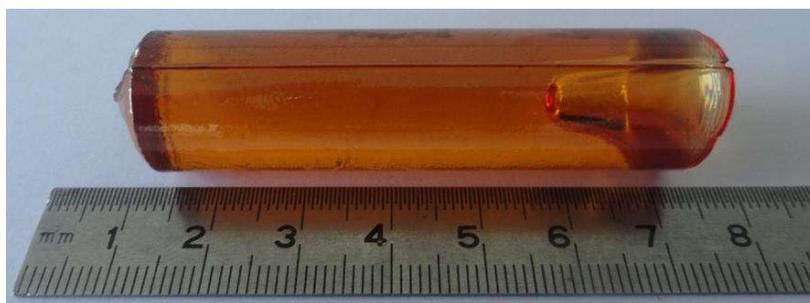


Figure III.3 : Préforme en verre de tellurite de 60 g synthétisée en BAG.

2.2. Etirage des fibres

Après la synthèse du barreau de verre, on procède à son étirage sous forme de fibre. Ce procédé nécessite une tour de fibrage. On place la préforme en verre dans un four de telle manière que le point chaud soit légèrement au-dessus de l'extrémité de la préforme, puis on la chauffe progressivement au-dessus de sa T_g , température à partir de laquelle le matériau peut se déformer. Sous l'effet de la gravité, et comme le chauffage est local, une goutte de verre se forme (Figure III.4c). On maintient alors la température et la goutte tombe, en étant toujours reliée à la partie haute de la préforme (Figure III.4a) par un mince fil de matière : la fibre (Figure III.4b). La fibre en verre est accrochée à un tambour autour duquel elle est alors enroulée (Figure III.4f). Pour entretenir le processus, on fait descendre progressivement la préforme dans le four, de manière à compenser la perte de matière causée par l'étirage. Le barreau de verre est relié à un système de déplacement (sur trois axes) par une tige en acier inoxydable. Une pièce cylindrique permet de faire l'étanchéité entre l'enceinte de fibrage et la barre en acier. L'enceinte de fibrage est placée sous flux d'hélium, très bon calorporteur, pour améliorer les échanges de chaleur entre l'élément chauffant et la préforme. L'élément chauffant du four est constitué d'un bobinage en thermocoax pouvant être chauffé jusqu'à 800°C environ. On présente sur la Figure III.4 une photo (d) ainsi qu'un schéma (e) de la tour de fibrage. Un iris se trouve au bas de l'enceinte de fibrage, il est fermé durant la montée en température, et ouvert durant l'étirage. Pour éviter les remontées d'air (l'hélium est très léger), on applique en protection un rideau d'azote en bas du four. A sa sortie de l'enceinte de fibrage, le diamètre de la fibre est mesuré. Il dépend de la vitesse de descente de la préforme et d'enroulement. A vitesse de descente de la préforme constante, plus la fibre est enroulée vite, plus son diamètre sera faible. La relation entre le diamètre de la fibre et celui de la préforme est régie par une loi de conservation du volume.

$$V_{\text{fibre}} = V_{\text{préforme}} \quad \text{III.3.}$$

Où V_{fibre} et $V_{\text{préforme}}$ sont respectivement le volume de fibre fabriquée et de préforme étirée. Sur un intervalle de temps donné on aura alors :

$$\pi \cdot \left(\frac{\Phi_{\text{fibre}}}{2} \right)^2 \cdot v_{\text{fibre}} = \pi \cdot \left(\frac{\Phi_{\text{préforme}}}{2} \right)^2 \cdot v_{\text{préforme}} \quad \text{III.4.}$$

soit
$$\Phi_{\text{fibre}}^2 \cdot v_{\text{fibre}} = \Phi_{\text{préforme}}^2 \cdot v_{\text{préforme}} \quad \text{III.5.}$$

Avec Φ_{fibre} et $\Phi_{\text{préforme}}$, les diamètres respectivement de la fibre et de la préforme, et v_{fibre} et $v_{\text{préforme}}$, les vitesses de descente préforme et d'enroulement de la fibre respectivement. En pratique, le barreau de verre se déplace à 0.5 mm/min dans le four, et l'enroulement se fait à plusieurs m/min. Le diamètre de la fibre doit être supérieur à 70 μm (pour être manipulable) et inférieur à 300 μm (pour pouvoir être enroulée sur le tambour sans casser). Par ailleurs, au cours du fibrage la tension de la fibre est mesurée. Cette grandeur nous renseigne sur la viscosité du verre dans le four qui est directement reliée à la température.

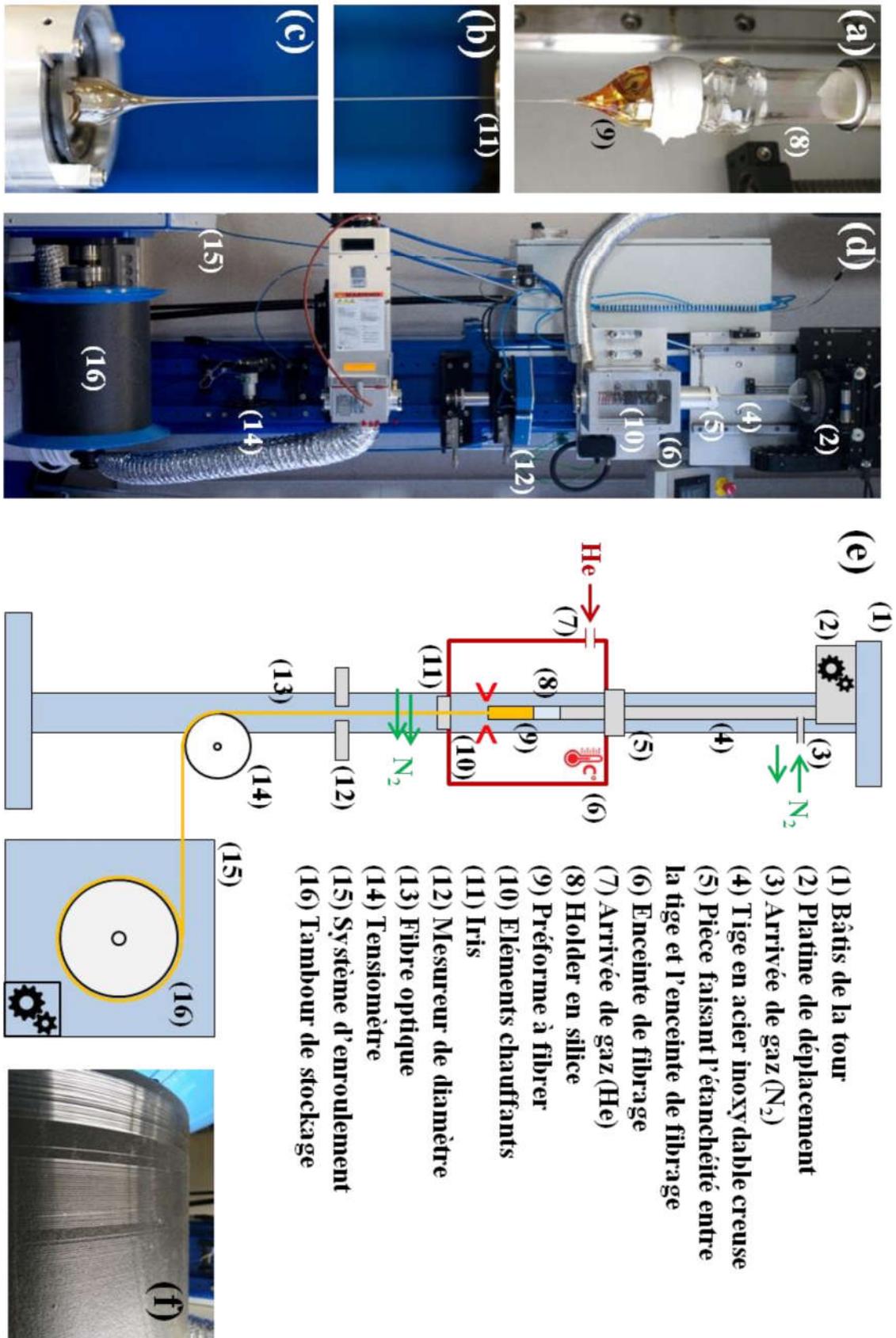


Figure III.4 : Photos (a) de la partie haute d'une préforme, (b) d'une fibre, (c) d'une goutte de verre, (d) de la tour de fibrage, (f) de la fibre enroulée sur le tambour de stockage et schémas (e) de la tour de fibrage.

Si la tension est trop forte (température trop basse), la fibre risque de casser. Si elle est trop faible (température trop élevée), le fil de verre est entraîné par son propre poids et on ne contrôle plus le fibrage. Expérimentalement, une tension comprise entre 10 et 20 g permet une bonne gestion du fibrage. Sans préparation préalable du barreau de verre, une fibre dite mono-indice est obtenue. Notre tour de fibrage est cependant adaptée à la fabrication de fibres microstructurées (Chapitre IV). La tige à laquelle sont accrochées les préformes est creuse. Cela permet d'appliquer des surpressions aux barreaux de verre préalablement préparés (application d'un motif par perçage). Nous présenterons, aux chapitres IV et V, l'élaboration de préformes spéciales pour l'étirage de fibres présentant des structures plus complexes (à saut d'indice ou à cœur suspendu).

2.3. Techniques de caractérisation

2.3.1. Mesures de DSC

Nous avons vu au chapitre I, paragraphe I.1.1.2 que d'un point de vue thermique, un verre pouvait être caractérisé par deux températures : la température de transition vitreuse (T_g) et la température de cristallisation (T_x). La technique classiquement utilisée pour mesurer ces grandeurs est la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC). Elle consiste à comparer les puissances à fournir à chacun des deux mini-fours, qui accueillent respectivement l'échantillon et la référence, pour les maintenir à température identique. Les différences qui peuvent être observées sont alors caractéristiques des transformations thermodynamiques que subit l'échantillon. Pour les verres, on identifie la transition vitreuse, qui est un phénomène endothermique et la cristallisation, qui est un phénomène exothermique. La fusion de la phase cristalline peut aussi éventuellement être observée. L'analyse des thermogrammes permet alors de déterminer la T_g et la T_x . L'allure d'une courbe de DSC classique pour un verre est présentée sur la Figure III.5. On définit la T_g comme la température correspondant à l'intersection de deux droites : la tangente au point d'inflexion de la signature endothermique, et la tangente à la courbe juste avant cette signature. La T_x est définie comme la température correspondant au pied du pic de cristallisation (exothermique).

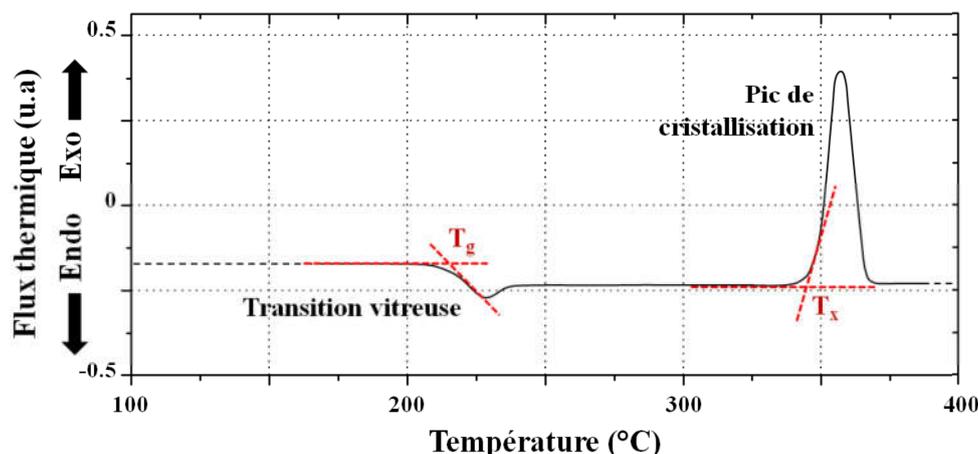


Figure III.5 : Allure du thermogramme de DSC d'un verre.

La DSC utilisée pour nos mesures est une TA Instruments modèle 2920. Une faible masse de verre (15 à 30 mg) est enfermée dans une capsule en aluminium qui sert de creuset. Les fours sont chauffés à 10°C/min depuis la température ambiante jusqu'à 400°C sous flux d'azote. Compte tenu de la plage de températures accessible, on accède rarement à la température de cristallisation des verres de tellurite qui est généralement supérieure à 400°C (selon la composition).

2.3.2. Dilatométrie

Le coefficient d'expansion thermique (CET) d'un verre est un paramètre important. Il caractérise la variation du volume d'un matériau vitreux en fonction de la température. Cette donnée peut s'avérer intéressante lorsqu'on fait subir aux verres des traitements thermiques (trempe, recuit, fibrage, etc.). Comme montré au le chapitre V, la connaissance du CET est importante pour la fabrication et l'étirage de préformes doubles-indices. Le coefficient d'expansion thermique peut se mesurer par dilatométrie. La variation du volume d'un matériau en fonction de la température est linéaire sur une certaine gamme de températures. D'autre part, elle est isotrope et peut s'exprimer sur une dimension selon la relation linéaire suivante :

$$\frac{dL}{L_0} = CET \cdot \Delta T \quad \text{III.6.}$$

Où *CET* est le coefficient d'expansion thermique, L_0 la longueur initiale, dL et ΔT respectivement la variation de la longueur et de la température. La dilatométrie consiste à mesurer la variation de la longueur d'un échantillon en fonction de la température. En pratique, on met un morceau de verre, dont on connaît parfaitement la longueur, en contact avec une tige en alumine (coefficient de dilatation très faible). Une force de quelques dizaines de pN est appliquée sur l'échantillon pour le maintenir en place. Le tout est placé à l'intérieur d'un four dont la température est montée à vitesse constante (10°C/min dans notre cas) et le déplacement de la tige est mesuré simultanément. On présente sur la Figure III.6, l'allure classique d'une courbe de dilatométrie pour un verre de tellurite.

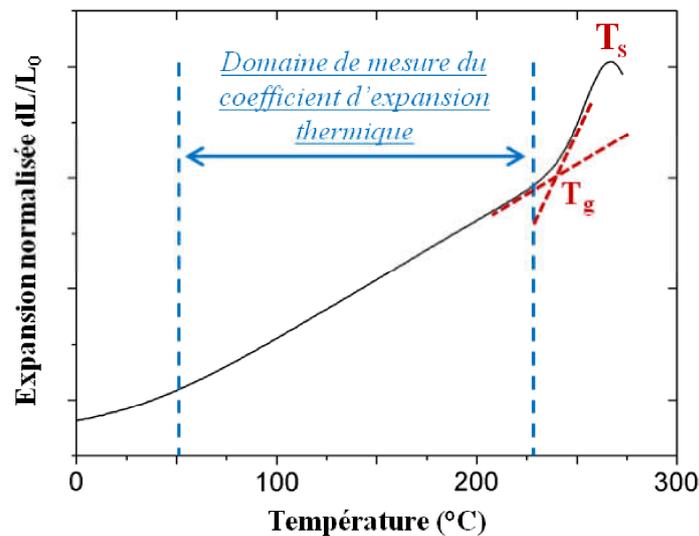


Figure III.6 : Courbe de dilatométrie d'un verre de tellurite.

Le CET peut être calculé dans la zone où la variation de l'expansion normalisée dL/L_0 en fonction de la température est linéaire. La dilatométrie permet aussi de déterminer la température de transition vitreuse du matériau. Pour cette mesure, la T_g correspond au changement de pente de la courbe. Les valeurs de T_g mesurées par cette technique sont souvent légèrement différentes de celles déterminées par DSC. D'autre part, on peut aussi définir la température de ramollissement T_s (softening temperature) comme la température à partir de laquelle la variation de dL/L_0 est négative. Au-delà de T_s , la viscosité du verre est suffisamment faible pour que la tige puisse s'enfoncer dans l'échantillon.

2.3.3. Transmission du matériau massif

Les propriétés de transmission du matériau massif entre 1.3 et 30 μm sont déterminées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier infrarouge (FTIR) de la marque Perkin-Elmer modèle Spectrum One. Les mesures dans le visible sont effectuées sur un spectromètre double faisceaux Perkin Elmer modèle Lambda 900. Les échantillons de verres sont découpés sous forme de pastille. Pour réduire le phénomène de diffusion, les faces sont polies minutieusement en s'assurant qu'elles soient parallèles entre elles pour éviter une déviation du faisceau de mesure par effet de prisme. On définit alors la transmission T selon la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{III.7.}$$

Avec I et I_0 respectivement les intensités transmises et incidentes. Cette mesure permet de déterminer la fenêtre de transparence du matériau. D'autre le coefficient d'absorption α en cm^{-1} peut être calculé sur la bande optique utile du verre grâce à l'équation (I.13). Pour cela, on réalise plusieurs transmissions sur un même échantillon, mais pour des épaisseurs différentes (réduction de l'épaisseur par polissage).

2.3.4. Pertes optiques sur fibre mono-indice

On détermine le coefficient d'atténuation en dB/m des fibres optiques par la méthode du cutback dont le principe est schématisé sur la Figure III.7. De manière comparable à ce qui est fait sur le matériau massif, cela consiste à mesurer la transmission de la fibre pour au moins deux longueurs différentes. En pratique, le signal provenant d'une source lumineuse est injecté dans la fibre et une première transmission est mesurée. Ensuite, sans modifier les conditions d'injection, on coupe un morceau de fibre (côté détection) et on enregistre un deuxième spectre de transmission. Connaissant la longueur coupée, les pertes optiques de la fibre peuvent alors être calculées à partir de l'équation (I.15).

Dans notre cas la source utilisée est une lampe à filament de tungstène qui émet de 0.4 à 5 μm environ. La lumière est injectée dans la fibre au moyen d'un objectif à miroir pour s'affranchir des effets de chromatisme. Le signal en sortie de fibre est focalisé par une lentille AMTIR (transmission 0.6 à 12 μm) sur un détecteur InSb (domaine de sensibilité 1 à 6.7 μm). L'acquisition des spectres se fait au moyen d'un FTIR.

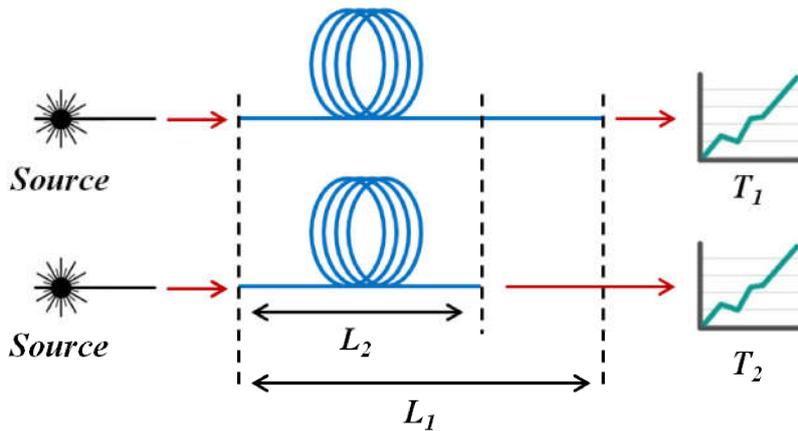


Figure III.7 : Principe du cutback pour la mesure des pertes optiques

2.3.5. Mesure d'indice

La détermination de l'indice de réfraction des verres synthétisés se fait par mesure de l'angle de réfraction limite par la méthode bien connue du couplage par prisme fort indice. Les échantillons testés doivent disposer d'une face raisonnablement polie. Le dispositif utilise un prisme commercial en TiO_2 de dispersion connue. L'indice de réfraction peut être déterminé à quatre longueurs d'ondes (543, 632, 1064 et 1550 nm). Les contraintes expérimentales (géométrie du montage et nature du prisme) restreignent la mesure à des échantillons dont l'indice est compris entre 1.7 et 2.5 (approximatif selon la longueur d'onde) et avec une précision à environ 2×10^{-3} .

3. PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE

3.1. Contexte

Les résultats que nous présentons dans ce manuscrit en termes de synthèse de verres prolongent l'étude menée au cours de la thèse d'Inna Savelii [9] (2009-2012). Ses travaux ont permis de déterminer le domaine vitreux des matériaux de composition TZR et TWR (où $R = \text{Na}_2\text{O}$, K_2O ou Li_2O). Aussi, la composition la plus adaptée à la SCG dans les fibres (fenêtre de transparence, stabilité thermique) a pu être sélectionnée : 80 TeO_2 - 10 ZnO - 10 Na_2O . En 2011, les premières expériences de génération de supercontinuum (de 1 à 1.8 μm) dans des FOMs à cœur suspendu en TZN 80-10-10 sont réalisées [10], prouvant le potentiel du verre. Des efforts sur la purification du matériau sont alors fournis pour étendre la fenêtre de transparence jusqu'à l'absorption multiphonon et obtenir des élargissements spectraux s'étendant plus loin dans l'IR.

Le schéma du montage dédié à la synthèse par fusion-coulée en boîte à gants (BAG) des verres de tellurite durant la période 2011-2013 est présenté sur la Figure III.8. L'intérieur du four tubulaire de synthèse est chemisé par un tube en silice. L'extrémité haute du tube est reliée par un raccord KF à la bride en acier inoxydable de la boîte à gants. Une arrivée de gaz

est par ailleurs présente sur la bride métallique de la BAG, ce qui permet de placer l'enceinte de synthèse sous atmosphère oxydante sèche. L'extrémité la plus basse du tube chemise est laissée débouchante pour le passage du système de montée-descente du creuset de synthèse. Ce système est constitué d'un vérin prolongé par une tige en inconel (alliage de Ni, Cr, Mo et Nb résistant aux hautes températures), elle même surmontée d'une assiette sur laquelle repose le creuset. Il est important de noter qu'un montage comparable pour le recuit/préchauffe du moule est aussi adapté à la boîte à gants.

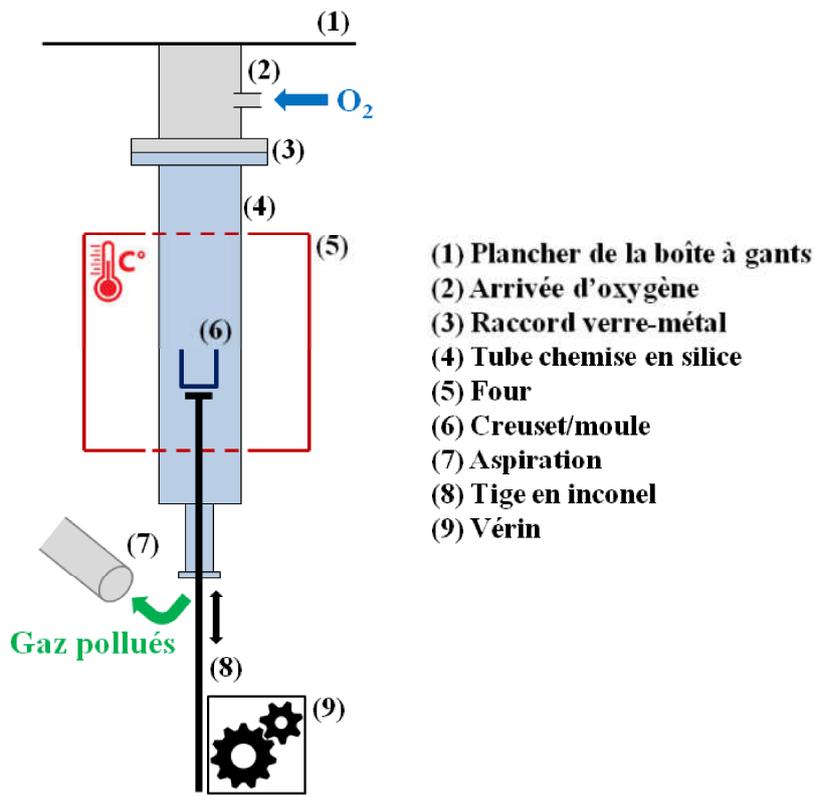


Figure III.8 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse des verres de tellurite en boîte à gants entre 2011 et 2013.

Le verre est synthétisé entre 800 et 900°C durant 2 h dans le four de synthèse (sous flux d'O₂, [H₂O] < 0,5 ppm vol) pendant qu'un moule est préchauffé à la température de trempé (voir paragraphe III.2.1) dans le four de recuit. Durant la synthèse, pour assurer son homogénéité le bain liquide est agité à l'intérieur de la BAG sous atmosphère d'air sec ([H₂O] < 0,1 ppm vol) évitant ainsi toute réduction. La coulée du verre (bain liquide versé dans le moule) se fait aussi dans la boîte à gants et nécessite deux opérateurs, un pour manipuler le creuset contenant le bain fondu, et l'autre pour manipuler le moule. Après cette étape, le moule contenant le verre trempé est placé dans le four de recuit pendant 8 h. Grâce à l'installation décrite précédemment, la synthèse, l'agitation du bain et la coulée se font sous atmosphère sèche (sous flux d'O₂ sec ou sous air sec à l'intérieur de la BAG). Le bain liquide ne se trouve alors jamais en environnement humide, ce qui réduit considérablement le taux d'impuretés OH dans le verre. Au final, ce dispositif a permis l'amélioration du matériau TZN 80-10-10 en termes de pureté, et en 2012, des élargissements spectraux entre 0.75 et 2.8 μm sont obtenus [11]. Par ailleurs, Savelli réalise à la fin de sa thèse une étude préliminaire sur l'emploi de ZnF₂ pour la purification des verres de tellurite. On présente sur la Figure III.9,

les spectres de transmission (sur bulk) et d'atténuation (sur fibre mono-indice) du verre TZN non purifié, fait en BAG et enfin purifié par ajout de ZnF_2 .

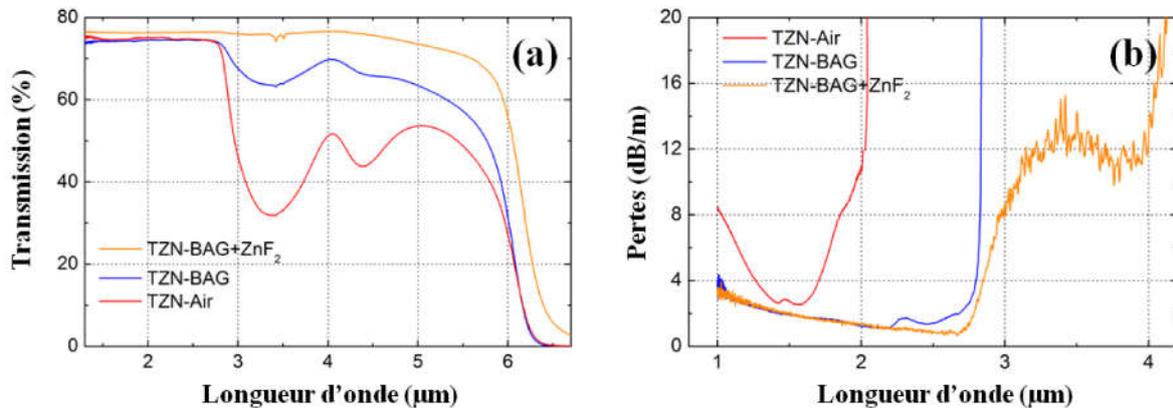


Figure III.9 : (a) Spectres de transmission sur bulk et (b) spectres d'atténuation sur fibre mono-indice (sur plusieurs mètres) du verre TZN classique, fait en BAG et purifiés par ZnF_2 .

Le spectre d'atténuation en orange (Figure III.9b) est alors le meilleur spectre d'atténuation jamais obtenu par l'équipe (2013 verre de composition $80 TeO_2 - 5 ZnO - 5 ZnF_2 - 10 Na_2O$ noté TZNF [12]). C'est aussi un bon résultat par rapport à la littérature, dans laquelle la plupart des études présentent des atténuations mesurées sur le matériau massif. Pour cette fibre donc, la transmission se fait entre 1 et 4 µm, et la bande d'absorption OH centrée à 3.3 µm possède une amplitude maximum de 14dB/m. Malgré cette importante amélioration en termes de transparence, les expériences de SCG dans des FOMs en verre TZNF ne montrent pas d'élargissement au-delà de 2.8µm. Des efforts supplémentaires sont donc à fournir concernant la purification en eau des verres de tellurite fabriqués au laboratoire. L'amélioration du montage de synthèse et du protocole expérimental est par exemple possible. On soupçonne aussi qu'un processus de vieillissement se produise dans les FOMs en verre TZNF. Nous étudions plus en détails ce phénomène et sa gestion dans le chapitre IV.

3.2. Amélioration du dispositif de synthèse

Le montage utilisé pour la synthèse de verre en BAG entre 2011 et 2013 présente différents inconvénients. D'abord, les enceintes de fusion et de recuit du verre ne sont pas étanches. Le faible taux d'humidité de l'atmosphère de synthèse/recuit n'est assuré que par le flux de dioxygène, cependant la contamination par le bas du tube chemise reste possible. Cette disposition est due au système de montée-descente du creuset ou du moule. Il est difficile de faire l'étanchéité sur la tige qui prolonge le vérin, car elle est coulissante. Le montage doit donc être repensé. On présente, sur la Figure III.10, le dispositif actuel dédié à la synthèse de verre de tellurite en BAG.

Le montage utilisé pour *la préchauffe du moule et le recuit* du verre (Figure III.10 partie droite) n'a que très peu changé. Le système utilisé pour la montée-descente du moule reste le même. Le vérin entier est maintenant placé dans une enceinte en acier inoxydable étanche, raccordée au tube chemise en silice. En pratique, un balayage d'oxygène de l'enceinte est réalisé (grâce à un dispositif de purge) pour garantir un faible taux d'humidité de l'atmosphère de recuit.

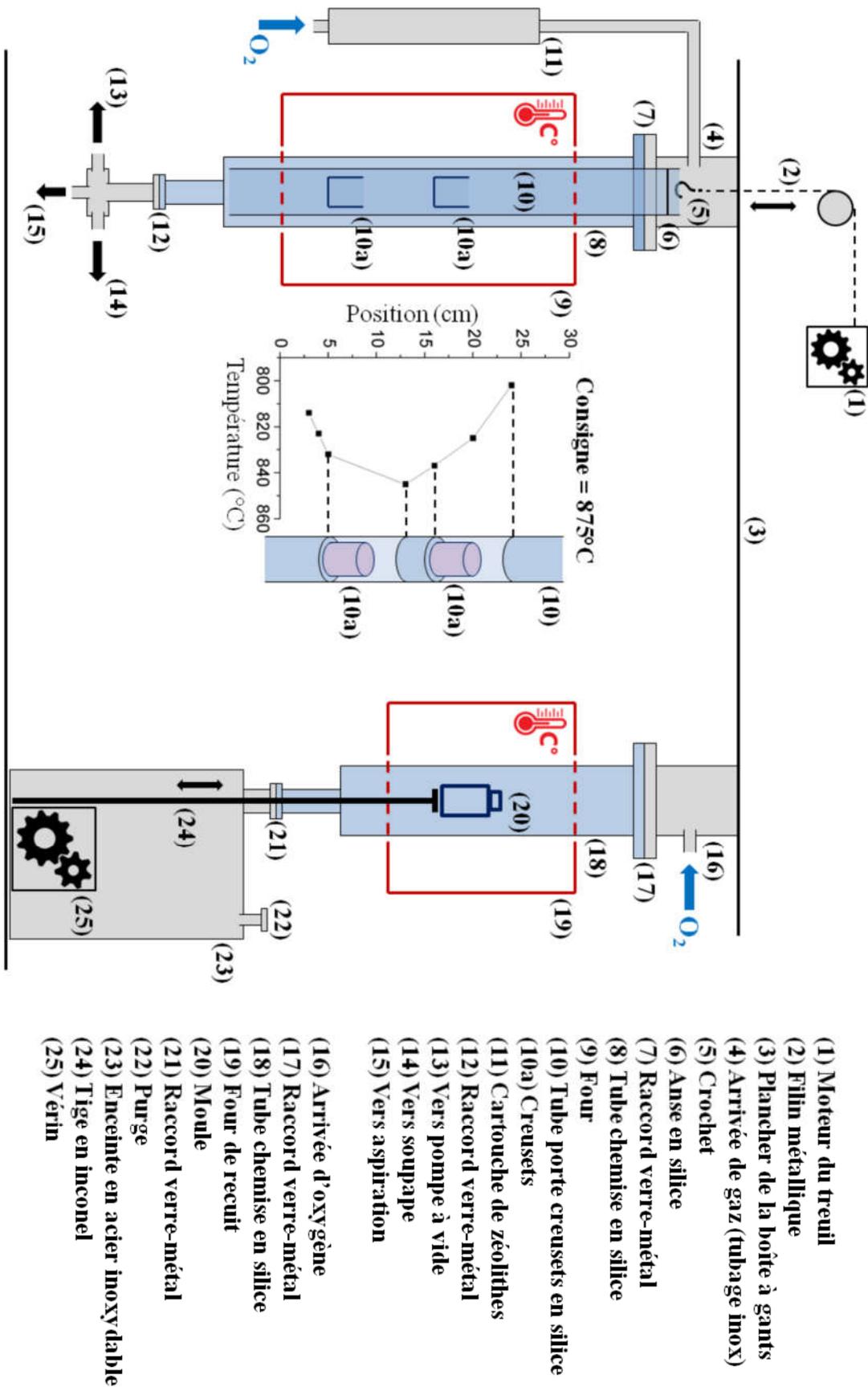


Figure III.10 : schéma du dispositif actuel utilisé pour la synthèse de verre de tellurite en BAG.

Le montage de *synthèse* (Figure III.10 partie gauche) a été profondément repensé, le système de montée-descente du creuset ayant été complètement modifié. La fusion du verre implique en effet de plus hautes températures, et le dégagement de gaz/vapeurs (soit d'oxydes, soit HF/HCl) risquent d'endommager le vérin. On utilise donc maintenant un treuil, dont le moteur se trouve à l'intérieur de la boîte à gants. Un filin métallique terminé par un crochet permet d'aller chercher l'anse d'un support pour les creusets. Contrairement au montage utilisé dans la période 2011-2013, le dispositif actuel permet d'accueillir deux creusets de synthèse pour la fabrication de préformes multi-matériaux (voir chapitre V). En effet, le support est un tube en silice dont le diamètre est réduit en deux endroits. Ces réductions permettent l'insertion d'assiettes (en SiO₂ fritté) qui servent de support aux creusets. En position « de repos », le support est posé sur le bas du tube chemise. D'autre part, ses dimensions sont ajustées pour que les deux creusets se trouvent dans la zone homogène du four de synthèse (de type gaufrier). Le profil thermique du four pour une consigne à 875°C, rapporté à la position des creusets est donné sur la Figure III.10. On constate que les creusets se trouvent bien dans une zone où la température varie peu (valeurs comprises entre 825 et 845°C).



Figure III.11 : Photo du dispositif utilisé pour la synthèse de verre de tellurite en BAG.

A cause du nouveau système de montée-descente des creusets, l'étanchéité ne peut pas se faire de la même façon que pour le recuit. On a ajouté au moyen d'un raccord KF à l'extrémité la plus basse du tube chemise une croix en acier dont les trois sorties peuvent être fermées par des vannes, chaque voie possédant sa propre fonctionnalité. Une première extrémité est terminée par une soupape, pour le travail en surpression contrôlée. La deuxième sortie conduit à une pompe qui sert à mettre l'enceinte de synthèse sous vide. Cela permet aussi d'extraire l'atmosphère et de la renouveler lorsqu'on souhaite travailler en surpression. Enfin, la dernière sortie est reliée à une aspiration pour les synthèses classiques sous flux de gaz. La dernière modification du dispositif concerne le circuit de gaz. Le tubage plastique

précédemment employé est remplacé par un circuit en acier inoxydable qui laisse moins diffuser l'air extérieur. Avant d'entrer dans l'enceinte de synthèse, le gaz est purifié en eau au moyen d'une cartouche de zéolithes qui piège les molécules de H₂O. Une photo du dispositif utilisé pour la synthèse des verres de tellurite en BAG est donnée sur la Figure III.11.

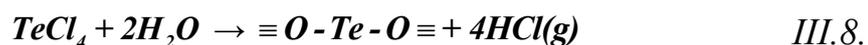
Dans les parties suivantes, nous décrivons les efforts que nous avons fournis pour synthétiser des verres de tellurite contenant très peu d'impuretés de type OH, à partir de notre nouveau dispositif de synthèse. Nous avons considéré deux approches. Premièrement nous avons cherché à abaisser d'avantage les pertes entre 3 et 4 μm du matériau TZN dont nous avons déjà une bonne maîtrise. Pour cela, nous avons employé des réactifs chimiques déshydratants de type halogénures (NaCl, ZnF₂ et TeCl₄) pour évacuer les groupements OH du verre. La deuxième approche consiste à développer de nouvelles compositions, moins propices à la présence d'eau dans leur matrice. La principale piste que nous avons suivie est celle des verres ne contenant pas d'oxyde de sodium. Na₂O est très difficile à fabriquer et est par conséquent le plus souvent trouvé sous forme de carbonate. Pour la synthèse de verres d'oxyde contenant du sodium, on utilise plutôt Na₂CO₃ comme précurseur. L'inconvénient est que ce composé est connu pour être fortement hygroscopique, et est soupçonné d'être la principale source d'impuretés hydroxyles dans les verres TZN.

3.3. Purification des verres TZN

Le système vitreux formé à partir des oxydes de tellure, zinc et sodium (TZN) est bien connu de notre équipe, et a déjà prouvé son potentiel en termes de SCG [10, 11]. Inna Savellii a montré qu'il pouvait être purifié. Les pertes liées aux groupements OH entre 3 et 4 μm ont été réduites jusqu'à atteindre un niveau d'atténuation de 14 dB/m [12] (Figure III.9). Il est à noter qu'en dehors de ce résultat, une seule autre mesure d'atténuation sur fibre au-delà de 3 μm peut être trouvée [13]. Dans cette partie, nous présentons les progrès réalisés concernant la purification du matériau TZN en utilisant des réactifs déshydratants. De manière à modifier le moins possible la composition du verre, nous nous sommes servi d'halogénures d'éléments déjà présents dans la composition du matériau : TeCl₄, NaCl et ZnF₂.

3.3.1. Tétrachlorure de tellure

Les travaux de thèse de I. Savellii [9] ont montré que le tétrachlorure de tellure peut être utilisé pour purifier en eau les verres de TZN. Il est déjà largement employé pour la fabrication de verres de chalcogénure à faible teneur en eau [14]. Le TeCl₄ réagit avec l'eau pour former HCl gazeux, ce qui permet d'évacuer les groupements hydroxyles du verre :



L'absorption à 3.3 μm liée aux groupements OH peut être réduite à moins de 0.2 cm⁻¹ (mesurée sur bulk) [9] comme montré sur la Figure III.12a. Cela représente toujours des pertes optiques importantes en configuration fibre (> 80 dB/m).

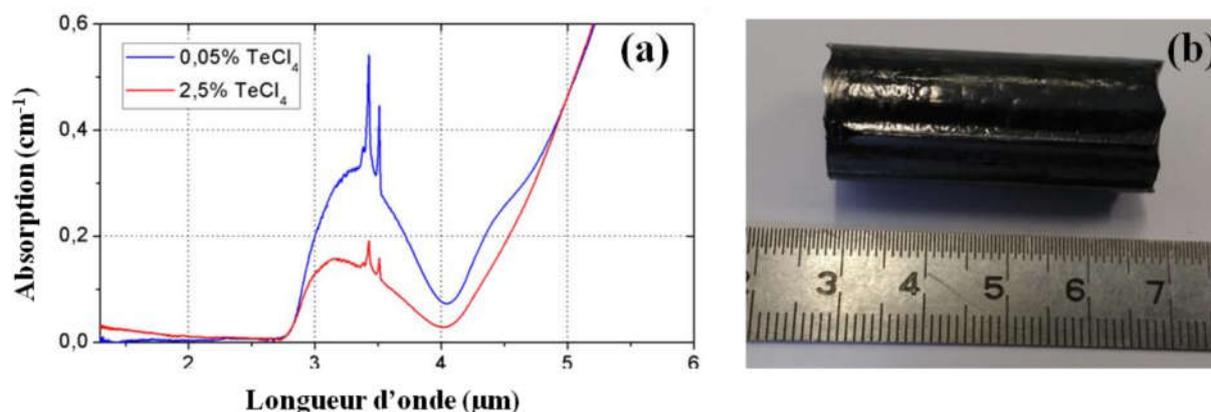


Figure III.12 : Spectre d'absorption mesuré sur bulk de verre TZN 80-10-10 purifié par TeCl_4 [9] et (b) préforme de composition $77.5 \text{ TeO}_2 - 5 \text{ ZnO} - 10 \text{ Na}_2\text{O} - 2.5 \text{ TeCl}_4$ de 40g.

Nous avons donc cherché à améliorer ce résultat en utilisant le TeCl_4 pour la fabrication de fibres à faible teneur en eau. Cependant, il nous a été impossible de fabriquer un barreau de qualité suffisante pour l'étirage de fibres. Sur la Figure III.12b est présentée une préforme de verre de 40 g contenant 2.5% de TeCl_4 . Elle est complètement noire. Nous attribuons cette couleur à la présence de tellure métallique dans le verre. Les mauvaises propriétés de transmission du verre sont rédhibitoires pour la SCG dans un tel matériau. Après plusieurs tentatives sans résultat, nous avons donc abandonné la purification du matériau TZN par TeCl_4 .

3.3.2. Chlorure de sodium

Dans la littérature [13] le chlorure de sodium est utilisé pour la purification des verres de tellurite. En effet, de la même manière que TeCl_4 , NaCl réagit avec l'eau libre de la matrice pour former HCl gazeux :



Pour mettre en évidence les effets du chlorure de sodium, nous avons fabriqué des barreaux en verre de composition $80 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ ZnO} - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 5 \text{ NaCl}$ dans les conditions données paragraphe III.2.1. A partir de ces préformes, une fibre mono-indice a pu être étirée. Le spectre d'atténuation de cette fibre est présenté sur la Figure III.13. L'ajout de NaCl au verre de TZN permet bien d'étendre sa fenêtre de transparence sur fibre jusqu'à $4 \mu\text{m}$. Le fond continu des pertes optiques est acceptable (minimum des pertes 2 dB/m à $2.8 \mu\text{m}$) et le phénomène de diffusion aux courtes longueurs d'ondes reste faible (7 dB/m à $1 \mu\text{m}$). Cependant, la bande d'absorption liée aux groupements OH entre 3 et $4 \mu\text{m}$ possède une amplitude de 17 dB/m , ce qui est supérieur aux 14 dB/m précédemment obtenus avec ZnF_2 (Figure III.9 [12]). La purification des verres de TZN par NaCl n'est pas plus efficace. Nous n'avons donc pas poussé plus loin les études sur l'emploi du chlorure de sodium.

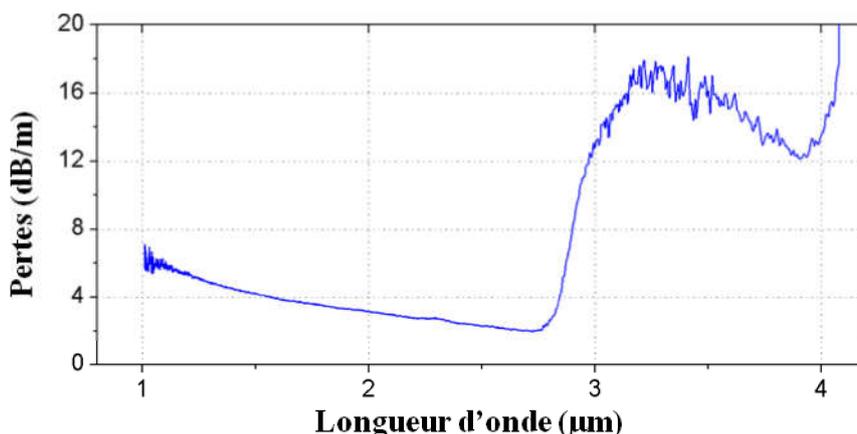
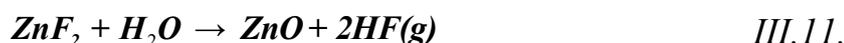


Figure III.13 : Spectre d'atténuation d'une fibre mono-indice en verre 80 TeO₂ - 10 ZnO - 5 Na₂O - 5 NaCl.

3.3.3. Fluorure de zinc

Le fluorure de zinc est le réactif le plus répandu pour la purification des verres de tellurite. Dans la littérature [15-17], il est notamment utilisé pour la purification du système vitreux TZN car il peut déplacer les impuretés OH liées à la matrice. En effet, les ions hydroxyles et fluorures ont des propriétés électroniques comparables et sont de taille semblable. F⁻ peut aisément remplacer OH⁻ au cours de la fusion du matériau vitreux. ZnF₂ réagit avec l'eau libre et la matrice hydratée des verres de tellurite comme suit :



Nous avons synthétisé des préformes en verre de composition 75 TeO₂ - 15 ZnO - 5 Na₂O - 5 ZnF₂ dans les conditions décrites précédemment mais en faisant varier la durée de synthèse. Les spectres d'atténuation mesurés sur fibre mono-indice des matériaux synthétisés pendant deux, quatre et six heures sont donnés sur la Figure III.14.

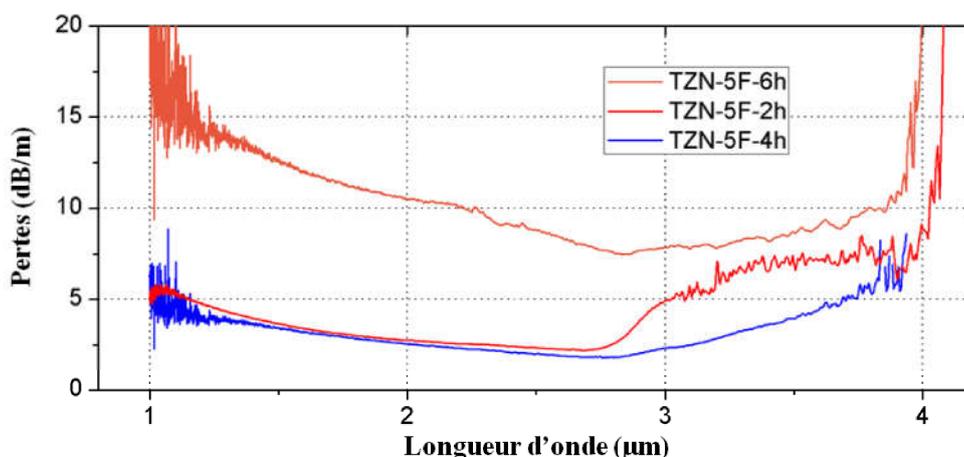


Figure III.14 : Spectres d'atténuation sur fibre mono-indice en verre de 75 TeO₂ - 15 ZnO - 5 Na₂O - 5 ZnF₂ pour différentes durées de synthèse.

On constate que l'emploi de ZnF_2 combiné à une synthèse de 4h permet d'atteindre un niveau record en termes de faible absorption des groupements OH. En effet, dans ces conditions, la bande entre 3 et 4 μm est complètement éliminée. Par ailleurs, le minimum des pertes est alors de 2 dB/m à 2.8 μm . L'augmentation de la durée de synthèse permet au fluorure de zinc de réagir avec toutes les impuretés OH présentes dans le bain liquide qui sont alors évacuées en totalité. Pour la synthèse de 6h, les pertes optiques ne montrent pas non plus la bande d'absorption OH entre 3 et 4 μm . Cependant le fond continu est plus élevé (minimum de 8 dB/m à 2.8 μm) et le phénomène de diffusion est important (15 à 20 dB/m de pertes à 1 μm). On attribue cette dégradation des propriétés de transmission à une stabilité moindre du verre, qui cristallise alors légèrement lors du fibrage. Comme la synthèse est plus longue, on suppose que d'importantes évaporations ont lieu et modifient la composition du verre de manière conséquente.

Tableau III.2 : Indice de réfraction et propriétés thermiques du verre TZN 75-20-5 purifié et non purifié.

	TZN 75 - 20 - 5	TZNF - 2h	TZNF - 4h	TZNF - 6h
Indice de réfraction à 632nm	2.051	2.042	2.044	2.043
T_g (°C)	308	304	291	299
T_x (°C)	> 400	> 400	> 400	395
ΔT (°C)	> 92	> 96	> 109	104

On a cherché à déterminer l'impact de la durée de synthèse sur les caractéristiques des verres fabriqués. Les propriétés thermiques et l'indice de réfraction des verres TZNF synthétisés pendant 2, 4 et 6 h sont donnés dans le Tableau III.2. On compare ces valeurs au verre TZN 75 - 20 - 5 qui ne contient pas de fluorure de zinc. Il apparait que l'ajout de ZnF_2 baisse l'indice de réfraction ainsi que la T_g et la T_x . Dans la littérature, ZnF_2 est connu pour abaisser la T_g [16] ainsi que les indices [15, 16] linéaires et non linéaires des verres, et ce de manière importante s'il est utilisé en grande proportion. Dans notre cas, comme nous l'utilisons en faible quantité, la variation est faible (10°C sur les T_g / T_x et 0.01 sur l'indice). Par ailleurs, la durée de synthèse n'influence pas l'indice de réfraction. L'écart entre les indices des verres TZNF synthétisés pendant 2, 4 et 6 h est comparable à la précision de mesure (0.002). En revanche, la stabilité thermique du TZN-6h est légèrement abaissée. Cela peut expliquer le niveau élevé des pertes optiques pour ce verre. Les mesures données dans le Tableau III.2 ne laissent pas penser qu'une importante modification des matériaux se produit pour leurs conditions de synthèse respectives. Etant donné les spectres d'atténuation, il n'y a pas d'intérêt à prolonger la synthèse au-delà de 4 h.

Par ailleurs, il faut noter la faible amplitude de la bande d'absorption des groupements hydroxyyles pour le verre synthétisé pendant 2 h. Comparé aux travaux de I. Savelii (2013), ce résultat prouve l'amélioration du dispositif de synthèse. Il permet, à lui seul, de diminuer de

moitié les pertes optiques entre 3 et 4 μm en passant de 14 à 7 dB/m, ce qui correspond à une réduction de la concentration en impuretés OH dans nos verres, de 2 à 1 ppm.

3.4. Compositions sans sodium

Dans le but de développer des fibres multi-matériau comme nous le verrons au chapitre V, nous avons exploré des compositions de verre sans sodium. Plusieurs d'entre elles ont pu être sélectionnées pour la fabrication de fibre optique. Cependant, par manque de temps, la purification de tous les systèmes vitreux d'intérêt n'a pu être mise en place. Dans cette partie, nous présentons les verres TZPbF, TWNbF et TBZF.

3.4.1. Verre de composition TZPbF

Il existe des halogénures autres que ZnF_2 , NaCl et TeCl_4 qui peuvent potentiellement être utilisés pour la purification des verres de tellurite. Dans la littérature, on trouve par exemple PbF_2 [18, 19]. L'oxyde de plomb est souvent associé à TeO_2 pour former des verres [20-22], ce qui fait de PbF_2 un bon candidat pour la purification des tellurites. Il réagit avec l'eau présente au sein du verre selon les relations III.11 et III.12.



Dans notre cas, nous avons synthétisé des matériaux de composition 75 TeO_2 - 20 ZnO - 5 PbF_2 (TZPbF) dans les conditions décrites précédemment. On présente sur la Figure III.15 le spectre d'atténuation de ce verre mesuré sur fibre mono-indice. Le phénomène de diffusion est trop fort et empêche la transmission de la lumière avant 1.5 μm (20 dB/m à 1.5 μm). Le fond continu est relativement élevé (minimum des pertes optiques de 10 dB/m à 2.8 μm).

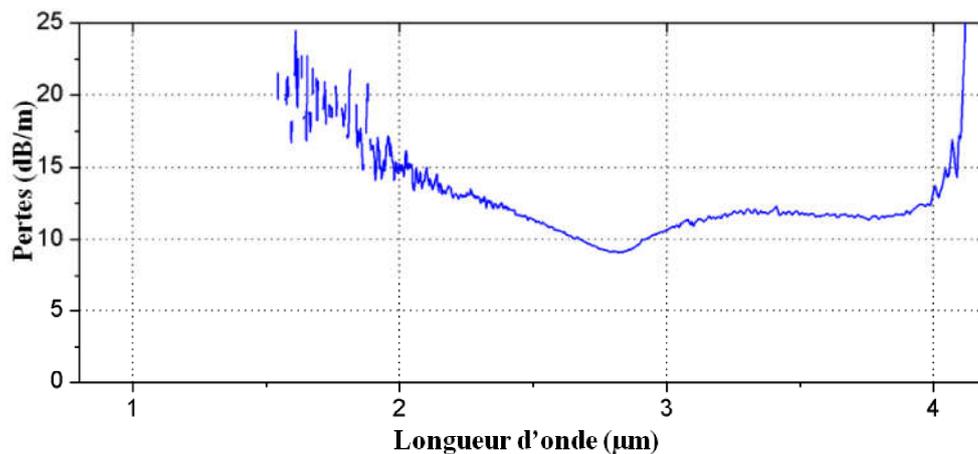


Figure III.15 : Spectre d'atténuation d'une fibre mono-indice en verre de 75 TeO_2 - 20 ZnO - 5 PbF_2 .

On attribue de nouveau ces problèmes de transmission à une mauvaise stabilité de la composition et l'apparition d'éléments diffusants (microcristaux) lors du fibrage. L'analogie avec les verres de fluorure, qui sont aussi très sensibles à la cristallisation, peut se faire. On suppose alors que les matériaux oxy-fluorures le sont aussi. D'ailleurs, I. Savelii a montré dans ses travaux de thèse [9], que la substitution totale de ZnO par ZnF₂ pour le verre TZN 80-10-10 le rend thermiquement très instable, si bien que l'étirage des préformes est compromis. Concernant l'amplitude de la bande d'absorption OH entre 3 et 4 μm du TZPbF, elle est très faible (3 dB/m). Le fluorure de plomb est donc très efficace pour la purification en eau des verres de tellurite. Cependant, une étude plus poussée concernant la stabilité du système TZPbF est nécessaire. On peut envisager par exemple d'utiliser moins de PbF₂, de manière à ne pas substituer la totalité du PbO.

3.4.2. Verre de composition TWNbF

Dans la littérature, différents travaux ont été effectués sur le système vitreux formé à partir des oxydes de tellure, tungstène et niobium [23, 24]. Dans notre cas, nous avons étudié ce matériau au cours d'une collaboration avec le laboratoire SPCTS de Limoges. Nous nous sommes intéressés à ces verres car ils possèdent de forts indices de réfraction linéaires (intéressant pour la fabrication de fibres doubles-indices comme présenté au chapitre V) et non linéaires. L'absence de sodium incite à penser que la pollution du verre par l'eau est au départ moins importante pour ces compositions. Selon plusieurs études [25, 26] les verres contenant WO₃ au lieu de ZnO, présentent des absorptions OH plus faibles. Les matériaux TWNb sont d'autre part adaptés à l'étirage de fibres. C'est le cas du verre de composition 73 TeO₂ - 24.5WO₃ - 2.5 Nb₂O₅. Suite à des études menées au SPCTS, ce verre semble suffisamment stable, avec un ΔT de 110°C ($T_g = 370^\circ\text{C}$ et $T_x = 480^\circ\text{C}$), pour être étiré sous forme de fibre. Dans le but de purifier le matériau, nous avons donc synthétisé des barreaux de verre de composition 73 TeO₂ - 14.5WO₃ - 2.5 Nb₂O₅ - 10 ZnF₂ (TWNbF). La Figure III.16 représente le spectre d'atténuation d'une fibre mono-indice obtenue avec cette composition.

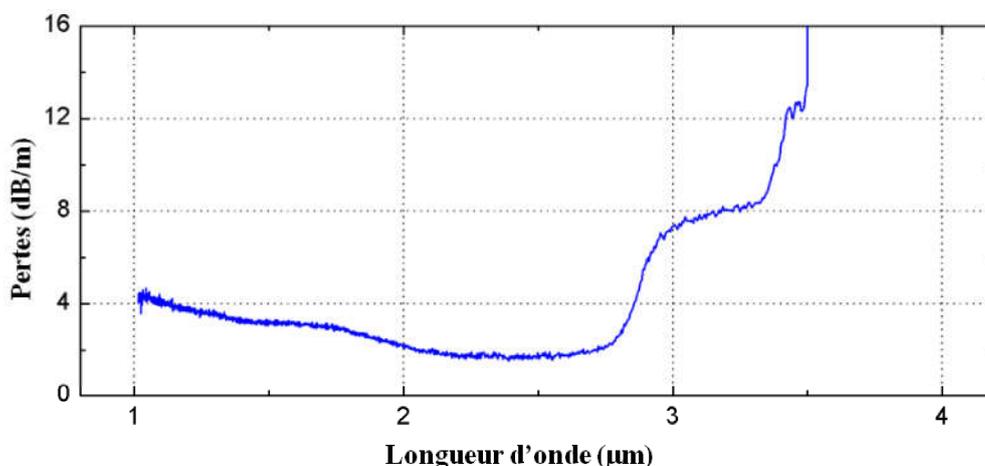


Figure III.16 : Spectre d'atténuation d'une fibre mono-indice en verre de 73 TeO₂ - 14.5WO₃ - 2.5 Nb₂O₅ - 10 ZnF₂.

Les pertes dans le domaine de transparence de la fibre sont relativement basses, avec un minimum de 2 dB/m à 2.5 μm . L'atténuation aux basses longueurs d'onde est assez faible (4 dB/m à 1 μm). Par ailleurs, l'amplitude de la bande d'absorption liée aux groupements OH est de 8 dB/m. La transmission de ces fibres dans l'infrarouge est cependant limitée à 3.5 μm . Contrairement aux systèmes TZN ou TZPb, la coupure multi-phonon des verres de TWNb se produit aux plus courtes longueurs d'ondes. Comme nous l'avons évoqué au chapitre II paragraphe II.3.3.2, ce phénomène [27] est attribué aux oxydes de tungstène et niobium. WO_3 et Nb_2O_5 possèdent des énergies de phonon plus fortes que TeO_2 , ZnO ou PbO , et la coupure est déplacée vers les plus faibles longueurs d'ondes. Notre préoccupation étant d'obtenir un SC le plus loin possible dans l'IR, nous n'avons pas privilégié ce verre pour les essais de SCG.

3.4.3. Verres de composition TBZF

L'oxyde de baryum peut se substituer à Na_2O dans les verres TZN. Son ajout modifie bien sûr les propriétés du matériau. Selon la littérature [28-30], BaO a tendance à augmenter la T_g du matériau et abaisser son indice de réfraction. Cependant, comme son énergie de phonon est plus faible que celle de TeO_2 (voir Tableau II.2), il ne réduit pas la fenêtre de transparence dans l'IR et les verres de TBZ transmettent jusqu'à 6 μm . Ces matériaux, par ailleurs stables thermiquement [30], sont donc bien adaptés à la fabrication de fibres pour la transmission de la lumière dans l'IR. Nous nous sommes intéressés à ces verres car ils possèdent de faibles indices de réfraction, ce qui est intéressant pour la fabrication de fibre double-indices (en composition de gaine) comme nous le décrivons dans le chapitre V. Dans le but de fabriquer des matériaux TBZ purs en eau, nous avons travaillé sur la composition 60 TeO_2 - 20 BaO - 15 ZnO - 5 ZnF_2 (TBZF). On donne sur la Figure III.17 le spectre d'atténuation mesuré sur fibre mono-indice en verre de TBZF.

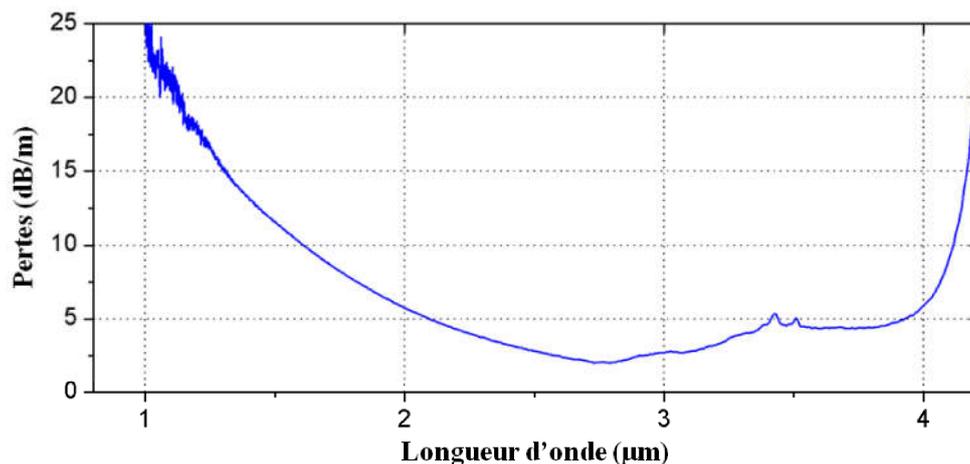


Figure III.17 : Spectre d'atténuation d'une fibre mono-indice en verre de 60 TeO_2 - 20 BaO - 15 ZnO - 5 ZnF_2 .

Le spectre d'atténuation montre que la fibre en verre de TBZF souffre d'un important phénomène de diffusion, caractérisé par une augmentation des pertes aux faibles longueurs d'ondes en $1/\lambda^2$ ou $1/\lambda^4$. A 1 μm , l'atténuation est très forte et atteint 25 dB/m. Nous cherchons actuellement à déterminer les causes du phénomène de diffusion. On suppose que des défauts de type microcristaux se forment au moment du fibrage, à cause du fluorure de zinc. La

diminution du taux de ZnF_2 dans le verre pourrait permettre de réduire l'ampleur de la diffusion. Aux plus hautes longueurs d'ondes, la transmission de la fibre est meilleure. L'amplitude de la bande d'absorption liée aux groupements OH entre 3 et 4 μm est seulement de 5 dB/m, ce qui est assez faible. Ce résultat est encourageant pour la fabrication de matériaux très purs en eau.

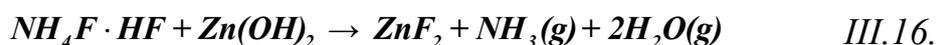
Ce matériau est pour le moment la meilleure alternative à TZN. D'abord, le fond continu des pertes est bien inférieur à celui mesuré pour TZPbF. Ensuite, contrairement à TWNbF, les verres TBZF transmettent jusqu'à 4 μm sur fibre avec une amplitude de la bande d'absorption liée à OH bien plus faible. Malgré son fort potentiel, ce matériau ne peut pas être considéré pour la SCG dans les fibres, car les pertes optiques aux courtes longueurs d'ondes sont encore trop pénalisantes. Nous réalisons actuellement des efforts pour réduire le phénomène de diffusion dans les verres de TBZF.

4. FLUORATION DES PRECURSEURS

Dans cette partie nous présentons une approche nouvelle pour la purification des verres de tellurite. Comme la plus grande partie des impuretés OH proviennent des précurseurs, nous proposons d'effectuer un traitement de fluoration des poudres de départ avant la synthèse du verre. L'idée est de purifier en eau les matériaux à base de TeO_2 sans modification de leurs propriétés optiques (indices linéaires et non linéaires) contrairement à l'emploi d'agents déshydratants de type ZnF_2 . Cette étude est menée en collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

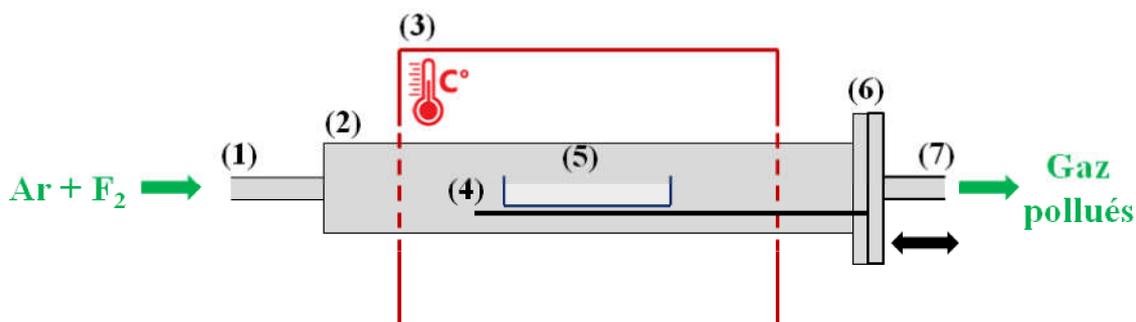
4.1. Présentation du dispositif

La fluoration des précurseurs est un procédé connu pour la synthèse des fluorures. Dans ce cas, la technique vise à éliminer les impuretés de type oxydes et hydroxyles, qui provoquent principalement de la diffusion et des absorptions dans les verres de fluorures. Dans la littérature, l'acide fluorhydrique gazeux [31] ou des composés comme KrF_2 [32] sont utilisés pour ce procédé de fluoration, mais le réactif le plus souvent employé est le bifluorure d'ammonium (NH_4F -HF) [33-38], qui est un composé à l'état solide. O'Donnell [39] l'utilise même pour sécher préalablement le fluorure de zinc qu'il incorpore aux verres de tellurite pour les purifier. Les équations bilan, issues de la littérature [36, 38], de réaction entre le ZnF_2 hydraté et NH_4F HF sont :



Plutôt qu'une méthode utilisant la voie solide nous proposons d'employer un procédé de fluoration en atmosphère réactive constituée d'un mélange gazeux Ar- F_2 . Ce procédé de fluoration nécessite un dispositif expérimental spécial. L'ICMCB possède les moyens matériels ainsi qu'une bonne expérience dans la fluoration de matériaux par flux direct de F_2

gazeux. Des travaux autour de ce sujet ont été publiés par l'ICMCB [40, 41] concernant par exemple la substitution des groupements hydroxyyles par du fluor dans du gel de silice, ou encore la modification des propriétés de surface de polymères pour des applications industrielles. Dans le cas des verres à base de TeO_2 , la fluoration en phase gazeuse des précurseurs n'a jamais été utilisée comme technique de purification, par conséquent une étude préliminaire est nécessaire. Les paramètres (température, concentration du gaz réactif, durée, masse de poudre traitée, etc.) optimaux de fluoration doivent notamment être déterminés.



- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| (1) Arrivée de gaz | (2) Enceinte de fluoration |
| (3) Four tubulaire | (4) Plateau suspendu |
| (5) Nacelle en nickel | (6) Raccord en nickel |
| (7) Vers aspiration | |

Figure III.18 : Schéma du montage dédié à la fluoration des précurseurs.

On présente sur la Figure III.18 le dispositif expérimental dédié à la fluoration de poudre. L'enceinte de traitement est composée d'un tube en nickel placé dans un four tubulaire disposé horizontalement. Pour des raisons de sécurité, le dispositif est installé sous sorbonne. Une des extrémités de l'enceinte de fluoration peut être ouverte (raccord coulissant) pour la manipulation des échantillons. Les poudres à fluorer sont placées dans une nacelle en nickel, qui elle-même repose sur un plateau suspendu à l'intérieur de l'enceinte de traitement. La plupart des pièces du dispositif expérimental sont en nickel, matériau inerte en atmosphère fluorée. D'autre part le gaz employé pour les traitements est un mélange de 90% d'argon et 10% de F_2 . Il existe deux types de fluoration directe des échantillons, soit statique en enceinte simplement remplie du mélange de gaz, soit dynamique sous flux de gaz. Dans les deux cas, après traitement, l'enceinte est purgée au cours de la descente en température, par un flux d'Ar seul.

4.2. Résultats et discussion

4.2.1. Résultats préliminaires

Dans cette partie nous présentons les premiers résultats de purification du verre TZN 80-10-10 par fluoration des précurseurs. Ce travail préliminaire vise seulement à démontrer la faisabilité de la purification par fluoration. Une étude plus systématique est en cours pour dégager les paramètres optimaux de traitement des précurseurs.

Pour cette étude, les échantillons passés en fluoration sont des mélanges de poudres de TeO₂, ZnO et Na₂CO₃ en proportion 80-10-10 (pourcentages molaires). Au final cinq préformes en verre issues de mélanges traités dans différentes conditions ont pu être fabriquées. On a par exemple exploré l'effet de la température (50 à 100°C), de la masse de poudre fluorée (entre 7 et 15 g) ainsi que le type de fluoration (statique ou dynamique). Les paramètres de fluoration sont donnés dans le Tableau III.3. Après le traitement des échantillons à Bordeaux, les poudres sont mises en sachets scellés sous atmosphère sèche (utilisation d'une BAG sous He) puis envoyées au laboratoire ICB à Dijon pour la synthèse en boîte à gants.

Tableau III.3 : Récapitulatif des synthèses de verres TZN 80-10-10 à bases de poudres fluorées.

	TZN 80-10-10	TZN-Fluo1	TZN-Fluo2	TZN-Fluo3	TZN-Fluo4	TZN-Fluo5
Type de Fluoration	-	Dynamique	Dynamique	Statique	Statique	Dynamique
Température (°C)	-	100	100	100	100	50
Durée (heures)	-	4h	4h	4h	4h	4h
Masse (g)	-	2 x 7	1 x 15	2 x 7	1 x 15	1 x 15
Transmission sur pastilles	Normale	Normale	Dégradée	Normale	Très dégradée	Très dégradée
Transmission sur fibre	1 - 2.8 μm 1 dB/m	2,4 - 4 μm 40 dB/m	2,4 - 4 μm 40 dB/m	2,4 - 4 μm 40 dB/m	Pas de transmission	Pas de transmission
Tg (°C)	285	262	273	278	273	273
Tx onset (°C)	>400	360	370	>400	>400	390
ΔT (°C)	>115	98	97	>122	>127	117
Indice de réfraction (632nm)	2.054	2,014	2,03	2,033	2,039	2,033

Toutes les préformes de verre sont ensuite fabriquées dans les mêmes conditions. Les paramètres de synthèse sont les mêmes que ceux donnés sur la Figure III.2. Le moule utilisé possède un diamètre de 8 mm, ce qui permet de fabriquer des préformes fibrables (taille supérieure à 20 mm) pour des faibles masses (10 g minimum) de précurseurs. 10 g de verre permettent d'obtenir un barreau de 3.7 cm de long (relation III.1). On trouve sur la Figure III.19 la photo d'une préforme coulée dans un moule de 8 mm de diamètre.



Figure III.19 : Préforme en verre de tellurite de 20 g fabriquée dans un moule de 8 mm de diamètre.

Une partie du barreau de verre est découpée pour les caractérisations (transmission et mesure d'indice sur des pastilles de quelques millimètres d'épaisseur) et le reste est utilisé pour l'étirage de fibre. Des mesures par DSC sont aussi réalisées pour déterminer les températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_x) de chaque échantillon. Les données sont regroupées dans le Tableau III.3.

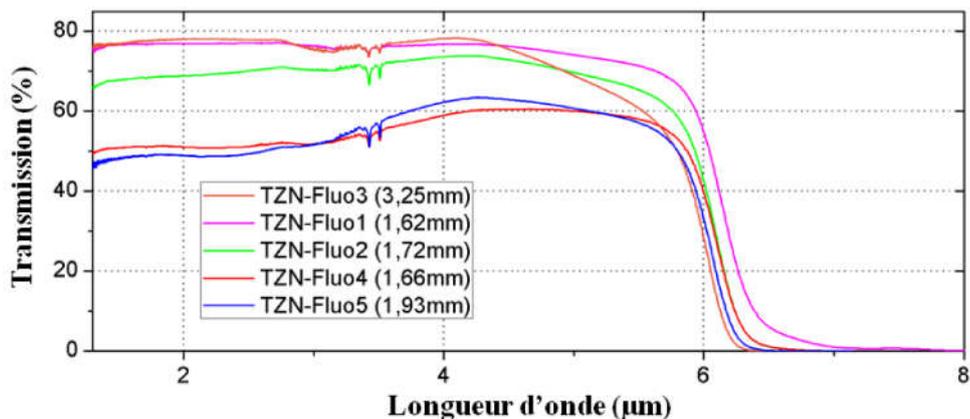


Figure III.20 : Spectre de transmission sur pastilles des différents verres purifiés par fluoration.

Les courbes de transmission sur bulk des différents verres synthétisés dans cette étude sont données sur la Figure III.20. On attribue les deux fins pics d'absorption situés autour de $3.5\mu\text{m}$ à l'absorption de la paraffine [42] utilisée pour fixer les pastilles de verre pour le polissage. Les échantillons TZN-Fluo 1, 2 et 3 montrent une transmission « classique » (maximum de transmission compris entre 70 et 80%) des verres à base de TeO_2 , avec une légère baisse aux courtes longueurs d'ondes pour le TZN-Fluo2. Par contre, la transmission des échantillons TZN-Fluo 4 et 5 est très dégradée. Le maximum de transparence est situé à environ $4\mu\text{m}$, et le niveau de transmission entre 1 et $3.5\mu\text{m}$ est d'environ 50%. La perte de transmission étant plus importantes aux basses longueurs d'ondes, on l'attribue à un important phénomène de diffusion indépendante de la longueur d'onde. Selon la littérature [43], une telle diffusion est due à des défauts de très grande taille, de type bulles, microcristaux ou impuretés. Il faut tout de même noter que le pic d'absorption lié à l'eau à $3.3\mu\text{m}$ n'est visible pour aucun des échantillons, ce qui signifie qu'ils ont bien été purifiés vis-à-vis de l'eau.

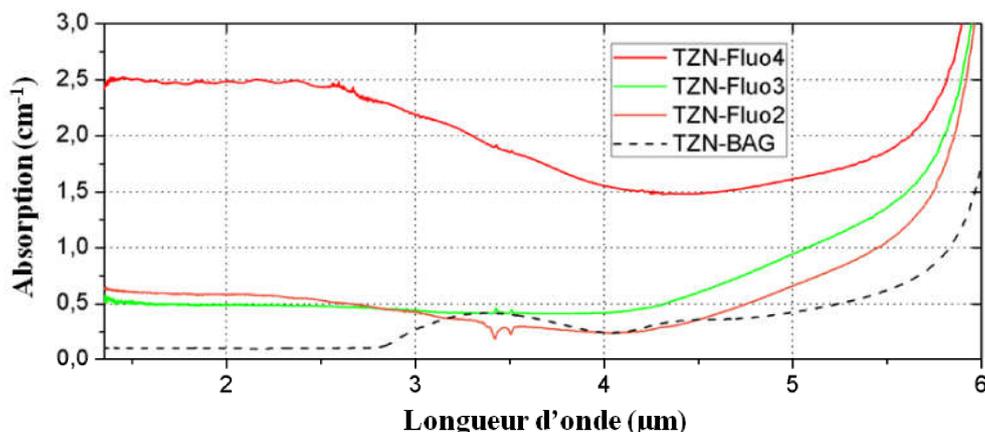


Figure III.21 : Spectre d'absorption des verres TZN-Fluo 2, 3 et 4 (trait continu en couleur) et TZN classique (trait pointillé noir) faits en boîte à gants.

On compare en Figure III.21 les spectres d'absorption des échantillons TZN-Fluo 2, 3 et 4 à celui d'un verre TZN 80-10-10 fait de manière classique en BAG. Ces courbes ont été obtenues en mesurant la transmission pour différentes épaisseurs d'un même échantillon. On calcule ensuite l'absorption en cm^{-1} grâce à l'équation I.13. Aucun des échantillons purifiés par fluoration ne présente le pic d'absorption lié aux groupements Te-OH faiblement liés à $3.3 \mu\text{m}$. En revanche, avant $3 \mu\text{m}$, ils possèdent un niveau d'atténuation bien supérieur à celui du verre TZN 80-10-10 classique. Pour les échantillons TZN-Fluo 2 et 3, le niveau d'atténuation est cinq à six fois supérieur à celui de TZN-BAG, ce qui reste acceptable. Pour le TZN-Fluo 4, l'absorption est 25 fois plus élevée.

Par ailleurs, toutes les préformes fabriquées ont pu être étirées sous forme de fibre. On donne sur la Figure III.22, les spectres d'atténuation sur fibre mono-indice des verres TZN-Fluo 1, 2 et 3 mesurés par la méthode du cutback (décrite en paragraphe III.2.3.4). Les échantillons TZN-Fluo 4 et 5 ne transmettent pas sur fibre, même sur de très courtes longueurs (20-30 cm). Les fibres en verre TZN-Fluo 1, 2 et 3 transmettent entre 2.4 et $4 \mu\text{m}$ avec un niveau de pertes entre 30 et 40 dB/m. Ces valeurs de pertes sont vingt à quarante fois supérieures à celles mesurées pour les verres TZN-ZnF₂ présentés en section III.3. Cependant, la bande d'absorption entre 3 et $4 \mu\text{m}$ liée aux groupements hydroxyles n'est pas visible. Cela laisse penser que la fluoration permet bien d'évacuer l'eau du verre final.

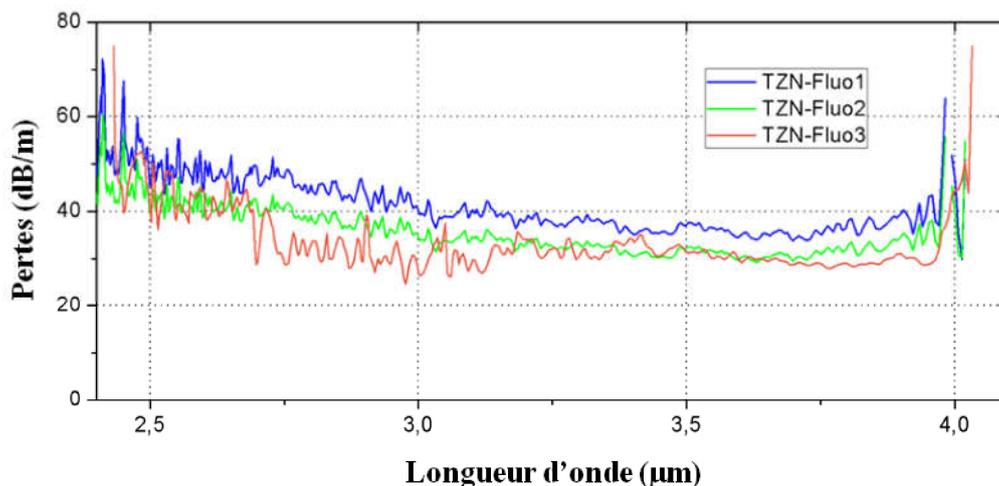


Figure III.22 : Spectre d'atténuation sur fibres mono-indices des verres TZN-fluo 1, 2 et 3.

L'analyse des propriétés de transmission des échantillons fluorés montre bien que le traitement sous F₂ des précurseurs modifie énormément les caractéristiques du verre synthétisé. La mesure d'indice et de DSC confirment par ailleurs cette observation. Comme on peut le voir en Tableau III.3, la fluoration a pour conséquence d'abaisser à la fois les valeurs des températures de transition vitreuse et de cristallisation, mais aussi de l'indice de réfraction, par rapport au verre synthétisé de manière classique. Pour rappel, le TZN 80-10-10 possède une T_g à 285°C, une température de cristallisation supérieure à 400°C et un indice de réfraction de 2.054 (à 633 nm). La stabilité thermique des différents verres fluorés est cependant toujours suffisante pour la fabrication de fibres optiques. La différence entre T_g et T_x est au minimum de 100°C environ (120°C pour TZN-Fluo 3, 4 et 5). L'échantillon TZN-Fluo 1 montre les plus grands changements de propriétés par rapport au TZN classique.

Sa température de transition vitreuse est abaissée à 260°C et le pied du pic de cristallisation à 360°C. Par ailleurs, la valeur de son indice de réfraction est de 2.014 alors que celle des autres échantillons se situe en moyenne autour de 2.035 (à 633 nm).

On attribue les modifications des propriétés thermiques et optiques du verre à la présence d'une quantité importante de fluor dans la matrice vitreuse. On peut en fait considérer que les matériaux obtenus sont des fluoro-tellurites. On sait que les fluorures possèdent des indices de réfraction relativement faibles. La présence de fluor dans les verres TZN fabriqués à base de poudres traitées sous F₂ peut expliquer la baisse de leur indice. Comme on l'a évoqué précédemment, ce phénomène est connu [15, 16] dans les matériaux dont la composition comprend beaucoup de ZnF₂. La baisse de la température de transition vitreuse peut aussi s'expliquer par la présence de fluor dans la matrice. Massera [44] montre en spectroscopie Raman un décalage vers les plus hauts nombres d'ondes de la bande centrée à 740 cm⁻¹. Ce phénomène est caractéristique, selon lui, de l'augmentation du nombre d'entités TeO₃/TeO₃₊₁. Le fluor, contrairement à l'oxygène, ne fait pas la liaison entre deux atomes de tellure [45]. Sa présence dans la matrice vitreuse des tellurites augmente donc le nombre d'oxygènes non pontant, ce qui contribue à la baisse de la température de transition vitreuse. Aussi, les fluorures sont connus pour être moins stables thermiquement et donc plus difficiles à fibrer. Ils possèdent notamment une tendance à la cristallisation marquée. Dans notre cas, les échantillons montrent un important phénomène de diffusion (en partie indépendant de la longueur d'onde), qui peut s'expliquer par la présence de microcristaux due au fluor. En fait, le traitement sous F₂ est trop fort, et les précurseurs contiennent trop de fluor avant la fusion. Ce fluor ne peut être totalement éliminé pendant la synthèse et reste dans le verre. Par ailleurs, on peut penser qu'il réagit avec les oxydes et se substitue à l'oxygène. Il est très difficile de déterminer la quantité de fluor résiduelle dans le verre. Cette élément est léger, et est par conséquent difficile à détecter par les techniques classiques de fluorescence X ou autres. Il est important de maîtriser les paramètres de fluoration pour privilégier la réaction du fluor avec les impuretés de type OH.

On peut constater au terme de cette étude, que le traitement sous F₂ permet bien la purification du matériau en eau. Néanmoins, la présence probable de fluor résiduel dégrade significativement les propriétés optiques et thermiques du verre. Les fibres issues des échantillons TZN-Fluo 1, 2 et 3 transmettent la lumière aux longueurs d'ondes d'absorption des groupements hydroxyles (entre 3 et 4 μm), avec tout de même des pertes élevées. Les résultats que nous avons présentés ici, ne permettent pas de dégager les paramètres optimaux pour le traitement par fluoration. Comme indiqué en paragraphe III.4.2.3, une étude plus systématique est en cours pour déterminer les meilleures températures, compositions de gaz et durées de traitement, ou encore la masse de poudre fluorée.

4.2.2. Mélanges de poudres fluorées et non fluorées

Dans cette partie, nous abordons une autre approche pour la purification des verres de tellurite par fluoration des précurseurs. Au vu des résultats présentés dans la partie précédente, il est évident que le traitement sous F₂ est pour le moment trop violent car mal maîtrisé. Comme une partie du fluor présent dans les poudres de départ reste dans le verre après la synthèse,

une solution est de fabriquer des préformes avec une proportion plus faible de précurseurs fluorés. Nous avons donc synthétisé des barreaux de verre à partir de mélanges de poudres fluorées et non fluorées (de composition $80 \text{ TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{CO}_3$). Les précurseurs fluorés ont été traités à 100°C pendant 4 h sous flux de gaz (10% F_2 et 90% Ar) par lot de 7 g. Deux préformes de 20 g ont été fabriquées, l'une avec 10 g de poudres fluorées et 10 g de poudres non fluorées, et l'autre avec 5 g de poudres fluorées et 15 g de poudres non fluorées. En d'autres termes, ces échantillons de verre contiennent, en pourcentage massique, respectivement 50% (TZN-Fluo50) et 25% (TZN-Fluo25) de poudres traitées sous F_2 . Par ailleurs, les échantillons de verre sont synthétisés dans les mêmes conditions (2 h en BAG à 850°C) et caractérisés de la même manière que précédemment.

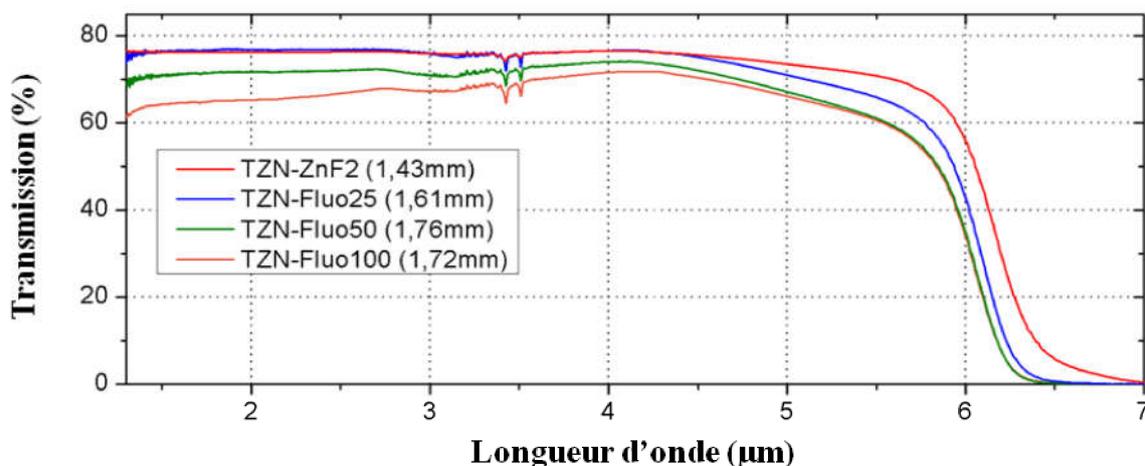


Figure III.23 : Spectre de transmission sur pastilles des verres purifiés par mélanges de poudres fluorées et non fluorées.

Sur la Figure III.23 sont présentés les spectres de transmission sur pastilles des verres TZN-Fluo 50 et 25. On les compare à celui d'un verre de composition $80 \text{ TeO}_2 - 5 \text{ ZnO} - 5 \text{ ZnF}_2 - 10 \text{ Na}_2\text{O}$ (TZN- ZnF_2) et celui du TZN-Fluo 1 (noté dans ce cas TZN-Fluo100). Cette fois, les courbes de transmission possèdent une allure classique (maximum de transmission autour de 70-80%). Le TZN-Fluo50 voit tout de même sa transparence légèrement dégradée aux plus courtes longueurs d'ondes (entre 2 et $3\mu\text{m}$). Il faut noter que sur ces courbes de transmission, le pic d'absorption lié aux groupements OH à $3.3\mu\text{m}$ n'est pas visible. Cela laisse penser que les verres ont bien été purifiés et contiennent très peu d'eau. D'autre part, on explique la différence de limite de transmission aux grandes longueurs d'ondes par l'épaisseur des échantillons. Les pastilles plus épaisses transmettent moins loin dans l'IR car subissent de manière plus importante l'absorption multiphonon. La dimension des préformes était suffisante pour réaliser un fibrage. Les spectres d'atténuation mesurés sur fibre mono-indice des verres TZN-Fluo 100, 50 et 25 sont présentés sur la Figure III.24. Par comparaison, on a également tracé la courbe d'atténuation d'un verre de composition $80 \text{ TeO}_2 - 5 \text{ ZnO} - 5 \text{ ZnF}_2 - 10 \text{ Na}_2\text{O}$ (TZN- ZnF_2). Le TZN-Fluo50 transmet la lumière entre 2.4 et $4\mu\text{m}$ avec des pertes légèrement inférieures à celle du verre fabriqué en totalité à base de poudres fluorées (TZN-fluo100). Son minimum de pertes (15dB/m) se situe à $3.7\mu\text{m}$, directement dans la bande d'absorption de l'eau entre 3 et $4\mu\text{m}$. Le phénomène de diffusion est

donc plus problématique que les absorptions de l'eau dans ce cas. On observe la même tendance pour le TZN-Fluo 25. L'allure de sa courbe de pertes est comparable à celle d'un TZN purifié par ajout de ZnF_2 avec cependant un fond continu plus important (10dB/m). Le minimum de perte (10dB/m) se situe à $2.8\mu m$ et la bande OH entre 3 et $4\mu m$ possède une faible amplitude (5dB/m). De la même manière que pour l'échantillon TZN-Fluo50, le phénomène de diffusion est toujours plus gênant que les absorptions des groupements OH.

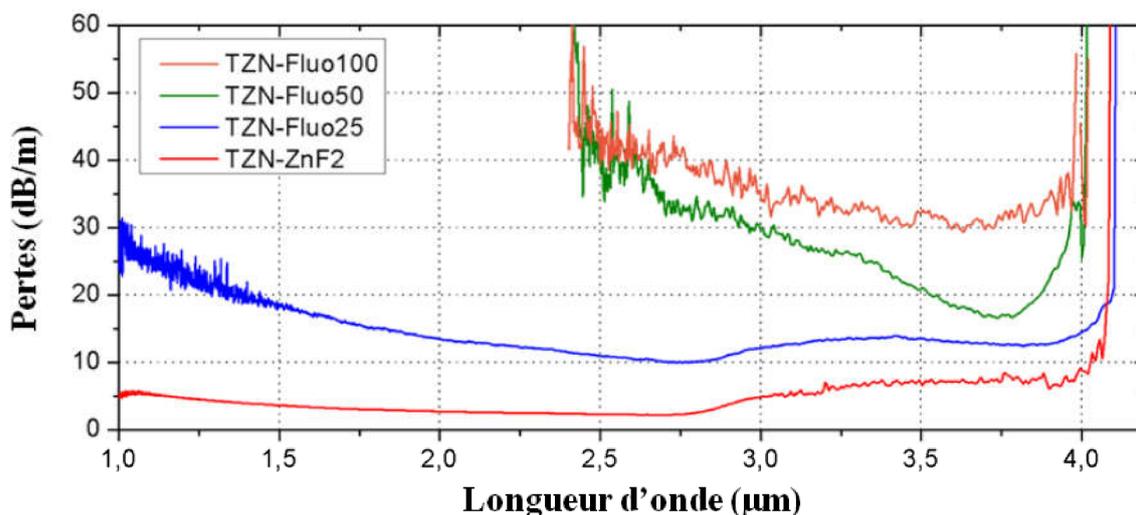


Figure III.24 : Spectre d'atténuation sur fibres mono-indices des verres purifiés par mélanges de poudres fluorées et non fluorées.

D'autre part, les verres fabriqués à partir de mélanges de poudres fluorées et non fluorées possèdent des températures de transition vitreuse et de cristallisation comparables au TZN 80-10-10 classique. Il en est de même pour l'indice de réfraction. Les valeurs de ces paramètres pour les différents échantillons sont récapitulées dans le Tableau III.4. Les matériaux TZN-Fluo 50 et 25 possèdent une T_g à respectivement 282 et $284^\circ C$ ce qui est très proche de celle du verre classique ($T_g=285^\circ C$). Leur température de cristallisation est supérieure à $400^\circ C$ (non observable par mesure de DSC au laboratoire) ce qui leur confère une bonne stabilité thermique. Enfin, la valeur de l'indice de réfraction à 633 nm est abaissée à 2.045 contre 2.054 pour le TZN 80-10-10 classique. Cette diminution est moins importante que pour les verres purifiés par ajout de ZnF_2 qui possèdent un indice de 2.037 à 633 nm .

Les résultats obtenus par mélanges de poudres fluorées et non fluorées sont encourageants. On a montré que les verres de tellurites peuvent être purifiés par cette méthode. Par ailleurs, la mesure d'indice indique qu'un verre issu d'un mélange de poudres non traitées et traitées sous F_2 modifie moins les propriétés du matériau que l'emploi de ZnF_2 . Cependant, bien que les pertes sur fibres soient acceptables pour le verre fabriqué à partir de 25% de poudres traitées, elles restent bien supérieures à celles d'un matériau purifié grâce au fluorure de zinc. Un meilleur contrôle du traitement par fluoration est nécessaire pour rendre cette technique de purification réellement pertinente.

Tableau III.4 : Récapitulatif des synthèses de verres TZN 80-10-10 à base de mélanges de poudres fluorées et non fluorées.

	TZN-Fluo100	TZN-Fluo50	TZN-Fluo25	TZN-BAG	TZN-ZnF ₂
Pourcentage massique de poudres fluorées	100	50	25	-	-
Transmission sur bulk	Dégradée	Légèrement dégradée	Normale	Normale	Normale
Transmission sur fibre	2,4 - 4 μm 30-40 dB/m	2,4 - 4 μm 15-40 dB/m	1 - 4 μm 10-25 dB/m	1 - 2.8 μm	1 - 4 μm 1-7 dB/m
Amplitude bande d'absorption entre 3 et 4μm	< 1dB/m	< 1dB/m	3 dB/m	>> 100 dB/m	7 dB/m
Concentration en impuretés OH dans le verre	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm	0.5 ppm	>> 15 ppm	1 ppm
Tg (°C)	262	282	284	285	282
Tx onset (°C)	360	> 400	> 400	> 400	> 400
ΔT (°C)	98	>118	>116	>115	>118
Indice de réfraction (à 632nm)	2,014	2,044	2,045	2.054	2,037

4.2.3. Perspectives

La purification des verres de tellurite par fluoration n'est pas encore maîtrisée. Les paramètres optimaux de traitement doivent encore être déterminés. Nous menons actuellement, dans ce but, une étude plus systématique sur l'influence de la durée et la température de fluoration. La démarche expérimentale que nous souhaitons mettre en place est récapitulée dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Récapitulatif de l'étude pour la détermination des paramètres optimaux de fluoration.

	Echantillons #1-6	Echantillons #7-12	Echantillons #13-18
Fluoration	Dynamique	Dynamique	Dynamique
Mélange de gaz	10% F ₂ - 90% Ar	10% F ₂ - 90% Ar	10% F ₂ - 90% Ar
Masse échantillon (g)	7	7	7
Durée	2h	3h	4h
Température (°C)	25 - 50 - 75 - 100 - 125 - 150	25 - 50 - 75 - 100 - 125 - 150	25 - 50 - 75 - 100 - 125 - 150

Des lots de poudres de 7 g (mélange de TeO₂, ZnO et Na₂CO₃ en proportion 80-10-10) sont traités sous flux de gaz (10% F₂ - 90% Ar) pendant deux à quatre heures et à des températures allant de 25 à 150°C. Cela représente donc 18 échantillons dont l'indice de réfraction ainsi que les propriétés thermiques (T_g et T_x) et de transmission (sur bulk) seront déterminés. L'influence des paramètres donnant les meilleurs résultats sera par la suite étudiée sur fibre.

5. BILAN DE LA PURIFICATION ET CONCLUSION

Plusieurs techniques de purification des verres de tellurite ont été testées dans ce chapitre. On a par exemple cherché à utiliser des réactifs chimiques (halogénures du type ZnF₂, NaCl, etc.) pour capter l'eau contenue dans les verres TZN. D'autre part, nous avons développé de nouvelles compositions sans oxyde de sodium, espèce soupçonnée d'être la principale source d'impuretés OH. Enfin, nous avons mis en place une nouvelle technique de purification, basée sur la fluoration des précurseurs. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 : Récapitulatif des résultats obtenus par les différentes techniques de purification étudiées dans ce chapitre.

	Transmission sur fibre	Minimum des pertes optiques	Diffusion (atténuation à 1µm)	Amplitude de la bande d'absorption entre 3 et 4 µm	Concentration en impuretés OH dans le verre
TZN classique (fait à l'air libre)	1 - 1.8 µm	2 dB/m à 1.5 µm	8 dB/m	>> 200 dB/m	>> 30 ppm
TZN classique (fait en BAG)	1 - 2.8 µm	1 dB/m à 2.5µm	4 dB/m	>> 100 dB/m	>> 15 ppm
TZN purifié par par ZnF ₂ (2013)	1 - 4 µm	1 dB/m à 2.8 µm	4 dB/m	14 dB/m	2 ppm
<i>Purification par PbCl₂ [13]</i>	<i>1 - 4.5 µm</i>	-	-	<i>10 dB/m</i>	<i>1.5 ppm</i>
TZ purifié par PbF ₂	1.5 - 4 µm	10 dB/m à 2.8 µm	> 25 dB/m	3 dB/m	0.5 ppm
TBZ purifié par par ZnF ₂	1 - 4 µm	2 dB/m à 2.8 µm	25 dB/m	5 dB/m	0.7 ppm
TWNb purifié par par ZnF ₂	1 - 3.5 µm	1 dB/m à 2.5µm	4 dB/m	8 dB/m	1.1 ppm
TZN purifié par par ZnF ₂ (4h)	1 - 4 µm	2 dB/m à 2.8 µm	5 dB/m	< 1 dB/m	< 0.1 ppm
TZN purifié par NaCl	1 - 4 µm	2 dB/m à 2.8 µm	6 dB/m	16 dB/m	2.3 ppm
Fluoration des précurseurs (50 %)	2.5 - 4 µm	15 dB/m 3.7 µm	> 60 dB/m	< 1 dB/m	< 0.1 ppm
Fluoration des précurseurs (25 %)	1 - 4 µm	10 dB/m à 2.7 µm	30 dB/m	3 dB/m	0.5 ppm

Dans ce tableau, on se base sur les mesures d'atténuation faites sur fibres mono-indices pour comparer les différentes méthodes de purification. La caractérisation de la fibre plutôt que du matériau massif est la plus pertinente. La détermination de l'amplitude de la bande d'absorption OH est plus précise, la mesure se faisant sur de plus grandes longueurs d'échantillon, donc sur de plus grandes distances d'interaction lumière-matière. Par ailleurs, le but étant la génération d'élargissements spectraux dans des guides d'ondes, la fabrication et caractérisation de fibres plutôt que de bulks témoignent d'un état d'avancement important vers cet objectif. Dans le Tableau III.6 on a surligné en vert les meilleures caractéristiques obtenues pour nos matériaux, c'est-à-dire les plus larges fenêtres de transmission, les valeurs les plus basses d'atténuation (minimum des pertes, atténuation à 1 et 3.3 μm) ainsi que les plus faibles taux d'impuretés OH. On compare cela aux meilleures mesures d'atténuation trouvées dans la littérature [13] (ligne surlignée en gris).

On a complètement éliminé l'absorption liée aux groupements OH dans les verres TZN purifiés par ajout de ZnF_2 . Ce résultat est exceptionnel, car il n'a jamais été mesuré sur fibre optique dans la littérature. Les verres TZN contenant du ZnF_2 montrent de faibles pertes optiques sur la totalité de leur fenêtre de transparence (1 à 4 μm). Pour la majorité des autres techniques de purification mises en place, on a pu abaisser l'amplitude de la bande d'absorption située entre 3 et 4 μm en-dessous de 8 dB/m (valeurs en gras et soulignées dans le Tableau III.6). Cela signifie que la concentration d'impuretés OH dans nos verres est inférieure ou égale à 1 ppm massique. Cependant, dans la plupart des cas, cette diminution de l'atténuation entre 3 et 4 μm se fait au détriment de la transmission aux plus courtes longueurs d'ondes. La technique de fluoration des précurseurs et la synthèse de nouvelles compositions de verre nécessitent des efforts supplémentaires.

Pour conclure, on a réussi à éliminer complètement l'eau de nos verres en tellurite, grâce à l'utilisation de fluorure de zinc et à l'optimisation des conditions de synthèse (nouveau dispositif expérimental et ajustement de la durée de synthèse). On a par ailleurs développé des nouvelles compositions sans sodium à fort potentiel pour l'élaboration de fibres optiques transmettant jusqu'à 4 μm . La synthèse de ces matériaux n'est cependant pas encore assez maîtrisée pour leur utilisation pour la SCG. Enfin, nous avons mis en place une nouvelle technique de purification des verres de tellurite par fluoration des précurseurs. Les résultats préliminaires obtenus sont encourageants mais les paramètres optimaux de traitement doivent encore être déterminés. Dans le chapitre suivant, nous étudions la génération d'élargissements spectraux dans des guides d'ondes à cœur suspendu fabriqués à partir de nos matériaux purifiés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. L. Rhonehouse, J. Zong, D. Nguyen, R. Thapa, K. Wiersma, C. Smith, and A. Chavez-Pirson, “Low loss, wide transparency, robust tellurite glass fibers for mid-IR (2-5 μm) applications,” in *SPIE Security+ Defence*. International Society for Optics and Photonics, 2013, pp. 88980D–88980D.
- [2] J. Picot-Clemente, C. Strutynski, F. Amrani, F. Désévéday, J. Jules, G. Gadret, D. Deng, T. Cheng, K. Nagasaka, Y. Ohishi *et al.*, “Enhanced supercontinuum generation in tapered tellurite suspended core fiber,” *Optics Communications*, 2015.
- [3] R. Thapa, D. Rhonehouse, D. Nguyen, K. Wiersma, C. Smith, J. Zong, and A. Chavez-Pirson, “Mid-IR supercontinuum generation in ultra-low loss, dispersion-zero shifted tellurite glass fiber with extended coverage beyond 4.5 μm ,” in *SPIE Security+ Defence*. International Society for Optics and Photonics, 2013, pp. 889808–889808.
- [4] P. Domachuk, N. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. Cordeiro, J. C. Knight, and F. Omenetto, “Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs,” *Optics Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7161–7168, 2008.
- [5] T. Cheng, L. Zhang, X. Xue, D. Deng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, “Broadband cascaded four-wave mixing and supercontinuum generation in a tellurite microstructured optical fiber pumped at 2 μm ,” *Optics express*, vol. 23, no. 4, pp. 4125–4134, 2015.
- [6] M. Belal, L. Xu, P. Horak, L. Shen, X. Feng, M. Ettabib, D. Richardson, P. Petropoulos, and J. Price, “Mid-infrared supercontinuum generation in suspended core tellurite microstructured optical fibers,” *Optics letters*, vol. 40, no. 10, pp. 2237–2240, 2015.
- [7] “Alfa aesar,” www.alfa.com.
- [8] “Fox chemicals,” www.fox-chemicals.com.
- [9] I. Savellii, “Fibres optiques à coeur suspendu en verres d’oxyde de tellure et génération d’effets non linéaires dans l’infrarouge au-delà de 2 microns,” Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2012.
- [10] I. Savellii, J. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J. Dudley *et al.*, “Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation,” *Optical Materials*, vol. 33, no. 11, pp. 1661–1666, 2011.
- [11] I. Savellii, O. Mouawad, J. Fatome, B. Kibler, F. Desevedavy, G. Gadret, J.-C. Jules, P.-Y. Bony, H. Kawashima, W. Gao *et al.*, “Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured sulfide and tellurite optical fibers,” *Optics Express*, vol. 20, pp. 27083–27101, 2012.
- [12] I. Savellii, F. Desevedavy, J.-C. Jules, G. Gadret, J. Fatome, B. Kibler, H. Kawashima, Y. Ohishi, and F. Smektala, “Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation,” *Optical Materials*, vol. 35, no. 8, pp. 1595–1599, 2013.
- [13] X. Feng, J. Shi, M. Segura, N. M. White, P. Kannan, W. H. Loh, L. Calvez, X. Zhang, and L. Brilland, “Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2-5 μm mid-infrared nonlinear applications,” *Optics express*, vol. 21, no. 16, pp. 18949–18954, 2013.
- [14] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, P. Pureza, F. H. Kung, and I. D. Aggarwal, “Fabrication of arsenic selenide optical fiber with low hydrogen impurities,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 11, pp. 2849–2851, 2002.
- [15] A. Lin, A. Rysanyanskiy, and J. Toulouse, “Fabrication and characterization of a water-free mid-infrared fluorotellurite glass,” *Optics letters*, vol. 36, no. 5, pp. 740–742, 2011.
- [16] M. ODonnell, C. Miller, D. Furniss, V. Tikhomirov, and A. Seddon, “Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 331, no. 1, pp. 48–57, 2003.

- [17] M. O'Donnell, D. Furniss, V. Tikhomirov, and A. Seddon, "Low loss infrared fluorotellurite optical fibre," *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 47, no. 2, pp. 121–126, 2006.
- [18] J. Yue, T. Xue, F. Huang, M. Liao, and Y. Ohishi, "Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 408, pp. 1–6, 2015.
- [19] X. Jiang, J. Lousteau, S. Shen, and A. Jha, "Fluorogermanate glass with reduced content of OH-groups for infrared fiber optics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, no. 37, pp. 2015–2019, 2009.
- [20] D. Munoz-Martin, M. Villegas, J. Gonzalo, and J. M. Fernández-Navarro, "Characterisation of glasses in the TeO₂-WO₃-PbO system," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 14, pp. 2903–2913, 2009.
- [21] N. Ovcharenko and T. Smirnova, "High refractive index and magneto-optical glasses in the systems TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ and TeO₂-WO₃-PbO," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 291, no. 1, pp. 121–126, 2001.
- [22] R. K. Ramamoorthy and A. K. Bhatnagar, "Effect of ZnO and PbO/ZnO on structural and thermal properties of tellurite glasses," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 623, pp. 49–54, 2015.
- [23] N. G. Boetti, J. Lousteau, A. Chiasera, M. Ferrari, E. Mura, G. C. Scarpignato, S. Abrate, and D. Milanese, "Thermal stability and spectroscopic properties of erbium-doped niobic-tungsten-tellurite glasses for laser and amplifier devices," *Journal of Luminescence*, vol. 132, no. 5, pp. 1265–1269, 2012.
- [24] J. Carreud, A. Labruyère, H. Dardar, F. Moisy, J.-R. Duclère, V. Couderc, A. Bertrand, M. Dutreilh-Colas, G. Delaizir, T. Hayakawa *et al.*, "Lasing effects in new Nd³⁺-doped TeO₂-Nb₂O₅-WO₃ bulk glasses," *Optical Materials*, vol. 47, pp. 99–107, 2015.
- [25] M. Churbanov, G. Snopatin, E. Zorin, S. Smetanin, E. Dianova, V. Plotnichenkoa, V. Koltasheva, E. Kryukovaa, I. Grishinb, and G. Butsinb, "Glasses of TeO₂ – WO₃ and TeO₂– WO₃-La₂O₃ systems for fiber optics," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 1765–1772, 2005.
- [26] V. Dorofeev, A. Moiseev, M. Churbanov, G. Snopatin, A. Chilyasov, I. Kraev, A. Lobanov, T. Kotereva, L. Ketkova, A. Pushkin *et al.*, "High-purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃, Bi₂O₃) glasses for fiber-optics," *Optical Materials*, vol. 33, no. 12, pp. 1911–1915, 2011.
- [27] M. O'Donnell, K. Richardson, R. Stolen, A. Seddon, D. Furniss, V. Tikhomirov, C. Rivero, M. Ramme, R. Stegeman, G. Stegeman *et al.*, "Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: Glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization*," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1448–1457, 2007.
- [28] N. Manikandan, A. Ryasnyanskiy, and J. Toulouse, "Thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-BaO glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 5, pp. 947–951, 2012.
- [29] H. Desirena, A. Schülzgen, S. Sabet, G. Ramos-Ortiz, E. De la Rosa, and N. Peyghambarian, "Effect of alkali metal oxides R₂O (R= Li, Na, K, Rb and Cs) and network intermediate MO (M= Zn, Mg, Ba and Pb) in tellurite glasses," *Optical Materials*, vol. 31, no. 6, pp. 784–789, 2009.
- [30] B. Zhou, C. F. Rapp, J. K. Driver, M. J. Myers, J. D. Myers, J. Goldstein, R. Utano, and S. Gupta, "Development of tellurium oxide and lead-bismuth oxide glasses for mid-wave infra-red transmission optics," in *SPIE OPTO. International Society for Optics and Photonics*, 2013, pp. 86261F–86261F.
- [31] W. M. Patterson, P. C. Stark, T. M. Yoshida, M. Sheik-Bahae, and M. P. Hehlen, "Preparation and characterization of high-purity metal fluorides for photonic applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 9, pp. 2896–2901, 2011.
- [32] Y. M. Kiselev and V. Sokolov, "Reactions of higher rare-earth oxides with krypton difluoride," *Zh. Neorg. Khim*, vol. 29, no. 4, pp. 857–859, 1984.
- [33] J. Bei, T. M. Monro, A. Hemming, and H. Ebendorff-Heidepriem, "Reduction of scattering loss in fluoroindate glass fibers," *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 9, pp. 1285–1301, 2013.
- [34] M. Brekhovskikh and V. Fedorov, "Purification of fluorides for optical materials synthesis," *Inorganic Materials*, vol. 50, no. 12, pp. 1277–1282, 2014.

- [35] M. Braglia, M. Ferraris, G. Grego, G. Parisi, L. Salasco, and F. Taiarol, "Fluorination role on oxide impurities in fluorozirconate glasses," in *Materials Science Forum*, vol. 67. Trans Tech Publ, 1991, pp. 13–18.
- [36] K. J. Ewing, J. S. Sanghera, R. E. Miklos, M. G. Sachon, L. Peitersen, P. Hart, and I. Aggarwal, "Reaction of zirconium fluoride monohydrate and ammonium bifluoride: its effect on fluoride glass preparation and quality," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, no. 8, pp. 1441–1443, 1989.
- [37] M. Saad, "Fluoride glass fiber: state of the art," in *SPIE Defense, Security, and Sensing*. International Society for Optics and Photonics, 2009, pp. 73160N–73160N.
- [38] J. S. Sanghera, P. Hart, M. G. Sachon, K. J. Ewing, and I. D. Aggarwal, "New fluorination reactions of ammonium bifluoride," in *Materials Science Forum*, vol. 67. Trans Tech Publ, 1991, pp. 7–12.
- [39] M. D. O'Donnell, "Tellurite and fluorotellurite glasses for active and passive fibreoptic waveguides," Ph.D. dissertation, University of Nottingham, 2004.
- [40] A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov, and L. N. Kharitonova, "Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, no. 4, pp. 378–391, 2007.
- [41] E. Lataste, A. Demourgues, H. Leclerc, J.-M. Goupil, A. Vimont, E. Durand, C. Labrugère, H. Benalla, and A. Tressaud, "Access to highly fluorinated silica by direct F₂ fluorination: Chemical compositions and FTIR investigations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 29, pp. 10943–10951, 2008.
- [42] O. Mouawad, F. Amrani, B. Kibler, J. Picot-Clémente, C. Strutynski, J. Fatome, F. Désévéday, G. Gadret, J. Jules, O. Heintz *et al.*, "Impact of optical and structural aging in As₂S₃ microstructured optical fibers on mid-infrared supercontinuum generation," *Optics express*, vol. 22, no. 20, pp. 23912–23919, 2014.
- [43] J. Sanghera, L. Busse, and I. Aggarwal, "Effect of scattering centers on the optical loss of As₂S₃ glass fibers in the infrared," *Journal of applied physics*, vol. 75, no. 10, pp. 4885–4891, 1994.
- [44] J. Massera, A. Haldeman, J. Jackson, C. Rivero-Baleine, L. Petit, and K. Richardson, "Processing of tellurite-based glass with low OH content," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 1, pp. 130–136, 2011.
- [45] V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, S. Inoue, C. Rivero, and T. Cardinal, "Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 325, no. 1, pp. 85–102, 2003.

CHAPITRE IV :

GENERATION DE SUPERCONTINUUM
DANS LES FIBRES OPTIQUES A CŒUR
SUSPENDU EN TELLURITE

SOMMAIRE

1. LES FIBRES A CŒUR SUSPENDU	107
1.1. Introduction	107
1.2. Fabrication des fibres à cœur suspendu.....	107
1.3. Dispersion des fibres à cœur suspendu en tellurite.....	110
2. POMPAGE EN REGIME FEMTO-SECONDE.....	111
2.1. Dispositif expérimental	112
2.2. Fibres classiques.....	114
2.2.1. <i>Caractéristiques des échantillons</i>	114
2.2.2. <i>Pompage proche de la ZDW</i>	114
2.2.3. <i>Pompage au-dessus de la ZDW</i>	115
2.3. Fibres taperisées	116
2.3.1. <i>Caractéristiques des échantillons</i>	116
2.3.2. <i>Pompage à 1730 nm</i>	117
3. POMPAGE EN REGIME PICOSECONDE.....	118
3.1. Dispositif expérimental	118
3.2. Caractéristiques des échantillons.....	119
3.3. Elargissements spectraux.....	119
3.4. Application à la détection du méthane	123
3.4.1. <i>Dispositif expérimental</i>	123
3.4.2. <i>Mesure d'absorption du CH₄</i>	124
4. VIEILLISSEMENT DES FOMS EN TELLURITE	127
4.1. Dispositif expérimental	129
4.2. Résultats et discussion.....	130
4.2.1. <i>Echantillon en TZN non purifié</i>	131
4.2.2. <i>Echantillons purifiés par ZnF₂</i>	132
4.2.3. <i>Pertes liées à l'effilage des FOMs</i>	135
4.3. Influence du vieillissement sur la génération de supercontinuum.....	136
4.3.1. <i>Pompage en régime femtoseconde à 1730 nm</i>	136
4.3.2. <i>Pompage en régime picoseconde à 2070 nm</i>	137
5. CONCLUSION	138
BIBLIOGRAPHIE	140

GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FIBRES OPTIQUES A COEUR SUSPENDU EN TELLURITE

1. LES FIBRES A CŒUR SUSPENDU

1.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié la SCG dans des fibres à cœur suspendu en tellurite. En plus de leurs propriétés de dispersion ajustables, ces guides d'ondes possèdent de très faibles aires effectives, ce qui permet d'exacerber les effets non linéaires nécessaires à la génération d'élargissements spectraux. Dans le but d'observer la SCG au-delà de 3 μm dans nos FOMs à base de TeO_2 , nous avons testé deux régimes temporels de pompage. Dans un premier temps, un oscillateur paramétrique optique (OPO) délivrant des impulsions d'une durée de 200 fs est utilisé. L'accordabilité et l'importante réserve de puissance dont dispose ce type de source permet un pompage plus aisé des guides d'ondes à cœur suspendu. Le principal avantage est l'ajustement de la longueur d'onde de pompe par rapport au zéro de dispersion (ZDW). Cela permet de tester le potentiel des fibres sans contrainte importante sur le profil (taille de cœur et donc position spectrale du ZDW). De plus, la courte durée des impulsions implique une dynamique des effets non linéaires plus rapide et nécessitant des distances d'interaction plus courtes, réduisant ainsi l'effet des pertes du matériau sur les SC. On peut alors s'attendre à générer les élargissements spectraux les plus étendus possibles dans l'IR (pour les tellurites) dans cette configuration. Après cela, nous avons pompé nos guides d'ondes au moyen d'une source compacte émettant des impulsions de 2.4 ps à 2.07 μm . Dans ce cas, le but est de développer des systèmes de mesure ou capteurs à faible encombrement basés sur la génération d'élargissements spectraux dans les tellurites. L'obtention de supercontinua optimaux n'est alors pas forcément recherchée. Nous présentons la SCG observée dans cette configuration de pompage des FOMs à base de TeO_2 . Par ailleurs, le meilleur élargissement spectral généré dans ces conditions a été utilisé avec succès pour des mesures de détection du méthane.

Enfin, nous avons mis en évidence dans ce chapitre un important phénomène de vieillissement de nos FOMs en tellurite, dû à une contamination par des impuretés OH. Comme nous le présentons, il entraîne la dégradation des propriétés de transmission des fibres entre 3 et 4 μm , et empêche la génération d'élargissements spectraux dans cette gamme de longueurs d'ondes.

1.2. Fabrication des fibres à cœur suspendu

L'architecture des fibres optiques microstructurées (FOMs) peut se décrire comme l'arrangement de canaux d'air parallèles inclus dans la fibre en verre. La fabrication des

préformes pour l'étirage de telles structures ne peut se faire par les procédés usuels (fusion-coulée, MCVD ou autres). Il existe cependant plusieurs techniques pour le développement des FOMs : le stack and draw, le moulage, le perçage et l'extrusion.

Pour la technique « *stack and draw* », les préformes sont composées d'empilements de baguettes et capillaires en verre [1, 2]. L'avantage de ce procédé est l'accès à de nombreux profils de fibre différents qui peuvent aussi être très complexes. Cependant, la technique est très coûteuse en temps. Elle nécessite en effet trois étirages. Un pour les baguettes, un pour les capillaires et enfin un dernier pour la réalisation de la fibre proprement dite. Par ailleurs, les nombreuses manipulations et traitements thermiques que subit le verre peuvent entraîner des pertes optiques supplémentaires dans la fibre finale [3], surtout dans le cas de matériaux thermiquement peu stables.

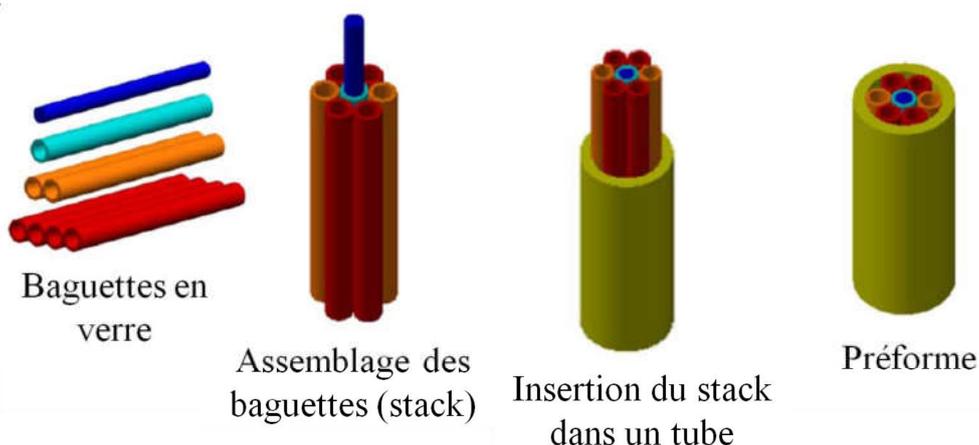


Figure IV.1 : Description de la méthode Stack-and-draw [4].

Le *perçage*, procédé très peu répandu [5], consiste à usiner un motif dans la préforme par perçage. L'avantage de cette technique est sa simplicité. Aussi, elle entraîne peu de pertes supplémentaires sur la fibre finale [6, 7]. Cependant, la géométrie du profil est limitée par les dimensions du foret utilisé. Il est notamment difficile de fabriquer des préformes longues (tailles supérieures à 3 cm). Les risques de casses (du foret ou du barreau) durant le perçage sont élevés. Bien que l'élaboration de FOMs d'architectures complexes soit possible, cela reste compliqué, car le risque de casse augmente avec le nombre de trous à percer.

La technique par *moulage* est principalement employée pour certains polymères [8], mais aussi les verres Schott [9] et les chalcogénures [10]. Dans le dernier cas, le verre est coulé dans un moule en silice constitué d'un arrangement de capillaires bouchés en SiO_2 correspondant au motif de FOM souhaité [10]. Le matériau se solidifie autour de ces capillaires emprisonnés dans le barreau final. Ils sont par la suite attaqués et progressivement éliminés par un traitement à l'acide fluorhydrique. Ce procédé, décrit sur la Figure IV.2, a pour avantage de s'affranchir des interstices (entre capillaires et baguettes) ainsi que des pertes attribuées aux interfaces entre capillaire de la technique stack and draw [3]. Cependant, il n'est pas adapté à tous les matériaux. Le coefficient de dilatation thermique et la réactivité par rapport à la silice du verre sont des paramètres importants.

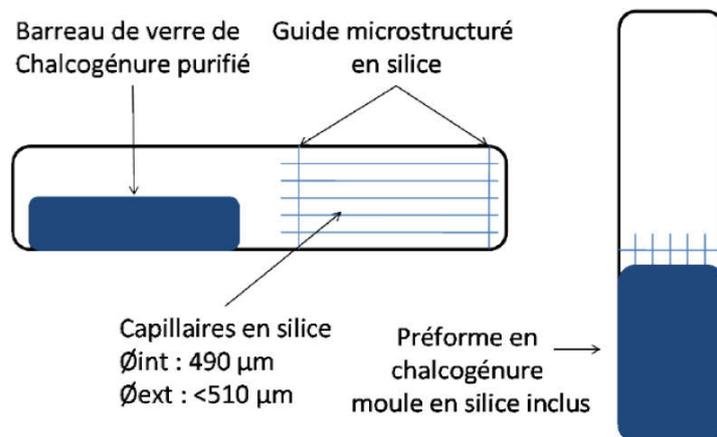


Figure IV.2 : Description de la fabrication par moulage des préformes pour l'étirage de FOMs [10].

Enfin, on trouve la technique d'*extrusion* [11], dont le principe est décrit sur la Figure IV.3. Le verre est chauffé à une température à partir de laquelle sa viscosité assez faible pour qu'il puisse se déformer. Il est alors mis sous pression et contraint à passer au travers d'une filière dont la géométrie correspond au profil de FOM souhaité. La préforme ainsi obtenue est ensuite étirée. Le procédé est bien adapté au fibrage de verre peu stable car il implique des températures moins élevées. Par ailleurs il permet le développement de profils qui ne sont pas accessibles par les autres techniques. Le coût élevé des équipements nécessaires est son principal point faible.

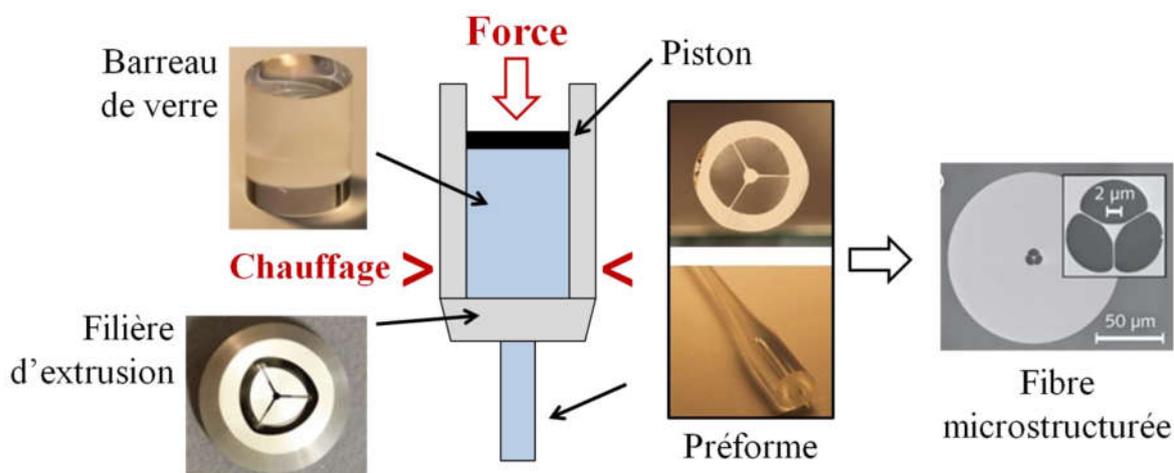


Figure IV.3 : Description de la technique d'extrusion [12].

Les fibres sur lesquelles nous travaillons sont dites à cœur suspendu. Elles sont composées d'un petit cœur en verre (quelques micromètres de diamètre) maintenu en place par des ponts de matière de très faible épaisseur (quelques centaines de nanomètres). On trouve en Figure IV.4 les clichés réalisés au microscope électronique à balayage (MEB) d'une telle fibre (a) et de son cœur (b). Leur architecture est suffisamment simple (trois canaux d'air) pour que la mise en forme des préformes puisse être effectuée par perçage. Cette technique, développée au laboratoire initialement pour les chalcogénures [6], a été adaptée avec succès aux verres à base de TeO_2 .

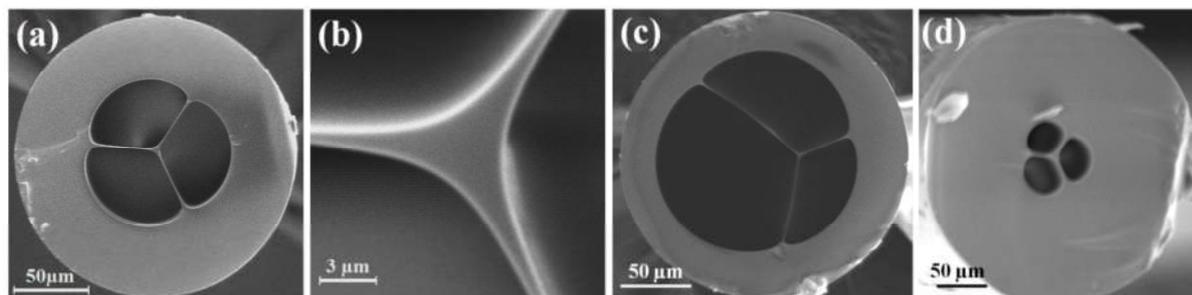


Figure IV.4 : Photos MEB d'une fibre à cœur suspendu en verre de tellurite préparée par perçage et de son cœur (b) ; photos MEB de FOMs dont les trous sont trop (c) et trop peu (d) gonflés.

Les FOMs en tellurite sont fabriquées à partir de préformes en verre synthétisé selon les conditions décrites dans le chapitre III. On perce ensuite trois trous équidistants du centre du barreau dont les dimensions dépendent du foret utilisé. Dans notre cas, les trous ont un diamètre de 0.8 mm et sont profonds de 30 mm. Les fibres sont alors étirées comme décrit dans le chapitre III. Les trous de la préforme sont mis sous pression de gaz (oxygène, air ou azote) de manière à les garder ouverts pendant le fibrage. Le contrôle de la viscosité du verre durant cette étape est crucial. En effet, dans le cas où le verre est trop « mou », les trous seront trop gonflés et la structure sera complètement déformée voire compromise (Figure IV.4c). Si le verre est au contraire trop visqueux, les trous ne pourront être gonflés suffisamment (Figure IV.4d) et le cœur de la fibre ne sera pas suspendu (ponts de matière trop épais). En pratique, pour une tension comprise entre 10 et 20 g, la surpression appliquée à la préforme varie entre 3 et 15 mbar. L'étirage des FOMs en tellurite est maintenant largement maîtrisé par notre équipe.

1.3. Dispersion des fibres à cœur suspendu en tellurite

La génération de supercontinuum (SCG) étendus dans l'IR avec les verres de tellurite pompés au moyen de sources compactes nécessite d'ajuster la dispersion. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I au paragraphe I.3.3, le pompage en régime anormal proche du zéro de dispersion (ZDW) permet de bénéficier des effets solitoniques et donc d'obtenir des élargissements spectraux plus importants que dans le cas d'une dispersion normale. D'autre part, la SCG implique l'utilisation de sources de pompage adaptées. Plus précisément, ces sources doivent émettre à des longueurs d'ondes proches du zéro de dispersion du guide d'onde, délivrer de fortes puissances crêtes (plusieurs kW) avec généralement des durées d'impulsion de l'ordre de la picoseconde ou moins. La plupart des matériaux non linéaires, dont les tellurites, possèdent des zéro de dispersion supérieurs à 2 μm , seulement accessibles aux sources de fort encombrement de type OPO/OPA. Le développement de systèmes compacts nécessite donc une très bonne gestion de la dispersion pour décaler le ZDW dans une gamme de longueurs d'ondes où il existe des sources de pompage à faible encombrement. Ceci est possible dans les fibres optiques microstructurées, qui se présentent alors comme tout à fait adaptées à la génération d'élargissements spectraux dans l'IR. La longueur d'onde du zéro de dispersion (ZDW) des matériaux à base de TeO_2 se situe autour de 2.3 μm . Les propriétés de dispersion des guides d'ondes à cœur suspendu permettent cependant de décaler cette valeur vers les courtes longueurs.

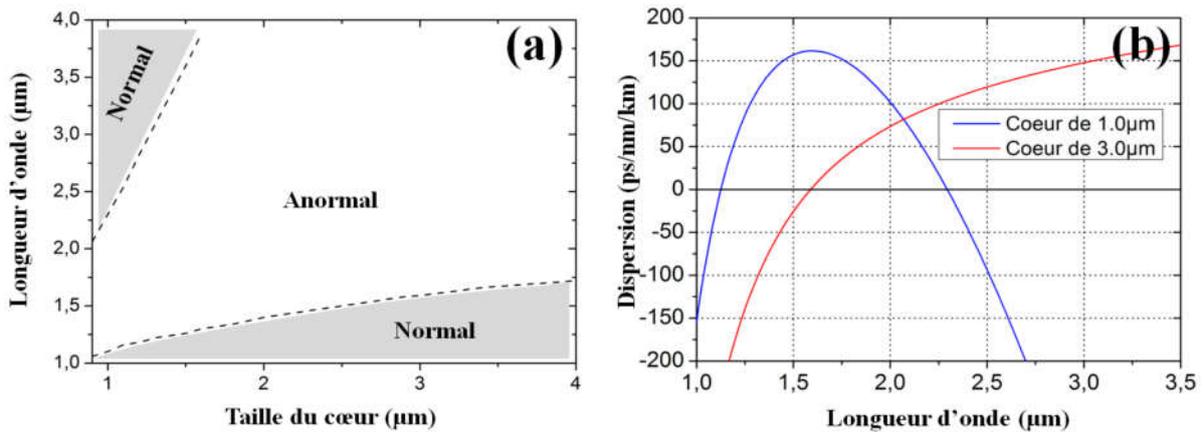


Figure IV.5 : (a) position de la longueur d'onde du zéro de dispersion en fonction de la taille du cœur et (b) courbes de dispersion de fibres à cœur suspendu en tellurite, calculées pour des cœurs de respectivement 1.3 et 3.4 μm de diamètre.

Dans ces FOMs, le paramètre crucial est le diamètre du cœur. Il influence énormément les propriétés de dispersion de la fibre. En pratique, on détermine la dispersion numériquement, comme décrit au chapitre I paragraphe I.3.4. Sur la Figure IV.5a, il apparaît que plus le cœur est petit, et plus le zéro de dispersion est décalé vers les courtes longueurs d'ondes. A partir d'une certaine taille (environ 1.6μm), le guide d'onde possède deux ZDW. La dispersion change alors deux fois de signe sur la bande de transparence du verre (Figure IV.5b). En pratique, il est très difficile de coupler la lumière dans des FOMs à petit cœur et de tels guides d'ondes ne sont accessibles qu'après effilage de fibres uniformes (explications au paragraphe I.2.2.3 du chapitre I)

2. POMPAGE EN REGIME FEMTO-SECONDE

Dans cette partie, nous présentons des élargissements spectraux obtenus dans des fibres à cœur suspendu en tellurite pompées en régime femtoseconde au moyen d'un OPO. Dans ces conditions, la SCG est initiée principalement par le phénomène d'automodulation de phase (SPM). La faible durée des impulsions utilisées implique de fortes puissances crête et donc une dynamique non linéaire beaucoup plus rapide. Les longueurs de propagation nécessaires pour observer, par exemple, la fission de solitons ou un important décalage Raman, sont plus courtes. Seulement quelques centimètres de fibre sont alors nécessaires pour observer des SC très étendus dans l'IR. Cela présente comme intérêt de réduire l'effet des pertes du matériau sur les élargissements spectraux. D'autre part, l'accordabilité de la source permet d'ajuster le pompage proche du ZDW, et par conséquent est favorable à la génération d'ondes dispersives coté basses longueurs d'ondes.

L'objectif principal du pompage par un OPO est d'observer le SC le plus large possible et déterminer ainsi le potentiel de nos FOMs. Ensuite, l'idée est d'adapter nos guides d'ondes à une configuration plus compacte (pompage par laser fibré à longueur d'onde fixe) pour le développement de systèmes de détection et capteurs, comme nous le décrivons dans la partie IV.3.

Les travaux présentés dans cette section ont été réalisés fin 2014 au Toyota Technological Institute (TTI) à Nagoya, Japon [13, 14] .

2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour la génération de supercontinuum dans les FOMs en tellurite est décrit sur la Figure IV.7. La source utilisée est accordable entre 1.7 et 2.6 μm . Elle est constituée d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par un laser Titane-Saphir émettant à 840 nm. L'OPO délivre des impulsions de 200 fs à une cadence de 80 MHz et de puissance moyenne maximum de 450 mW. La lumière est couplée dans le cœur de la FOM au moyen d'une lentille en ZnSe. L'échantillon est monté sur une platine de déplacement trois axes pour permettre le réglage lors de l'injection de la lumière dans la fibre. En pratique, on peut calculer le taux de couplage de la lumière dans la fibre τ_c à partir des mesures expérimentales des puissances moyennes en sortie de laser P_{in} et en sortie de fibre P_{out} (relation IV.1).

$$\tau_c = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad IV.1.$$

Le taux de couplage prend en compte plusieurs paramètres expérimentaux. Des réflexions se produisent aux différents dioptrés du dispositif, notamment sur les faces d'entrée et de sortie de l'objectif d'injection mais aussi aux extrémités de l'échantillon fibré. Les pertes de Fresnel engendrées dépendent de l'indice du matériau considéré (chapitre I paragraphe I.1.2.1). Pour un objectif en ZnSe, dont l'indice entre 1500 et 2500 nm est d'environ 2.45 [15] (variation faible sur cette gamme de longueurs d'ondes) 18 % du signal est réfléchi à chaque dioptré air-matériau. Dans le cas d'un objectif en SiO_2 , c'est 4 % (indice de 1.45 [15]). Les pertes de Fresnel en entrée et sortie de fibre en tellurite (indice de 2.05 dans cette gamme de longueurs d'ondes) sont de 11 %. Le taux de couplage dépend aussi des éventuelles absorptions des matériaux. Par exemple, à partir de 2000 nm, les objectifs en silice absorbent une partie du signal. Il est possible d'évaluer les pertes engendrées par les échantillons en prenant en compte leur coefficient d'atténuation. Cependant, dans la plupart des cas, la longueur des FOMs est très faible et les pertes engendrées sont négligeables. On schématise sur la Figure IV.6 les différents paramètres liés au taux de couplage. D'autre part, on définit le taux de couplage théorique τ_{th} du dispositif comme suit :

$$\tau_{th} = (1 - R_{obj})^2 \cdot (1 - \alpha_{obj}) \cdot (1 - R_{FOM})^2 \cdot (1 - \alpha_{FOM}) \quad IV.2.$$

Avec R_{obj} et R_{FOM} les coefficients de Fresnel pour l'objectif et respectivement la FOM testée, et α_{obj} et α_{FOM} les absorptions liées à l'objectif et la FOM respectivement. Il faut noter qu'une grande partie du signal peut être perdue à cause de la mise en forme du faisceau, et la taille du spot en entrée de fibre est alors cruciale. Les défauts de l'échantillon (clive, etc.) peuvent aussi rentrer en compte.

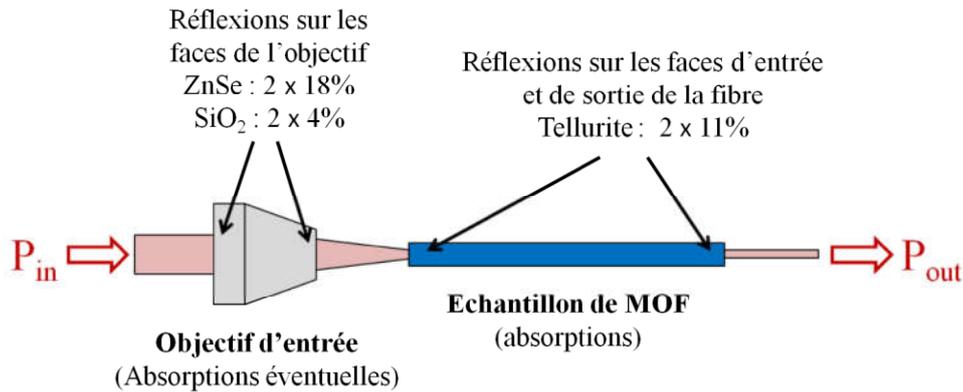


Figure IV.6 : Paramètres expérimentaux liés à l'efficacité de couplage pour le pompage des FOMs en tellurite.

Pour le pompage avec l'OPO, nous avons déterminé le taux de couplage dans le cœur du guide d'onde à 40% de la puissance disponible à 1730 nm. Théoriquement, en prenant en compte seulement les différentes réflexions (ZnSe n'absorbe pas dans cette gamme de longueur d'onde et absorption de la FOM négligée), on trouve $\tau_{th} = 53 \%$. Le taux de couplage expérimental est proche de la théorie.

Après l'injection, la lumière est collectée en sortie de fibre grâce à une fibre multimode de gros diamètre à base d' InF_3 , elle aussi montée sur une platine de déplacement trois axes. Le signal est ensuite analysé en trois temps. Le domaine de longueur d'onde allant de 350 à 2400 nm est couvert par deux analyseurs de spectres optiques (OSA - Yokogawa) fonctionnant entre 350-1200 nm et 1200-2400 nm. On utilise un FTIR pour explorer le spectre au-delà de 2400 nm et jusqu'à 5000 nm. Pour un couplage optimal, les échantillons sont clivés à leurs extrémités avec une lame de scalpel. Avant les caractérisations non linéaires, on contrôle l'état des faces d'entrée et de sortie au moyen d'un microscope optique.

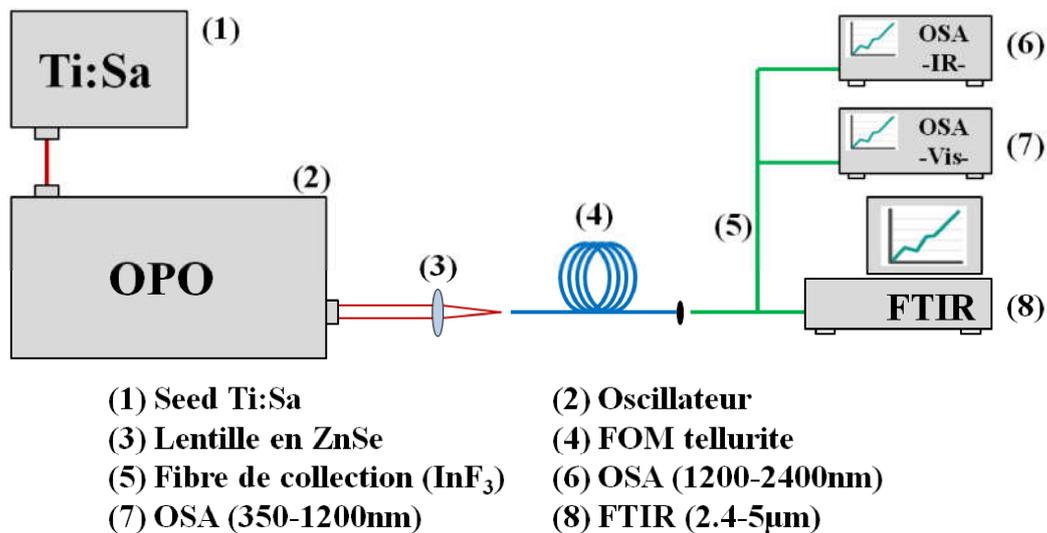


Figure IV.7 : Schéma du montage expérimental pour la SCG dans les fibres à cœur suspendu en tellurite en régime femto-seconde.

2.2. Fibres classiques

2.2.1. Caractéristiques des échantillons

Les échantillons testés au cours de cette étude sont issus d'un verre de composition $75 \text{ TeO}_2 - 15 \text{ ZnO} - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 5 \text{ ZnF}_2$ fabriqué en boîte à gants (synthèse de 2 h). Le spectre d'atténuation mesuré sur fibre mono-indice est donné sur la Figure IV.8a. Il présente un pic d'absorption centré à $3.5 \mu\text{m}$ de très faible amplitude (7 dB/m). La mesure des pertes optiques sur FOM n'est pas possible pour des raisons techniques (taille du cœur et puissance de la source utilisée), cependant l'atténuation du matériau est tout de même une bonne indication de la qualité des fibres microstructurées. D'autre part, les FOMs fabriquées possèdent un cœur de $3.6 \mu\text{m}$. La courbe de dispersion calculée entre 1 et $3.5 \mu\text{m}$ est donnée sur la Figure IV.8b. Le zéro de dispersion de ces FOMs se situe aux alentours de $1.68 \mu\text{m}$.

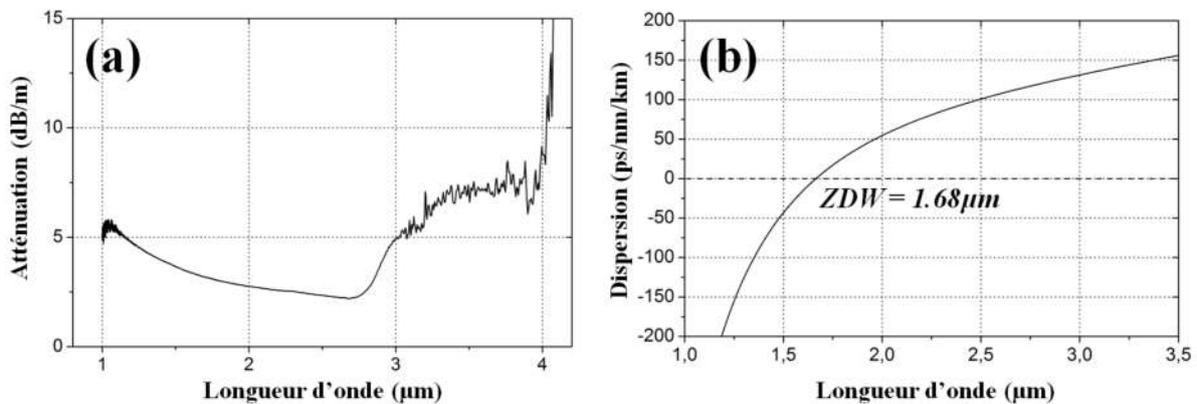


Figure IV.8 : (a) Spectre d'atténuation mesuré sur fibre mono-indice et (b) courbe de dispersion calculée pour une FOM de $3.6 \mu\text{m}$ de cœur.

2.2.2. Pompage proche de la ZDW

Le meilleur élargissement spectral obtenu avec la fibre décrite dans le paragraphe précédent est donné sur la Figure IV.9 (trait continu rouge).

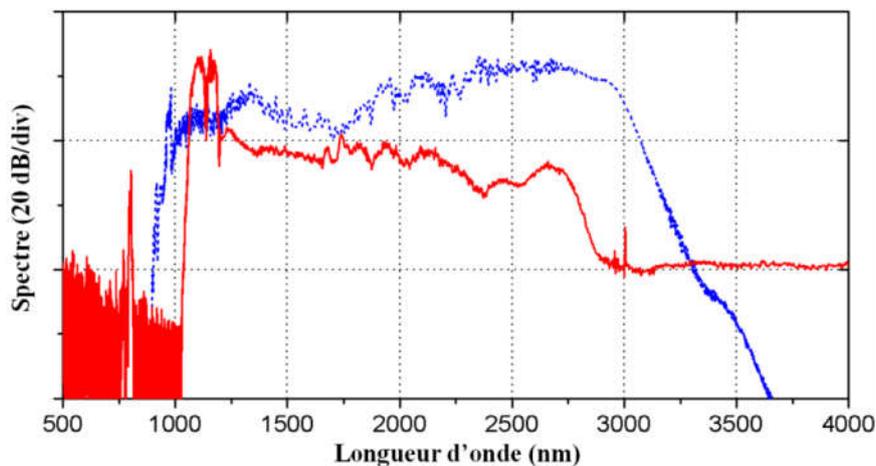


Figure IV.9 : SC généré en régime femtoseconde dans une FOM à cœur suspendu uniforme en tellurite de $3.6 \mu\text{m}$ de cœur et pompée à 1750 nm (trait rouge) et simulations numériques correspondantes (trait bleu).

Le guide d'onde est pompé à 1730 nm et la puissance crête injectée est d'environ 12 kW. Le processus d'automodulation de phase suivi de la génération de solitons et du décalage Raman sont à l'origine du SC observé dans ce régime de dispersion anormale. Ces phénomènes conduisent à la génération d'un élargissement spectral jusqu'à 2800 nm aux hautes longueurs d'ondes. D'autre part, le SC est relativement plat, grâce au pompage proche du ZDW. Les solitons générés sont en effet nombreux et rapprochés spectralement. Côté basses longueurs d'ondes, le piégeage (favorisé par le pompage proche du ZDW) d'ondes dispersives en accord de phase avec les solitons se produit et on observe un étalement spectral jusqu'à 1050 nm. L'onde dispersive qui apparaît le plus bas vers l'UV/visible respecte de plus l'accord de vitesse de groupe avec le soliton généré le plus loin dans l'IR. Ce résultat est comparable à celui obtenu par Savelii en 2013 [16]. On remarque sur la Figure IV.9 qu'il existe un important désaccord entre les résultats expérimentaux et les simulations. Ces dernières prédisent un élargissement jusqu'à 3300 nm. Or celui-ci ne dépasse pas 2800 nm, comme dans le cas des fibres non purifiées en eau [17]. Malgré les efforts fournis sur le matériau, il semble que l'absorption liée aux groupements OH dans les FOMs en tellurite est toujours trop forte. Une explication à ces observations est présentée dans la section IV.4. Les FOMs souffrent d'un phénomène de vieillissement qui a pour conséquence une augmentation dans le temps des pertes entre 3 et 4 μm .

2.2.3. *Pompage au-dessus de la ZDW*

On présente sur la Figure IV.10 (courbe rouge) le supercontinuum généré dans la FOM décrite en paragraphe IV.2.2.1 pompée à 2500 nm. Bien que la dispersion de la fibre ne soit pas optimale pour un pompage à cette longueur d'onde, l'idée est de travailler proche de la bande d'absorption liée aux groupements OH à 3 μm pour la dépasser. Le spectre obtenu s'étend alors de 1800 à 4000 nm a priori.

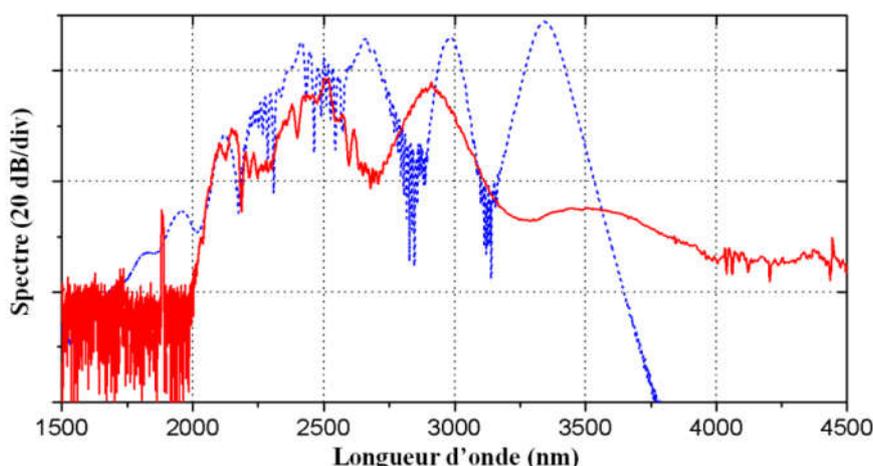


Figure IV.10 : SC généré en régime femtoseconde dans une FOM à cœur suspendu uniforme en tellurite de 3.6 μm de cœur et pompée à 2500 nm (trait rouge) et simulations numériques correspondantes (trait bleu).

A cause du pompage loin du zéro de dispersion, la dynamique est complètement différente de celle observée dans le paragraphe précédent. A 2500 nm, la dispersion du guide d'onde est forte, comme on peut le voir sur la Figure IV.8b. Les solitons générés sont espacés spectralement et moins nombreux. Dans ce cas, le SC obtenu n'est pas plat. Sur la

Figure IV.10, un unique soliton situé à 2900 nm peut être nettement distingué. Les simulations (trait pointillé bleu sur la Figure IV.10) expliquent bien l'élargissement spectral obtenu entre 2000 et 3200 nm, en revanche ce n'est pas le cas pour le signal mesuré plus loin dans l'IR. La forme du spectre entre 3200 et 4000 nm ne correspond pas à un soliton (bosse trop large) et nous ne sommes pas en mesure de l'expliquer. Des mesures pour des puissances et longueurs de fibre différentes auraient pu nous permettre de présenter une analyse plus précise. Par manque de temps, et comme l'expérience s'est déroulée hors de notre laboratoire (au TTI, Nagoya, Japon) cela ne nous a pas été possible. On suppose que le signal observé entre 3200 et 4000 nm provient de la réponse du détecteur.

2.3. Fibres taperisées

2.3.1. Caractéristiques des échantillons

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe I.2.2.3 du chapitre I, les tapers que nous fabriquons sont des FOMs à cœur suspendu dont les dimensions ont été réduites localement par effilage. Ils présentent deux transitions et une zone de faible diamètre appelée waist. Les paramètres importants de ces fibres effilées ont été déterminés au cours de la thèse de J. Picot-Clemente [18] (2012-2015). Ses travaux ont notamment permis de montrer l'importance de la longueur du waist, ainsi que celle des premières et deuxièmes transitions.

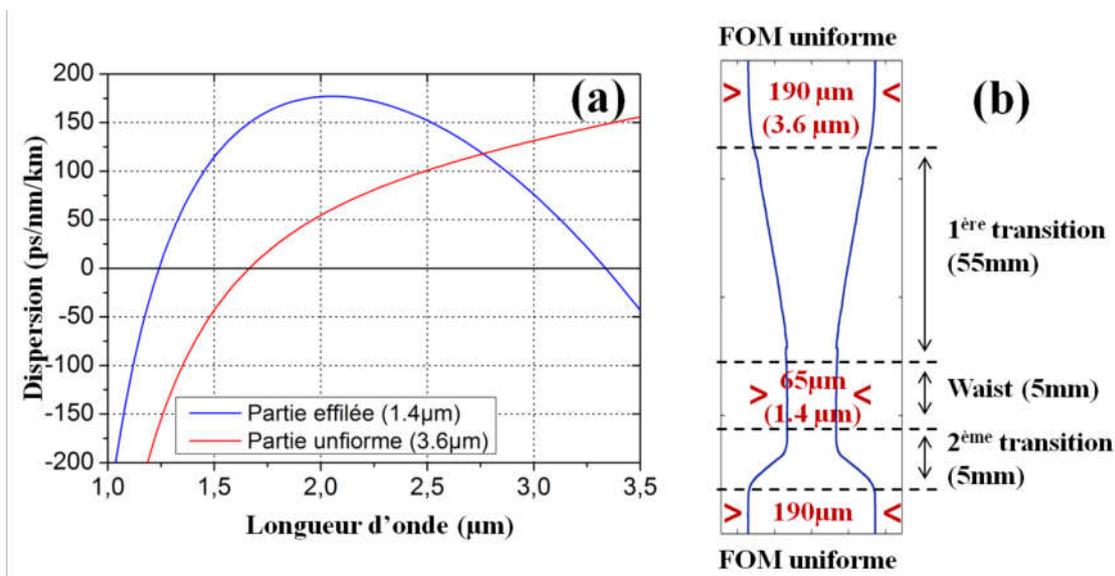


Figure IV.11 : (a) courbe de dispersion pour la partie uniforme (courbe rouge) et la partie effilée de la FOM (courbe bleue) et (b) schéma du taper testé expérimentalement.

Un schéma de l'échantillon sur lequel nous avons travaillé est donné sur la Figure IV.11b. Le taper a été fabriqué à partir de la FOM décrite au paragraphe IV.2.2.1. Les première et deuxième transitions sont longues respectivement de 55 et 5 mm. Le waist mesure 5 mm de long et possède un diamètre de 65 μm. En dehors de la zone taperisée la fibre présente un cœur de 3.6 μm qui est réduit à 1.3 μm dans la partie effilée (taper). Les courbes de dispersion calculées pour une FOM de cœur de 3.6 μm (courbe rouge) et 1.3 μm (courbe bleue) sont présentées sur la Figure IV.11a. La zone de plus gros diamètre présente un zéro de dispersion

à 1.68 μm alors que celle de plus petit diamètre en possède deux, un à 1.3 μm et le second à 3.3 μm environ. On rappelle que les pertes optiques du matériau sont données sur la Figure IV.8a.

2.3.2. *Pompage à 1730 nm*

L'élargissement spectral obtenu (courbe rouge) dans le taper présenté dans le paragraphe précédent et la simulation numérique correspondante (courbe bleue) sont donnés sur la Figure IV.12a. Le spectre s'étend entre 600 et 3300 nm et est relativement plat. Comparé au supercontinuum obtenu dans la FOM uniforme pour la même longueur d'onde de pompe, l'élargissement spectral généré dans le taper est bien plus conséquent.

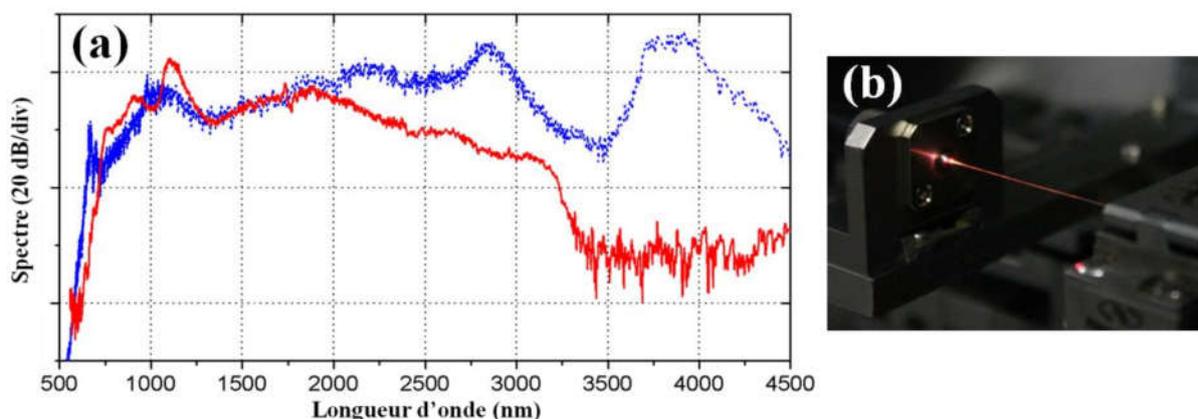


Figure IV.12 : (a) Spectre obtenu dans une FOM effilée en tellurite pompée à 1730 nm (courbe rouge) et simulations numériques correspondantes (courbes bleue) et (b) observation expérimentale de la lumière visible générée dans l'échantillon.

Dans les premiers centimètres de l'échantillon, le profil est uniforme, et l'élargissement spectral se produit de la même manière que dans le paragraphe IV.2.2.2. Ensuite, l'intensité des effets non-linéaires impliqués dans la SCG est augmentée par la partie effilée du taper. La réduction des dimensions du guide d'onde implique une augmentation du coefficient non linéaire γ (aire effective plus petite) et une diminution de la dispersion. Ces conditions sont favorables au décalage des solitons par effet Raman plus loin dans l'IR. Ainsi, on gagne environ 500 nm sur le spectre obtenu dans l'infrarouge. Simultanément, des ondes dispersives apparaissent côté basses longueurs d'ondes. Elles sont piégées par les solitons au cours de la propagation et sont décalées vers l'UV/visible. Comme les solitons sont générés plus loin dans l'IR, les ondes dispersives apparaissent à de plus courtes longueurs d'ondes, jusqu'à 600 nm dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Il y a en effet accord de vitesse de groupe entre le soliton situé le plus loin dans l'IR et l'onde dispersive la plus basse vers l'UV/visible. On observe expérimentalement de la lumière rouge-orangée en sortie de FOM effilée (Figure IV.12b). Cependant, comme dans le cas de la fibre à cœur suspendu uniforme, il existe un désaccord entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques. L'effet du deuxième ZDW n'est pas observé, et la génération d'ondes dispersives jusqu'à 4500 nm dans l'IR n'est pas obtenue. On attribue cela à l'existence de trop fortes pertes optiques dans le guide d'onde à partir de 3000 nm. Comme nous l'expliquons au paragraphe IV.4, ces pertes

sont induites par le procédé de fabrication des fibres effilées, mais aussi par un phénomène de vieillissement des FOMs.

3. POMPAGE EN REGIME PICOSECONDE

Dans cette section nous présentons les résultats des expériences de SCG dans les FOMs en tellurite pompées en régime picoseconde. Dans ce cas, la dynamique est beaucoup plus lente que pour un pompage en régime femtoseconde en raison de la durée des impulsions (2.4 ps dans ce cas). Les puissances crête sont alors en général moins importantes et la compression temporelle initiale de l'impulsion pompe (issue de la SPM et de la MI) et le décalage par effet Raman nécessite des distances de propagation plus importantes. Typiquement, la longueur de fibre utilisée pour ces expériences est 5 à 10 fois plus grande que dans le cas du pompage en régime femtoseconde (60 à 100 cm). L'effet des pertes du matériau sur les élargissements spectraux est par conséquent bien plus fort. D'autre part, il n'est pas possible d'ajuster la longueur d'onde de pompe (fixée à 2.07 μm dans ce cas) par rapport au ZDW du guide d'ondes. Dans notre cas, nous avons pompé des FOMs bien au-dessus de leur ZDW situé autour de 1.6 μm , ce qui n'est pas du tout favorable à la génération d'ondes dispersives. Les SC obtenus sont très peu étendus côté basses longueurs d'ondes.

On présente par ailleurs à la fin de cette partie, l'application de la SCG dans les fibres à cœur suspendu en tellurite à la détection du méthane.

3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental dédié au pompage des FOMs en tellurite en régime picoseconde est décrit en Figure IV.13.

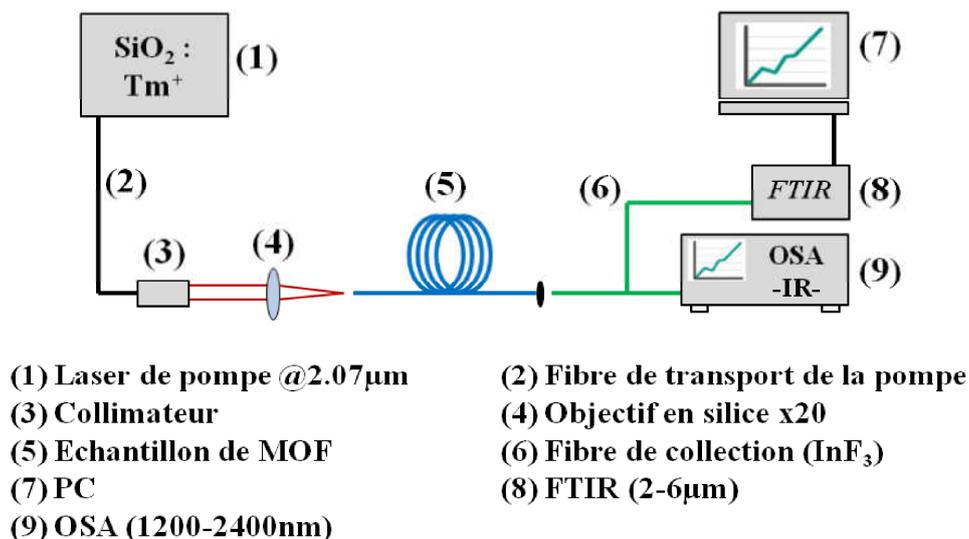


Figure IV.13 : Schéma du montage expérimental pour la SCG dans les fibres à cœur suspendu en tellurite en régime picoseconde.

On utilise une source compacte (fibre en silice dopée thulium) émettant à 2.07 μm . Ce laser est un prototype développé par la société AdValue Photonics. Il délivre des impulsions de 2.4 ps à une cadence de 41 MHz, la puissance moyenne pouvant être réglée entre 100 et 550 mW. Le signal de la source est par ailleurs collimaté en sortie, puis le faisceau est focalisé à l'entrée de la FOM par un objectif en silice de grossissement 20. La fibre est placée sur une platine de déplacement trois axes pour faciliter l'injection. La lumière est collectée en sortie de FOM au moyen d'une fibre multimode de gros diamètre à base d' InF_3 , elle aussi montée sur une platine de déplacement. Le signal est ensuite analysé avec un analyseur de spectre optique (Yokogawa - OSA) entre 1200 et 2400 nm et par un FTIR compact (ARCOptix) entre 2000 et 6000 nm.

3.2. Caractéristiques des échantillons

Les FOMs testées durant cette étude ont été fabriquées à partir d'un verre de composition 75 TeO_2 - 15 ZnO - 5 Na_2O - 5 ZnF_2 synthétisé en BAG durant 4 h. On donne sur la Figure IV.14a les pertes mesurées sur fibre mono-indice entre 1 et 4 μm . La bande d'absorption liée aux groupements OH entre 3 et 4 μm est complètement éliminée dans ce cas. La FOM étudiée possède un cœur de 3 μm de diamètre dont la courbe de dispersion correspondante a été calculée et est donnée sur la Figure IV.14b. Le zéro de dispersion se situe aux environs 1.59 μm .

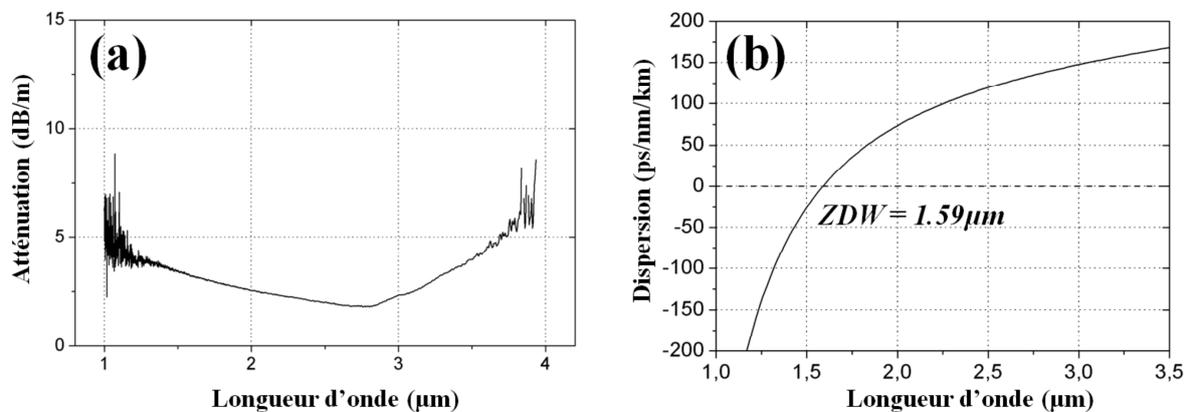


Figure IV.14 : (a) Spectre d'atténuation mesuré sur fibre mono-indice et (b) courbe de dispersion calculée pour une FOM de 3.0 μm de cœur.

3.3. Élargissements spectraux

On présente dans cette partie, les résultats de SCG dans la FOM décrite précédemment. L'impact de la puissance de pompe et de la longueur de fibre a notamment été étudié. Les élargissements spectraux obtenus pour des puissances injectées dans le cœur de la fibre allant de 0.12 à 0.29 kW crête sont donnés sur la Figure IV.15, et allant de 0.33 à 0.50 kW crête sur la Figure IV.16. Les valeurs de puissances crêtes $P_{\text{crête}}$ sont calculées à partir des mesures de puissance moyenne P_{moy} en sortie de fibre, en fonction du taux de répétition du laser f (41 MHz), Δt , la durée d'impulsion (2.4 ps) et selon la relation IV.3.

$$P_{\text{crête}} = \frac{P_{\text{moy}}}{f \cdot \Delta t} \quad \text{IV.3.}$$

La fibre est recouverte d'un revêtement In-Ga pour évacuer la lumière se propageant dans la gaine. On peut donc considérer que la totalité du signal collecté en sortie provient du cœur de la FOM. Le taux de couplage avec la source est estimé à environ 15%, ce qui est bien plus faible que dans le cas du pompage en régime femtoseconde. L'objectif en silice seul induit 35% de pertes (géométrie du faisceau, absorption de SiO₂ à 2 μm et pertes de Fresnel). Pour une puissance moyenne de 550 mW en sortie de collimateur, on mesure 360 mW après l'objectif. La FOM entraîne deux fois 11 % de perte de signal par réflexion de Fresnel. Le restant des pertes de puissance est attribué à une mauvaise mise en forme du faisceau. On suppose notamment que la taille du spot au point focal à l'entrée de la fibre est beaucoup plus grande que le cœur. A 2.07 μm, la visualisation et donc l'alignement du faisceau sont difficiles à réaliser.

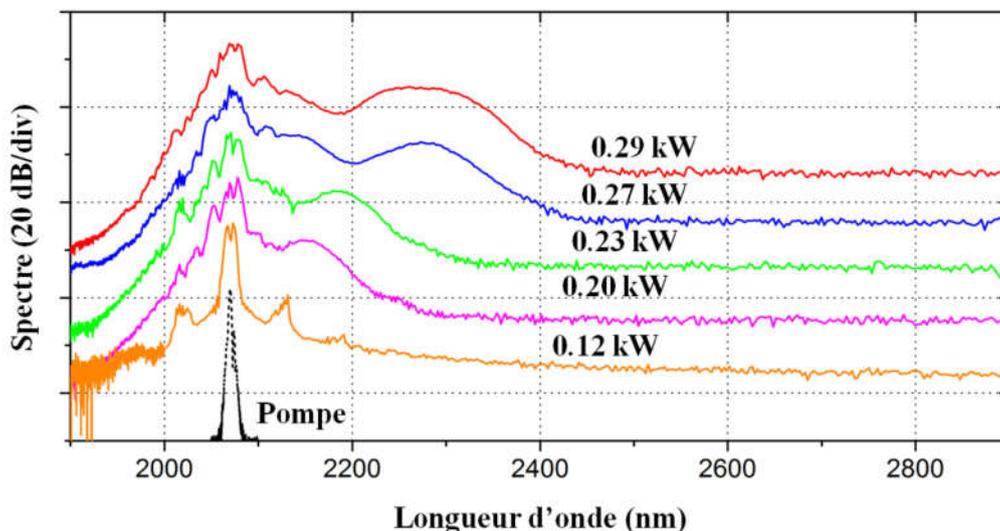


Figure IV.15 : Elargissements spectraux obtenus en régime picoseconde dans une FOM en tellurite de 3.0 μm de cœur et 70 cm de long pour des puissances crêtes injectées variant de 0.12 à 0.29 kW.

Concernant les élargissements spectraux, on remarque que, pour les plus faibles puissances (Figure IV.15), le pic de pompe s'élargit en partie par automodulation de phase. Pour une puissance crête injectée de 0.12 kW, on observe deux bandes d'instabilité de modulation symétriques par rapport à la pompe (centrées à 2020 et 2120 nm). Comme la durée d'impulsion est proche de la picoseconde, nous nous trouvons à la limite des régimes femtosecondes et picosecondes. Il existe alors une compétition entre SPM et MI au début de la dynamique d'élargissement. Ensuite, très rapidement lorsque la puissance augmente, la modulation du spectre induite par SPM et MI donne naissance à des solitons qui sont alors décalés par effet Raman vers les hautes longueurs d'ondes. Plus la puissance de pompe est importante, plus les solitons se décalent dans l'IR. En effet, la dérive en fréquence par effet Raman dv_r/dz est directement liée à la durée d'impulsion T_0 , elle-même dépendante de la puissance crête $P_{\text{crête}}$ [19, 20] comme le montre la relation IV.4.

$$\frac{dv_R}{dz} \propto \frac{|\beta_2|}{T_0^4} \quad IV.4.$$

avec

$$T_0^2 = \frac{N^2 |\beta_2|}{\gamma P_{Crête}} \quad IV.5.$$

Où β_2 est le terme de second ordre de la dispersion, N l'ordre du soliton et γ le coefficient non linéaire. Pour une puissance crête plus forte, la largeur temporelle du soliton est plus faible, ce qui provoque un décalage en fréquence par effet Raman plus conséquent. Côté basses longueurs d'ondes, l'élargissement spectral est limitée à 1950 nm quelle que soit la puissance injectée. Cela provient du fait que la longueur d'onde de pompe est éloignée du zéro de dispersion de la fibre. Le pompage ne favorise donc pas la génération d'ondes dispersives.

Pour 0.5 kW crête injectés (Figure IV.16), le supercontinuum s'étend jusqu'à 2.8 μm , longueur d'onde à laquelle il est coupé brutalement. La perte de signal est abrupte comparée aux spectres obtenus pour des puissances plus faibles, ce qui est caractéristique d'une absorption du matériau. Dans ce cas, la coupure correspond au pied de la bande d'absorption liée aux groupements OH entre 3 et 4 μm . L'élargissement spectral n'est pas limité par un manque de puissance mais plutôt par les pertes du matériau. Cela n'est pas cohérent avec les mesures d'atténuation réalisées sur fibre mono-indice (Figure IV.14a) qui ne montrent pas d'absorption entre 3 et 4 μm . On suppose que des pertes additionnelles apparaissent à ces longueurs d'ondes à cause d'un phénomène de vieillissement, que nous décrivons au paragraphe V.4.

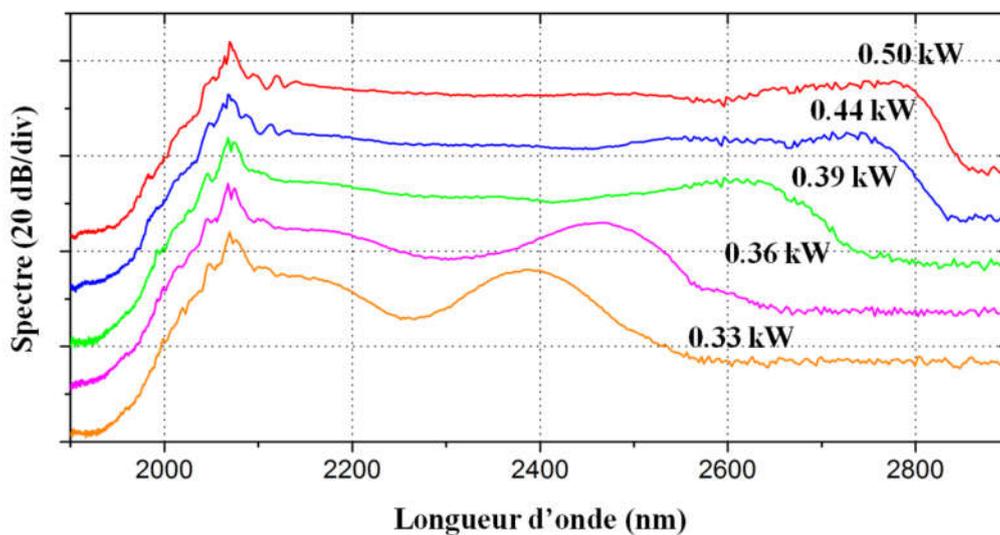


Figure IV.16 : Elargissements spectraux obtenus en régime picoseconde dans une FOM en tellurite de 3.0 μm de cœur et 70 cm de long pour des puissances crêtes injectées variant de 0.33 à 0.50 kW.

L'existence des pertes supplémentaires entre 3 et 4 μm est par ailleurs confirmée par les simulations numériques. On compare sur la Figure IV.17 le meilleur spectre obtenu dans la FOM décrite en paragraphe IV.3.2 et la simulation numérique correspondante. Contrairement aux résultats expérimentaux, le calcul prédit un élargissement jusqu'à 3.4 μm , en prenant en compte les pertes matériau données sur la Figure IV.14a. Comme nous le décrivons plus loin

dans ce chapitre, le passage du matériau massif à la FOM s'accompagne d'une augmentation des pertes, notamment celles dues aux groupements hydroxyles entre 3 et 4 μm , par un phénomène de vieillissement. La prise en compte de ces pertes additionnelles permet d'expliquer l'étendu de l'élargissement spectral obtenu ici (voir Figure IV.33). Par ailleurs, la limite du spectre aux basses longueurs d'ondes est bien confirmée par les simulations numériques

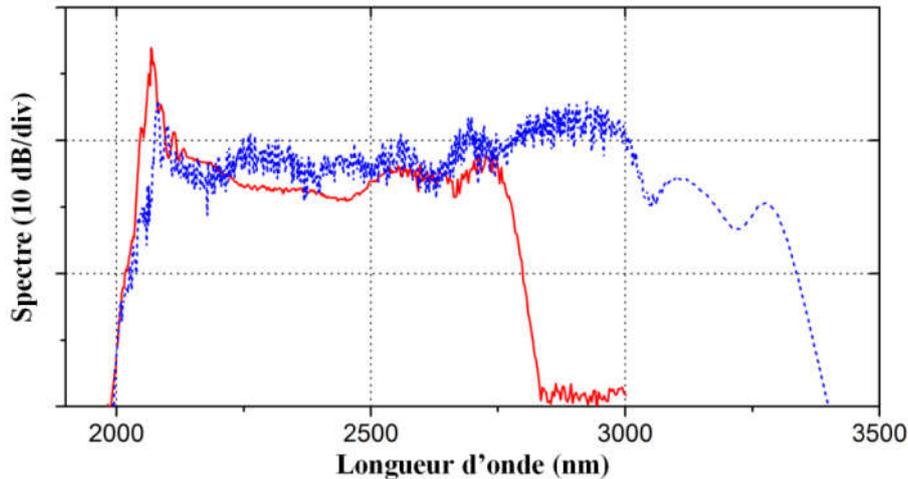


Figure IV.17 : SC généré en régime picoseconde dans une FOM à cœur suspendu uniforme en tellurite de 3.0 μm de cœur et pompée à 2070 nm (trait rouge) et simulations numériques correspondantes (trait bleu).

Nous avons aussi étudié l'influence de la longueur de fibre sur la SCG. Les élargissements obtenus à puissance de pompe fixe (450 mW moyens en sortie de laser), pour différentes longueurs de FOM sont présentés sur la Figure IV.18. En diminuant la longueur de propagation, on réduit l'influence des pertes du matériau sur la SCG. Cependant, on diminue aussi les interactions non linéaires entre la lumière et le guide. Or le décalage Raman que subissent les solitons dépend de la longueur de propagation. C'est pourquoi on observe dans notre cas, un étalement spectral moins étendu dans l'IR pour des longueurs de fibre courtes.

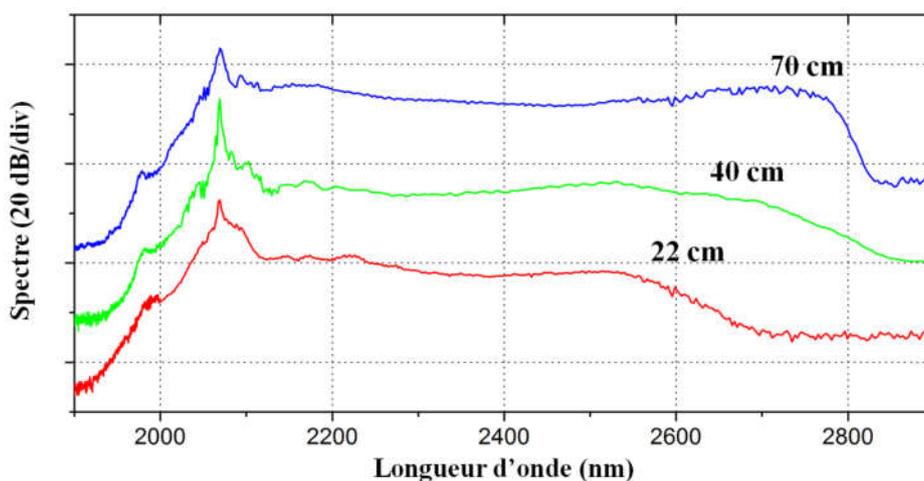


Figure IV.18 : Elargissements spectraux obtenus en régime picoseconde pour différentes longueurs de FOM en tellurite de 3.0 μm de cœur et pour 0.5 kW crête injectés.

3.4. Application à la détection du méthane

3.4.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'absorption du CH₄ est schématisé sur la Figure IV.19. Il est basé sur le montage dédié à la SCG décrit précédemment (voir Figure IV.13). La FOM pompée par le laser fibré constitue alors une source compacte large bande émettant entre 2000 et 2800 nm. Le faisceau issu de cette source est collimaté au moyen d'un objectif de grossissement 20 en silice. Il est ensuite dirigé vers l'enceinte de mesure après réflexions sur des miroirs permettant d'ajuster la hauteur ainsi que l'angle d'entrée du faisceau dans une cellule multi-passages (présentée sur la Figure IV.20).

A l'intérieur de cette cellule compacte (dimension 48x76x37 mm³), l'onde lumineuse subit 107 réflexions sur deux miroirs sphériques et parcourt une distance de 375 cm. L'alignement du faisceau est donc critique. En pratique, on superpose l'émission d'un laser He:Ne au signal sonde, que l'on focalise au moyen d'une lentille convergente en CaF₂ en un point spécifique situé à l'intérieur de la cellule. L'enceinte de mesure est par ailleurs complètement étanche et possède deux fenêtres d'entrée et sortie en CaF₂, pour le passage de la lumière dans la gamme de longueurs d'ondes voulue. La cuve est connectée à une bouteille de méthane et à une pompe à vide (vide primaire), ce qui permet de contrôler son atmosphère (purge et remplissage). On mesure la pression grâce à un manomètre. En sortie de cellule, le signal est injecté dans une fibre collectrice à base d'InF₃. Pour un meilleur couplage, la lumière est focalisée à l'entrée de cette fibre de collection par un objectif en ZnSe de grossissement 10. Enfin, les spectres sont analysés grâce à un OSA (Yokogawa) entre 1200 et 2400 nm et un FTIR compact (ArcOptix) de 2000 à 6000 nm.

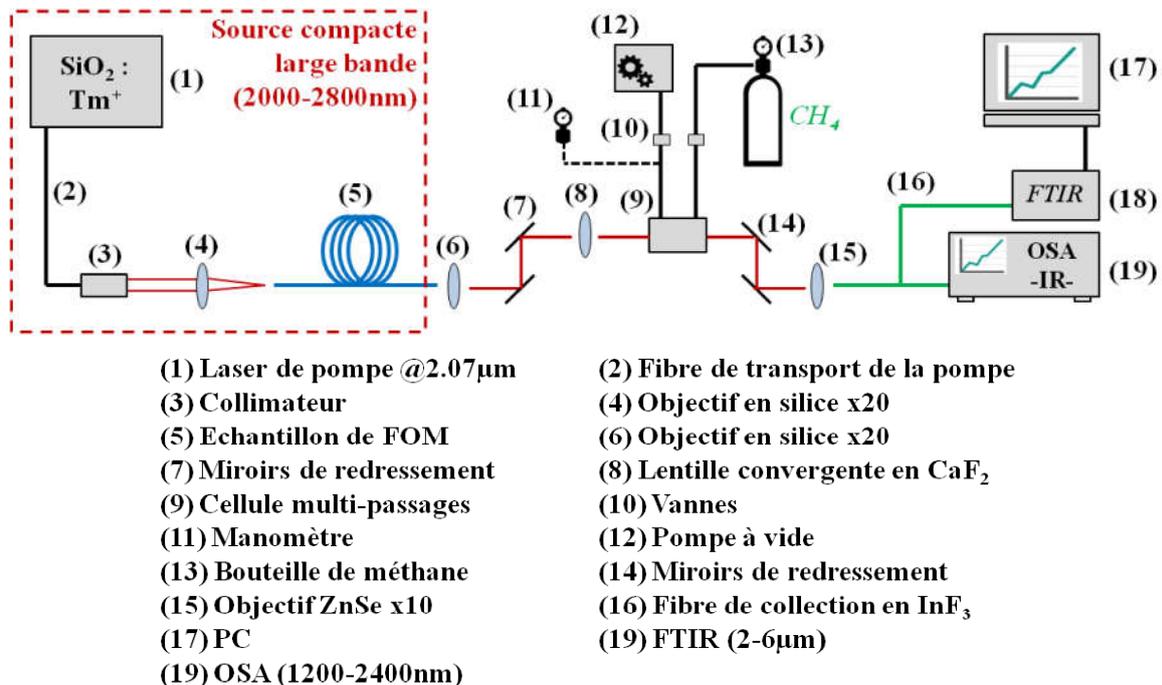


Figure IV.19 : Schéma du montage expérimental pour la détection du méthane avec un SC généré dans une FOM en tellurite.

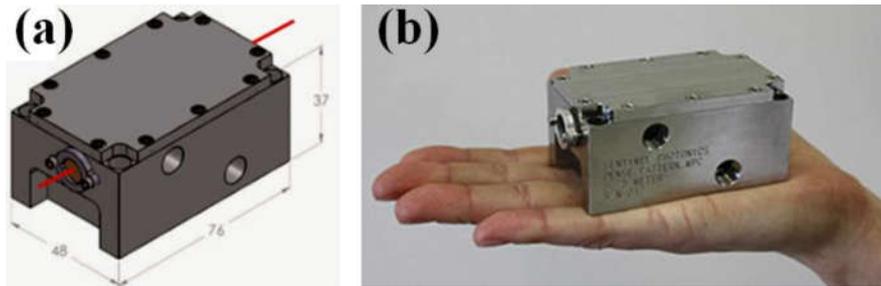


Figure IV.20 : (a) schéma et (b) photo de la cellule multi-passages de chez Sentinel Photonics utilisée pour la détection du méthane.

3.4.2. Mesure d'absorption du CH_4

Les sources basées sur la génération de supercontinuum possèdent un fort potentiel pour la détection de gaz par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge [21]. Comparées aux autres types de sources couramment utilisées, comme les diodes ou sources thermiques classiques, elles sont de forte intensité, large étendue spectrale et très bonne cohérence spatiale. Ces propriétés sont bien adaptées à la spectroscopie par analyse spectrale. Expérimentalement, cette technique consiste à comparer un spectre référence à un spectre ayant subi des absorptions caractéristiques du gaz à détecter (après l'avoir traversé). Plus la source sonde est étendue spectralement, plus le domaine de longueurs d'ondes exploré sera important. Plusieurs travaux [22-24] ont déjà été effectués à ce sujet à partir de SC générés dans des fibres en silice, démontrant la faisabilité de la technique. Cependant, l'emploi de sources à base de SiO_2 limite les mesures aux longueurs d'ondes inférieures à $2 \mu m$. Or, la détection de gaz par spectroscopie d'absorption plus loin dans l'IR présente de nombreux avantages. D'abord, certains gaz n'absorbent peu ou pas en dessous de $2 \mu m$ (comme O_3 , NO_2 , N_2O et autres), ce qui les rend indétectables par les systèmes à base de silice. Par ailleurs, les absorptions deviennent plus intenses lorsqu'on s'éloigne dans l'IR, augmentant ainsi la sensibilité de la détection. La SCG au-delà de $2 \mu m$ dans les tellurites est par conséquent de fort intérêt pour la détection de gaz. Nous nous sommes intéressés à la détection entre 2000 et 2700 nm du CH_4 , gaz contribuant fortement à l'effet de serre [25].

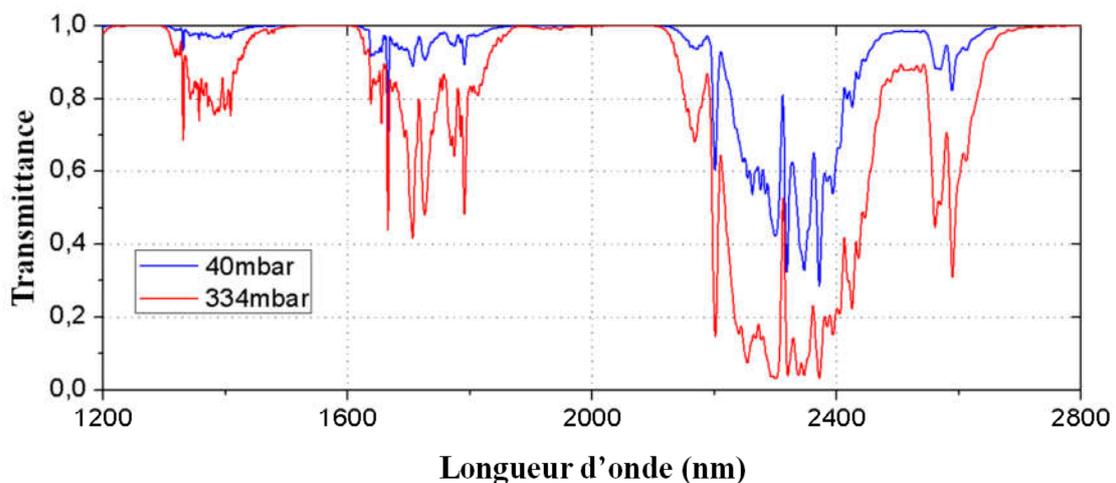


Figure IV.21 : Transmittance du CH_4 entre 1200 et 2800 nm pour des pressions de 40 et 334 mbar et une épaisseur de 375 cm, calculée à partir de la base HITRAN [26].

Pour cette étude, on s'appuie sur la base de données spectroscopique HITRAN [26]. Elle fournit des outils permettant de calculer la transmittance de nombreux gaz dans différentes conditions (pression totale, température, distance, etc.) sur une large gamme de longueurs d'ondes (de l'UV à l'IR lointain). La transmittance du méthane calculée à partir de la base HITRAN pour des pressions de 40 et 334 mbar et une épaisseur traversée de 375 cm est donnée sur la Figure IV.21. Il apparaît que la bande d'absorption centrée à 2300 nm possède une amplitude nettement plus forte que celles situées à 1400 et 1700 nm.

Dans cette partie, nous montrons la faisabilité de la détection du méthane avec notre dispositif expérimental. Pour cela, la transmittance de la cellule de mesure pour différentes pressions de CH_4 est déterminée. On compare ensuite les résultats obtenus à la base de données HITRAN. En pratique, un spectre de référence S_{ref} , qui correspond à l'intensité transmise par la cuve mise sous vide (pression résiduelle de gaz de 158 mbar) est enregistré. Ce spectre de référence, utilisé ensuite pour le calcul de la transmittance, est donné sur la Figure IV.22. Le périmètre de notre expérience s'est concentré sur les bandes d'absorption du CH_4 situées entre 2100 et 2700 nm (transmittance du méthane reportée en traits pointillés rouges sur la Figure IV.22). Certaines absorptions du méthane sont déjà visibles sur le spectre de référence, comme indiqué sur la Figure IV.22, car le système de pompe permet seulement de placer l'enceinte sous vide primaire. Par ailleurs, l'élargissement spectral sonde s'étend jusqu'à 2750 nm, ce qui est légèrement inférieur à ce qu'on observe directement à la sortie de la source SC (voir Figure IV.16). Cela est dû à l'alignement. En pratique, la transmission au travers de la cellule de mesure est optimisée avec l'OSA fonctionnant entre 1200 et 2400 nm, car son temps de réponse est très court. On favorise donc la partie basses longueurs d'ondes de la source sonde au détriment de ses composantes situées plus loin dans l'IR. De plus, l'objectif en silice utilisé pour collimater le faisceau en sortie de FOM absorbe à ces longueurs d'ondes et peut de plus induire du chromatisme. La transmittance de la cellule compacte est donc mesurée pour différentes pressions de gaz, puis les spectres obtenus sont comparés à la base de données HITRAN (Figure IV.23).

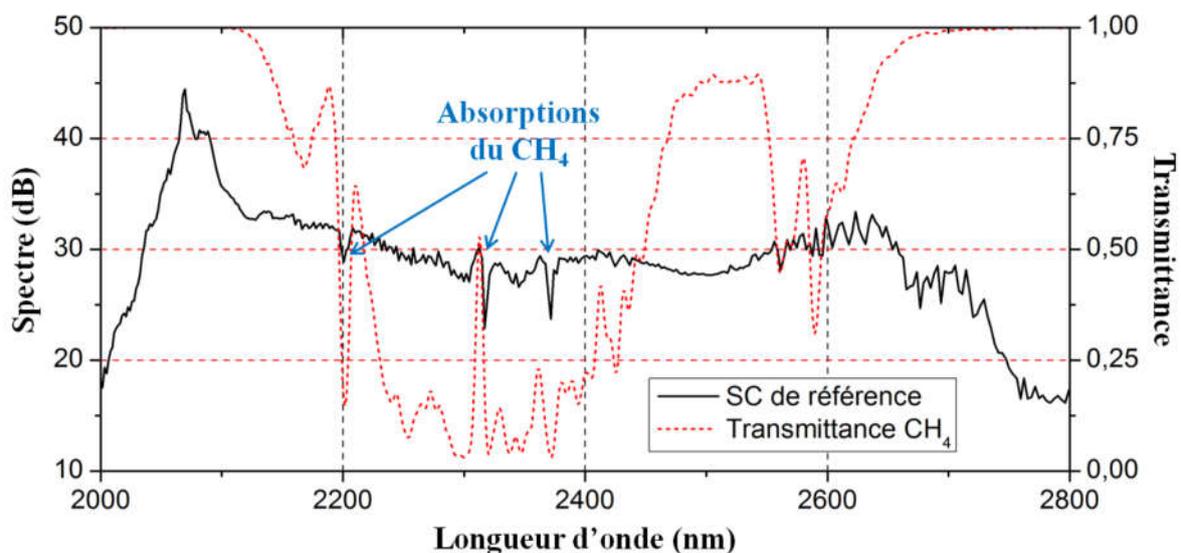


Figure IV.22 : Spectre de référence pour la mesure de CH_4 .

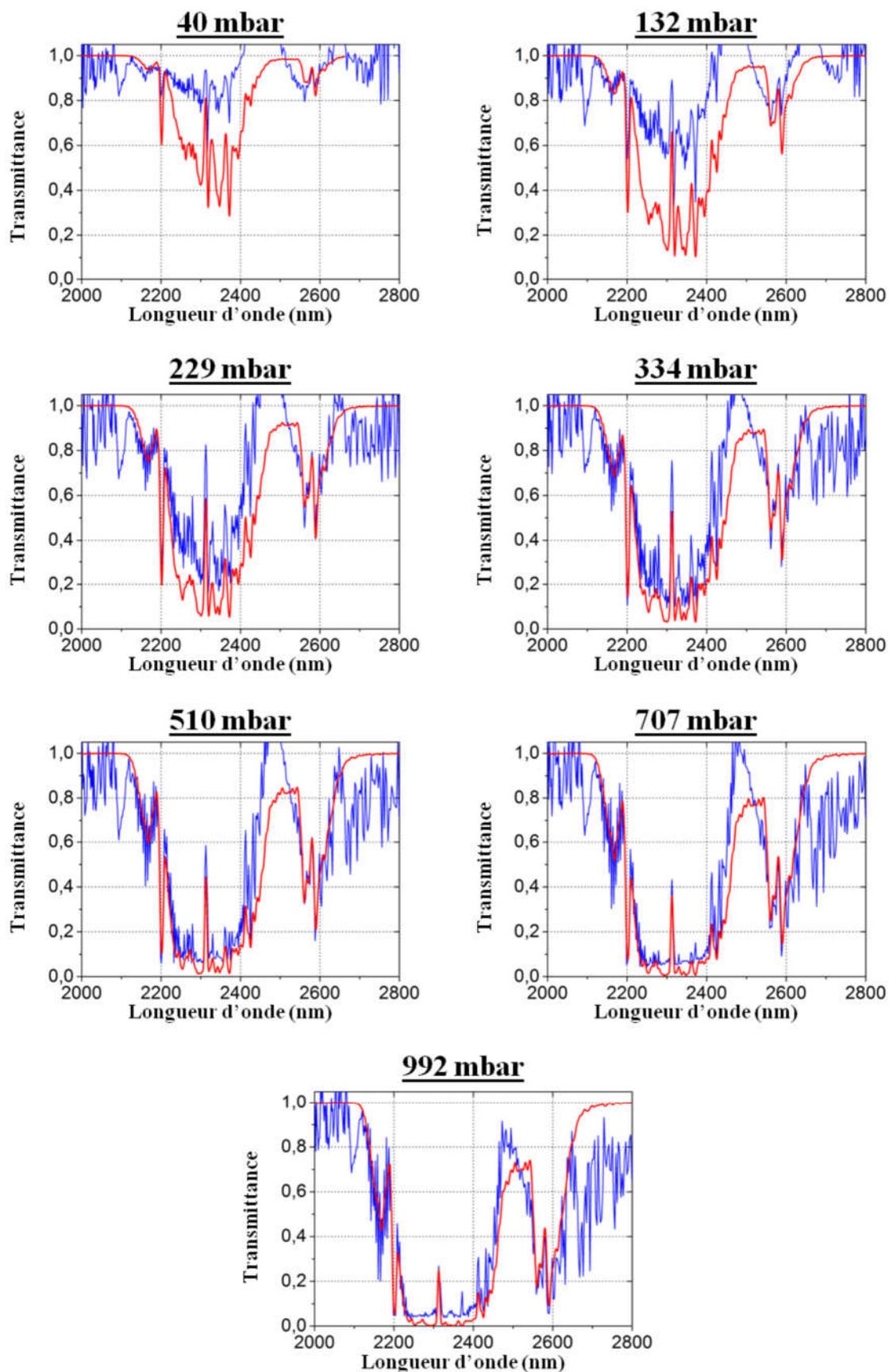


Figure IV.23 : Transmittances expérimentales (courbes bleues) et issues de la base HITRAN (courbes rouges) de la cellule de mesure pour différentes pressions de gaz.

La transmittance pour une pression donnée T_{pi} est obtenue en faisant le rapport entre le spectre de transmission de la cellule remplie de gaz S_{pi} et le spectre de référence S_{ref} :

$$T_{pi} = \frac{S_{pi}}{S_{ref}} \quad IV.6.$$

Les transmittances théoriques (courbes rouges) et expérimentales (courbes bleues) sont récapitulées sur la Figure IV.23. On précise sur chaque graphique la pression relative. Cette valeur correspond à la différence entre la pression de référence (cellule sous vide à 158 mbar) et la pression affichée par le manomètre au moment de la mesure de transmission. Pour toutes les pressions, la structure des bandes d'absorption calculée théoriquement est bien retrouvée. On observe ainsi une large bande de forte amplitude centrée à 2300 nm entourée de deux plus petites bandes à 2150 et 2600 nm. Le fin pic situé à 2200 nm est aussi très bien visible. Cependant, pour les plus faibles pressions (40 et 132 mbar), l'amplitude mesurée de la bande centrée à 2300 nm est moins importante que ce que l'on trouve selon la base de données HITRAN. Cet écart entre théorie et expérience est dû à l'instabilité du dispositif. Les fluctuations observées, qui sont plus pénalisantes pour les faibles pressions, peuvent s'expliquer de différentes façons. D'abord, tout l'alignement est fait à l'air libre. Le couplage entre la FOM et la source de pompe (laser $\text{SiO}_2 : \text{Tm}^+$ à $2.07\mu\text{m}$) est notamment critique, et peut engendrer des fluctuations du spectre du supercontinuum. Par ailleurs, la dynamique solitonique du SC sonde (généralisé en dispersion anormale) contribue aussi à l'écart entre théorie et expérience. Dans ce régime temporel, l'élargissement spectral provient en partie de l'instabilité de modulation, principal processus non linéaire brisant la cohérence temporelle du SC. Les impulsions obtenues sont peu stables (variation de la phase et de l'amplitude du champ) [20]. C'est pourquoi ce genre de mesure nécessite un moyennage dans le temps. Pour les pressions supérieures à 200 mbar, l'accord entre les mesures expérimentales et la base de données HITRAN est meilleur.

Au final, bien que la sensibilité de notre système de détection ne soit pas optimale, nous avons montré que les SC générés dans nos fibres en tellurite peuvent être utilisés comme source pour des mesures de spectroscopie.

4. VIEILLISSEMENT DES FOMs EN TELLURITE

L'étude du vieillissement des FOMs en tellurite a été motivée par les observations expérimentales et les résultats des simulations numériques. Nous avons montré dans le chapitre III une amélioration indéniable de nos matériaux à base de TeO_2 . Les mesures sur fibres mono-indices prouvent l'élimination totale des absorptions liées aux groupements OH entre 3 et 4 μm . Cependant, aucun élargissement spectral au-delà de l'absorption des groupements OH n'a pu être obtenu alors que les simulations numériques prédisent la SCG jusqu'à 3.3 μm au moins, que ce soit dans les FOMs uniformes ou effilées. Il semble donc qu'une dégradation des propriétés de transmission du verre se produit lors du passage du matériau massif à la fibre microstructurée. On soupçonne l'existence d'un phénomène de

vieillessement entre l'étirage des FOMs et les caractérisations non linéaires. Comme la SCG dans nos fibres est bloquée à 2800 nm, au pied de la bande d'absorption liée aux groupements OH, on suppose que la dégradation des propriétés optiques se produit principalement entre 3 et 4 μm et est liée à une réaction avec l'eau. Cette hypothèse est par ailleurs vérifiée par des simulations numériques présentées sur la Figure IV.24. Les spectres expérimentaux (traits continus) présentés dans le paragraphe IV.2 (pompage en régime femto-seconde à 1730 nm de FOMs (a) uniformes et (b) effilées) sont confrontés à de nouveaux calculs numériques (traits pointillés). Cette fois, les simulations prennent en compte des pertes optiques entre 3 et 4 μm liées aux groupements OH bien plus élevées que celles introduites précédemment. Dans ces conditions, les spectres de SCG théoriques concordent bien mieux avec les résultats expérimentaux. On a donc cherché à mettre en évidence le phénomène de dégradation des propriétés de transmission entre 3 et 4 μm ayant lieu dans les FOMs.

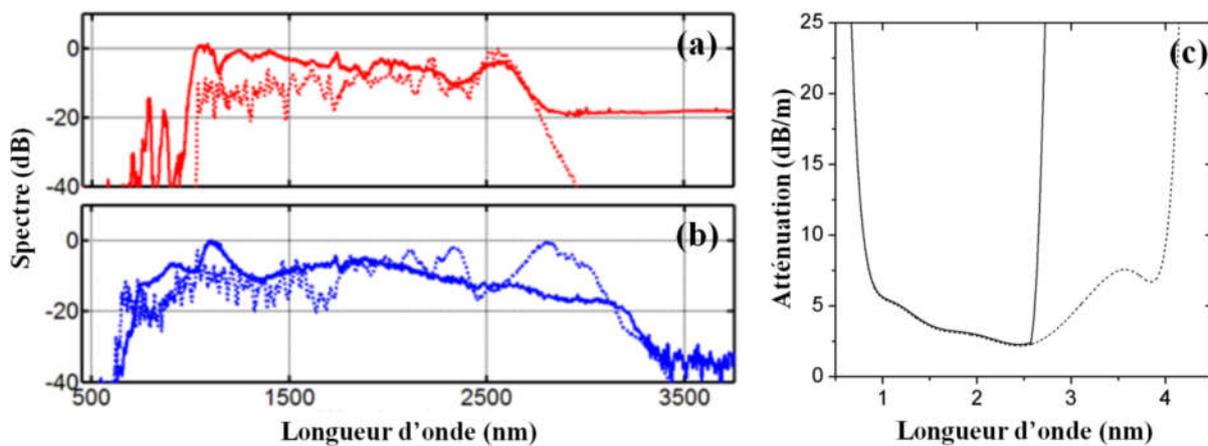


Figure IV.24 : Spectres expérimentaux (traits continus) et issus des simulations numériques (traits pointillés) pour (a) la FOM uniforme et (b) la FOM effilée, pompées à 1730 nm en régime femtoseconde. (c) Spectres d'atténuation utilisés pour les simulations numériques donnés en (a) et (b) (traits continus) et données dans le paragraphe IV.2 (traits pointillés).

Il existe deux origines du le vieillissement des verres. La première, le vieillissement physique, est inhérent à la structure des verres. Les matériaux vitreux sont considérés comme des liquides surfondus, et sont donc thermodynamiquement instables. Leur structure tend lentement et inexorablement vers un état plus stable, le cristal. Ce phénomène peut provoquer, entre autres, des changements importants dans les propriétés optiques et mécaniques du verre. Dans les conditions du laboratoire (pressions, températures et hygroscopie atmosphériques), la cinétique est très lente et on n'observe en général pas de changement des propriétés sur de courtes périodes [27].

La seconde origine, le vieillissement chimique, est beaucoup plus rapide et dépend de l'environnement du matériau. Dans ce cas, le système vitreux subit des changements suite à des réactions avec des agents extérieurs. Dans notre cas, la dégradation de la transmission optique se produit dans un court intervalle de temps (quelques heures à quelques jours). On suppose donc qu'un vieillissement chimique se produit, par réaction avec l'eau atmosphérique, comme ce qui a déjà été observé pour la silice [27-29].

Le vieillissement chimique, en plus de l'environnement, dépend de la réactivité du verre. Plusieurs études ont déjà été menées pour différents systèmes vitreux. Churbanov [30] et Golovchak [31] ont montré que des changements des propriétés optiques et thermomécaniques peuvent se produire lorsque certains verres de chalcogénures sont exposés à l'humidité. Ceci concerne aussi les fluorures [32, 33]. Ces matériaux, bien connus pour leur hygroscopicité, voient leur résistance mécanique et leurs propriétés optiques se dégrader dans les milieux contenant de l'eau. Ces observations prouvent que l'utilisation de matériaux vitreux pour des systèmes appliqués nécessite de prendre certaines précautions vis-à-vis de l'environnement, et notamment par rapport à la présence d'eau. Dans le cas des fibres optiques tout-solide, la démarche est aisée. L'application d'une gaine en polymère protectrice, technique déjà mise en œuvre, est facilement adaptable au processus de fibrage. Pour les FOMs, c'est plus compliqué. Leur architecture est une source potentielle de contamination. Elle consiste en un arrangement de canaux d'air parallèles, à travers lesquelles la diffusion d'impuretés peut avoir lieu. La protection de ce type de structure est très difficile à mettre en place sans compromettre les conditions d'injection et de découplage de la fibre. Nous avons observé dans de récentes études [34-37] un phénomène de vieillissement de nos fibres à cœur suspendu en As_2S_3 , résultat par ailleurs confirmé par Toupin [38]. Seulement 24 h d'exposition en atmosphère ambiante (24°C, 50% d'humidité relative) conduisent à complètement compromettre les propriétés de transmission de nos FOMs chalcogénures. Des pics d'absorption liés à des composés hydrogénés (OH, S-H, As-OH) apparaissent et croissent au cours du temps. Ce phénomène nous empêche alors de profiter du potentiel des FOMs en As_2S_3 pour la SCG dans l'IR. Par ailleurs, un processus comparable a été observé dans les fibres optiques microstructurées en polymère (FOMPs) par Islam [39]. Il constate la diffusion de la vapeur d'eau présente dans l'air à l'intérieur d'une FOMP à six trous. La réaction de H_2O avec le polymère provoque la distorsion de la microstructure et entraîne la formation de défauts, ce qui compromet les propriétés optiques du guide d'onde. Enfin, d'après Gris-Sanchez, les FOMs en silice sont aussi concernées par un vieillissement [29, 40, 41]. Il relate dans ses travaux, la croissance au cours du temps de pics d'absorption liés aux groupements OH situés à 1364, 1384, 1398 et 1900 nm dans des fibres à cristaux photoniques (PCFs).

Ces différents travaux démontrent l'existence d'un phénomène de vieillissement inhérent à la structure des FOMs en verre. Pour les tellurites, seul O'donnell [42] a publié des travaux concernant la durabilité chimique des TZN sous l'influence de différentes solutions aqueuses. Cependant, aucune étude n'a été menée à propos de la dégradation des propriétés optiques de ces verres ou concernant le vieillissement des fibres microstructurées à base de TeO_2 . Nous avons donc cherché à déterminer si un tel phénomène se produit au sein des FOMs en tellurite.

4.1. Dispositif expérimental

Pour mettre en évidence le vieillissement de nos FOMs en tellurite, on a mesuré la transmission dans le cœur à intervalles réguliers pendant 7 à 10 jours. Pour cela, le dispositif dédié à la mesure des pertes optiques décrit dans le chapitre précédent est utilisé. Pour rappel,

la source est un filament de tungstène émettant entre 0,4 et 5 μm environ. La lumière est couplée dans le cœur de la fibre au moyen d'un objectif à miroir. En sortie du guide d'onde, le signal est focalisé au moyen d'une lentille en AMTIR sur un détecteur InSb. Pour s'assurer que l'on mesure bien la transmission du cœur de la FOM, on vérifie au moyen d'une caméra Infrarouge que la lumière n'est pas couplée dans la gaine. Par précaution, la fibre est recouverte d'une couche métallique en In-Ga de manière à dépléter la gaine. Les spectres sont ensuite analysés avec un FTIR.

4.2. Résultats et discussion

Les conditions expérimentales de mesure de transmission ne permettent pas de travailler avec les FOMs à petit cœur (autour de 3 μm) utilisées pour les caractérisations non linéaires. La nature de la source est le facteur limitant principal. Le filament de tungstène fournit une faible puissance dans le domaine de longueurs d'ondes d'intérêt (1 à 4 μm) et est surtout peu cohérent spatialement. Pour ces raisons, le taux de couplage du signal dans un petit cœur est insuffisant pour la mesure de transmission (seuil de détection du détecteur).

Tableau IV.1 : Absorptions liées à l'eau dans les verres de tellurite.

Energie de vibration (cm-1)	Longueur d'onde d'absorption (μm)	Attribué à	Ref
10640	0.94		
9090	1.10		
7250	1.38		
5350	1.87		
3800	2.63	Eau moléculaire (H ₂ O)	[43]
3700	2.70		
3610	2.77		
3520	2.84		
3145	3.18		
2000-1430	5.0-7.0		
3300	3.03	Te-OH libres	[44, 45]
3060	3.27	TeOH faiblement liés par liaison hydrogène	[44]
2290	4.37	TeOH fortement liés par liaison hydrogène	[45]

Pour mettre en évidence le vieillissement des FOMs, nous avons donc mesuré la transmission de fibres à cœur suspendu à six trous de 60 cm de longueur et dont le cœur mesure entre 8 et 15 μm . Pour une meilleure lecture des résultats, on normalise la transmission enregistrée à un temps t à la transmission initiale (T_0), selon la relation IV.2.

$$T_N = \frac{T_t}{T_0} \times 100 \quad IV.7.$$

Avec T_0 , T_N et T_t les transmissions respectivement initiales, normalisées et mesurées au temps t . L'évolution au cours du temps de la transmission normalisée est ensuite analysée.

Dans nos études concernant les chalcogénures [34-37], ce sont les absorptions liées aux composés hydrogénés du type OH, S-H, As-OH qui sont apparues. La présence de tels groupements dans les verres d'As₂S₃ est due à une réaction avec H₂O. L'eau est le principal moteur du phénomène de vieillissement pour les chalcogénures. Nous avons récapitulé dans le Tableau IV.1 les longueurs d'ondes d'absorption de l'eau dans les tellurites. On s'attend donc à une dégradation des propriétés de transmission des FOMs à ces longueurs d'ondes.

4.2.1. Echantillon en TZN non purifié

Dans un premier temps, nous étudions l'évolution de la transmission du cœur d'une fibre en verre de composition 80 TeO₂ - 10 ZnO - 10 Na₂O. La FOM étudiée dans ce paragraphe a été fabriquée à partir d'un verre synthétisé en BAG (comme décrit dans le chapitre précédent) sans ajout d'agent déshydratant. Le spectre d'atténuation sur fibre mono-indice est donné sur la Figure IV.25a. La transmission sur fibre a lieu entre 1 et 2.8 μm avec des pertes comprises entre 1 et 2 dB/m. L'échantillon de FOM possède un cœur de 15 μm de diamètre et mesure 60 cm de long. Une photo MEB de la section transverse de la fibre est donnée sur la Figure IV.25b.

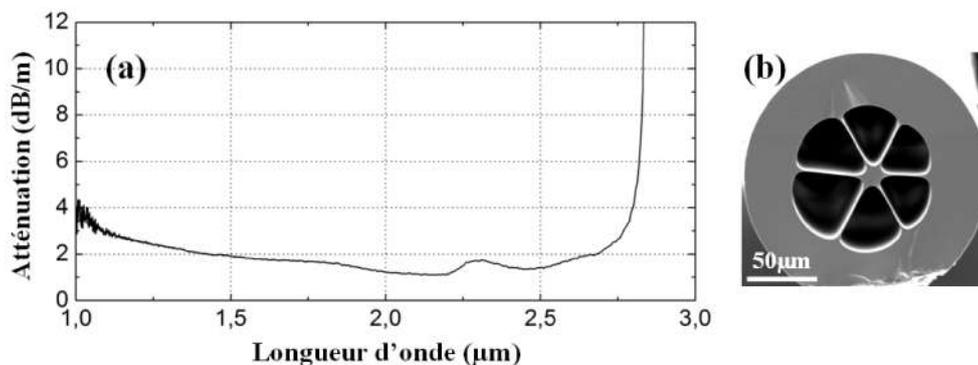


Figure IV.25 : (a) Spectre d'atténuation de l'échantillon en verre TZN non purifié mesuré sur fibre mono-indice et (b) photo MEB de la FOM étudiée.

On a alors mesuré la transmission du cœur de cette FOM entre 1 et 3 μm à intervalles réguliers pendant 10 jours. L'évolution de la transmission normalisée au cours du temps pour l'échantillon en verre TZN non purifié est donnée sur la Figure IV.26. Au bout de 240 h d'exposition à l'atmosphère ambiante (20 à 25°C, 50% d'humidité relative), la transmission du cœur de la FOM n'est pas modifiée. Dans ce cas, on suppose que le verre est déjà saturé en eau et qu'il ne s'en intègre pas plus dans sa matrice. Il est tout de même intéressant de noter qu'aucune d'absorption liée à H₂O libre n'apparaît au cours de cette étude. La bande d'absorption à 1.87 μm, responsable de la limite de transmission à 1.8 μm sur fibre des verres faits en dehors de la BAG (voir chapitre III) n'apparaît pas. Il est donc possible que la matrice

soit très peu réactive vis-à-vis de l'eau. Les FOMs fabriquées à partir de verres simplement synthétisés en BAG ne présentent pas de phénomène de vieillissement.

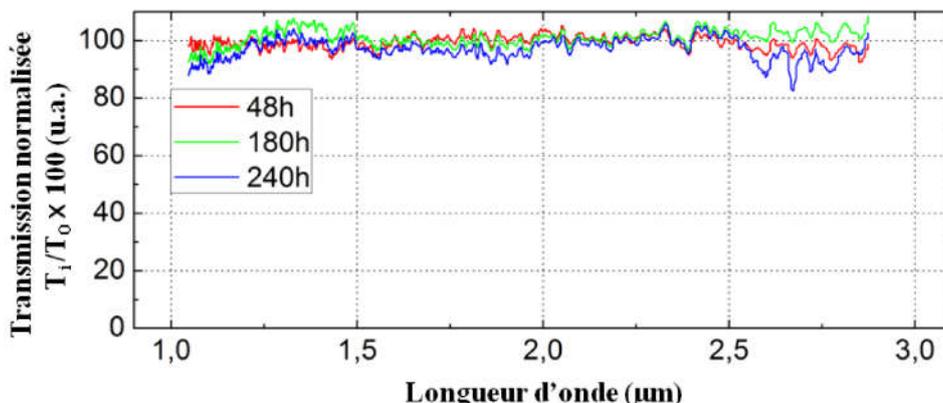


Figure IV.26 : Evolution au cours du temps de la transmission normalisée du cœur de la FOM en TZN non purifié.

4.2.2. Echantillons purifiés par ZnF_2

Nous avons ensuite mené la même investigation pour des fibres en verres purifiés par ajout de fluorure de zinc lors de la synthèse en BAG (conditions de synthèse décrites au chapitre III). Les deux FOMs étudiées dans cette section ont été étirées à partir de verres de composition $75 TeO_2 - 15 ZnO - 5 Na_2O - 5 ZnF_2$ (TZNF) et $73 TeO_2 - 14.5 WO_3 - 2.5 Nb_2O_5 - 10 ZnF_2$ (TWNbF). Les spectres d'atténuation de ces matériaux mesurés sur fibres mono-indices sont donnés sur la Figure IV.27a. Le verre TWNbF (courbe rouge) transmet entre 1 et $3.5 \mu m$ avec un niveau de pertes optiques compris entre 2 et 4 dB/m entre 1 et $2.8 \mu m$. Il présente une bande d'absorption liée aux groupements OH entre 3 et $3.5 \mu m$ de 8 dB/m d'amplitude. La FOM étudiée avec ce matériau fait 60 cm de long et possède un cœur de $11 \mu m$ de diamètre. Une photo de la section transverse de la fibre est donnée sur la Figure IV.27c.

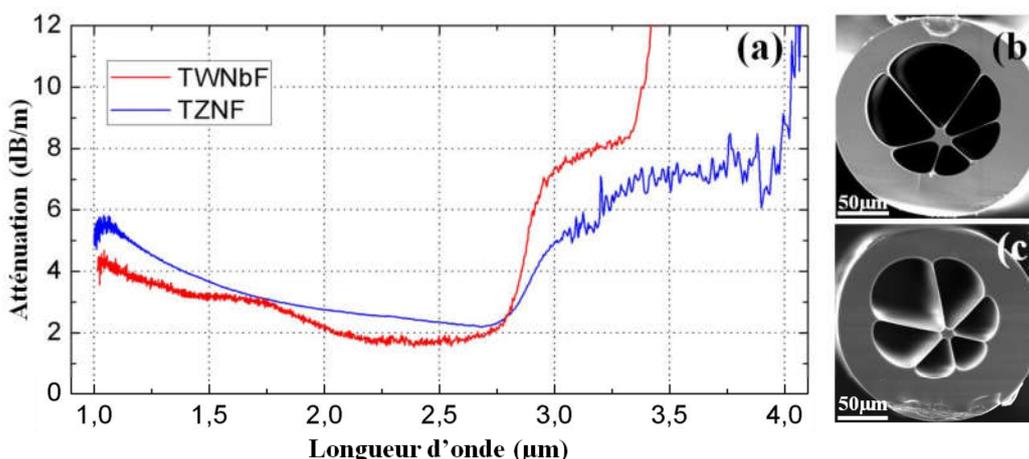


Figure IV.27 : (a) Spectre d'atténuation des échantillons de verres purifiés par ZnF_2 mesurés sur fibre mono-indice et photos MEB des FOMs en (b) TZNF et (c) TWNbF.

Le verre TZNF (courbe bleue) transmet cette fois entre 1 et $4 \mu m$ avec un niveau d'atténuation compris entre 2 et 6 dB/m entre 1 et $2.8 \mu m$. La bande d'absorption des groupements

hydroxyles située entre 3 et 4 μm possède une amplitude de 7 dB/m. L'échantillon de FOM (photo MEB de la section transverse donnée sur la Figure IV.27b) mesure de nouveau 60 cm de long, et possède un cœur de 14 μm de diamètre.

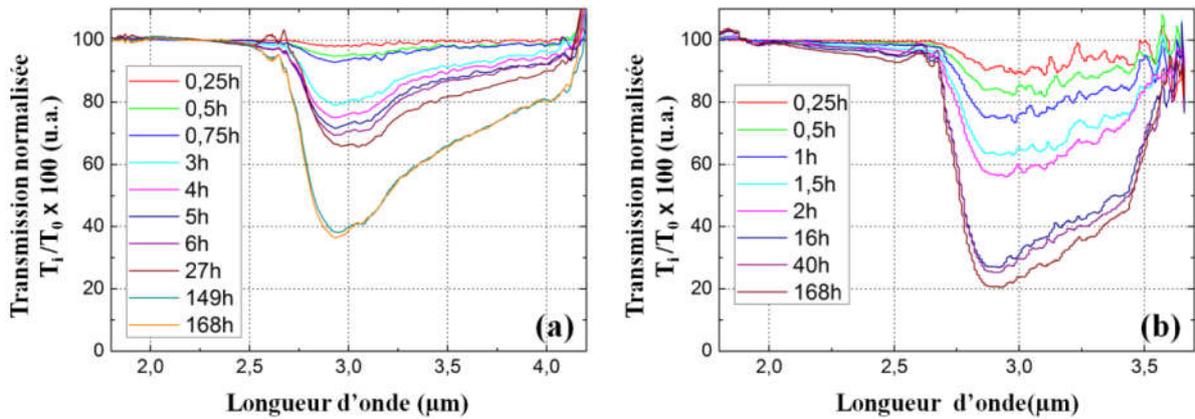


Figure IV.28 : Evolution au cours du temps des transmissions normalisées du cœur des FOMs en verre (a) TZNF et (b) TWNbF.

L'évolution au cours du temps de la transmission normalisée du cœur des FOMs purifiées par ZnF_2 est donnée sur la Figure IV.28 (TZNF en (a) et TWNb en (b)). Aucune dégradation de la transmission des FOMs en TZNF et TWNbF n'a pu être observée entre 1 et 2 μm , nous avons donc restreint notre étude aux longueurs d'ondes comprises entre 2 et 4 μm . On constate une dégradation importante de la transmission de ces fibres à partir de 2.8 μm . Au bout de 7 jours, 60 % de la transmission initiale à 2.9 μm est perdue pour la FOM en TZNF, et 80 % pour celle en TWNbF. Les absorptions liées aux groupements Te-OH libres (à 3.03 μm) et faiblement liés par liaison hydrogène (à 3.27 μm) croissent au cours du temps et dégradent la transmission entre 3 et 4 μm . Le phénomène de vieillissement dans ces FOM existe donc bien et est lié à la diffusion de l'eau atmosphérique à l'intérieur de la microstructure. H_2O s'adsorbe à la surface du cœur et réagit avec le verre pour former des groupements Te-OH. Ces impuretés absorbent alors entre 3 et 4 μm et dégradent la transmission de la FOM à ces longueurs d'ondes.

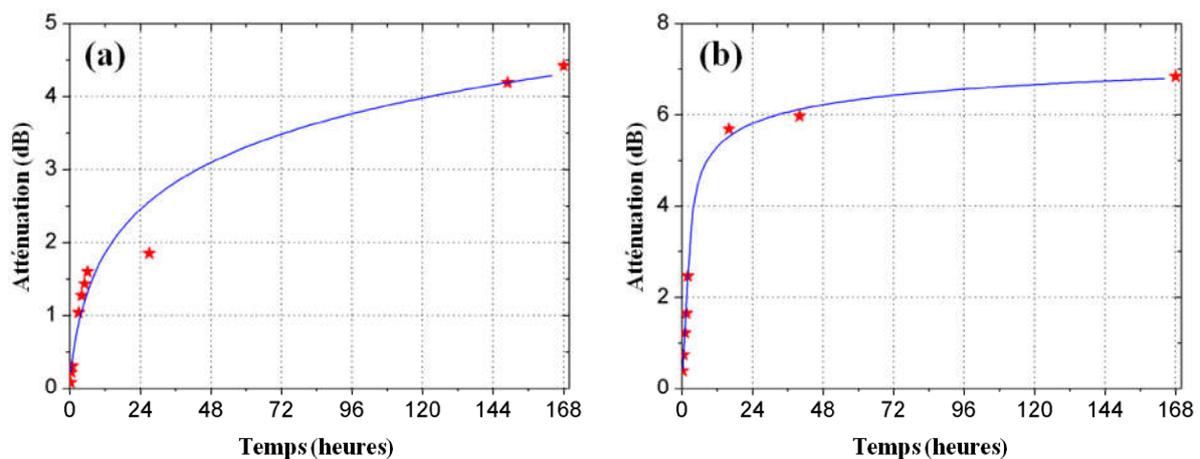


Figure IV.29 : Evolution au cours du temps des pertes à 2.9 μm ajoutées par vieillissement dans le cœur des FOMs en verre de (a) TZNF et (b) TWNbF.

On peut alors calculer les pertes optiques ajoutées par le vieillissement en dB par la relation suivante :

$$\alpha_{aging} = 10 \times \log \left(\frac{T_0}{T_t} \right) \quad IV.8.$$

Avec T_0 et T_t respectivement les transmissions initiales et mesurées au temps t et α_{aging} l'atténuation ajoutée par le vieillissement. L'évolution au cours du temps et à $2.9 \mu\text{m}$ de ces pertes optiques supplémentaires est donnée sur la Figure IV.29. On remarque que pour les deux échantillons, la progression est logarithmique. Les pertes ajoutées augmentent fortement au cours des premières heures d'exposition, avant d'atteindre un seuil de saturation. D'autre part, la dégradation de la transmission est bien plus importante et rapide dans le cas de la FOM en verre TWNbF. Comme il apparaît sur la Figure IV.28, 40 % de sa transmission initiale est déjà perdue après seulement 2 h contre 20 % au bout de 3 h pour la FOM TZNF. On attribue cette différence à deux facteurs. Premièrement la concentration molaire de ZnF_2 , qui est deux fois plus importante dans le cas du verre tungstène-niobium que dans celui à base de sodium-zinc. Le verre TWNbF contient donc a priori plus de fluor résiduel dans sa matrice. On suppose alors que la nature hygroscopique du fluor, qui rend notamment les fluorures difficiles à fibrer [46], favorise et accélère l'adsorption de l'eau et sa réaction avec le verre. Deuxièmement, on considère la taille du cœur. Plus son diamètre est faible, plus l'adsorption d'eau à sa surface a un impact fort. Instinctivement, on peut justifier cette hypothèse par le rapport surface/volume, égale à $2/r$ (avec r le rayon du cœur), qui est plus important dans le cas d'un cœur de petite taille. D'après la littérature [47, 48], un important rapport surface/volume signifie un plus grand nombre de défauts (dans notre cas les groupements OH adsorbés sur le cœur) en surface plutôt que dans le volume. Gris-Sanchez a pu observer l'influence de la taille sur cœur sur le vieillissement de fibres en silice [29]. Il mesure l'évolution au cours du temps de l'atténuation à 1384 nm de PCFs (cœur pleins) en SiO_2 ayant des cœurs de $1.3, 2.5$ et $5.2 \mu\text{m}$ de diamètre.

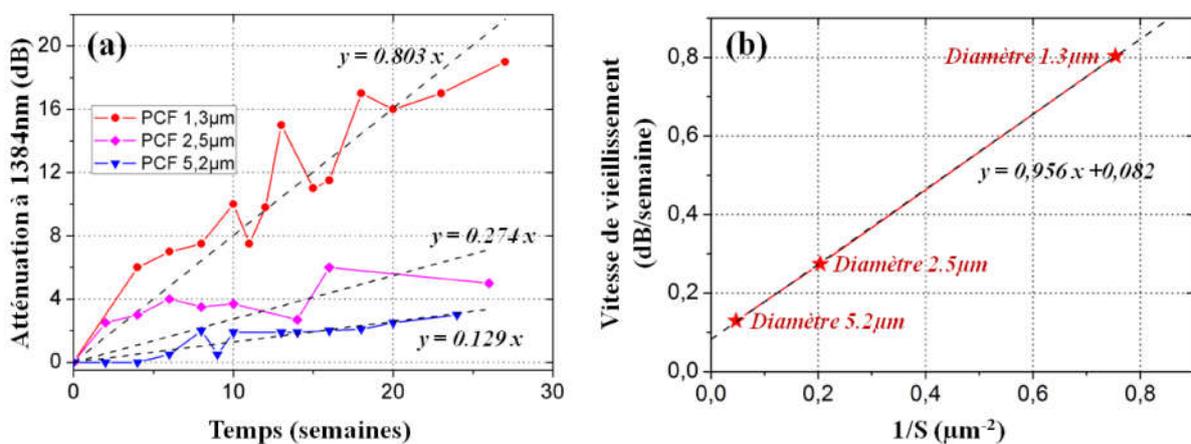


Figure IV.30 : Evolution dans le temps de l'atténuation à 1380 nm de PCFs en silice (reproduit de [29]) pour différentes tailles de cœur et vitesse de croissance du pic d'absorption à 1384 nm en fonction de l'inverse de la surface du cœur.

On a reproduit sur la Figure IV.30a l'évolution de l'atténuation mesurée à 1384 nm dans le cœur des PCFs des travaux de Gris-Sanchez. Le vieillissement de ces fibres peut être considéré comme linéaire. La régression linéaire de l'évolution de l'atténuation pour les différentes tailles de cœur est reportée sur la Figure IV.30a. La pente de ces droites donne alors la vitesse de vieillissement en dB/semaine. On reporte sur la Figure IV.30b cette vitesse de croissance du pic d'absorption à 1384 nm en fonction de l'inverse de la surface S du cœur (assimilé à un disque, $S = \pi r^2$). On obtient alors une droite. La vitesse de vieillissement est donc inversement proportionnelle à la surface du cœur. Ce constat est très important pour la SCG dans les FOMs à base de TeO_2 . En effet, les échantillons utilisés pour les caractérisations non linéaires possèdent des cœurs de 3 μm environ. Le vieillissement sera donc bien plus important dans des FOMs possédant de telles dimensions. Il est cependant difficile d'évaluer précisément l'impact de ce phénomène sur les fibres à petit cœur à partir des résultats des mesures précédentes. Une approche numérique plus précise permettant d'expliquer les divergences observées dans le cas de la SCG (Figure IV.9 et Figure IV.17) entre simulations et expériences est présentée dans la section IV.4.3.

4.2.3. Pertes liées à l'effilage des FOMs

On a par ailleurs observé l'influence de la taille du cœur sur les propriétés de transmission des fibres effilées [14]. L'apparition de pertes optiques supplémentaires, induites par le processus de taperisation, a été mise en évidence. Les tapers sont fabriqués à l'air libre, par chauffage-effilage local de FOMs uniformes. Ce traitement thermique a des conséquences sur les propriétés de transmission du guide d'onde final. Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons cherché à déterminer expérimentalement les pertes optiques induites par la taperisation.

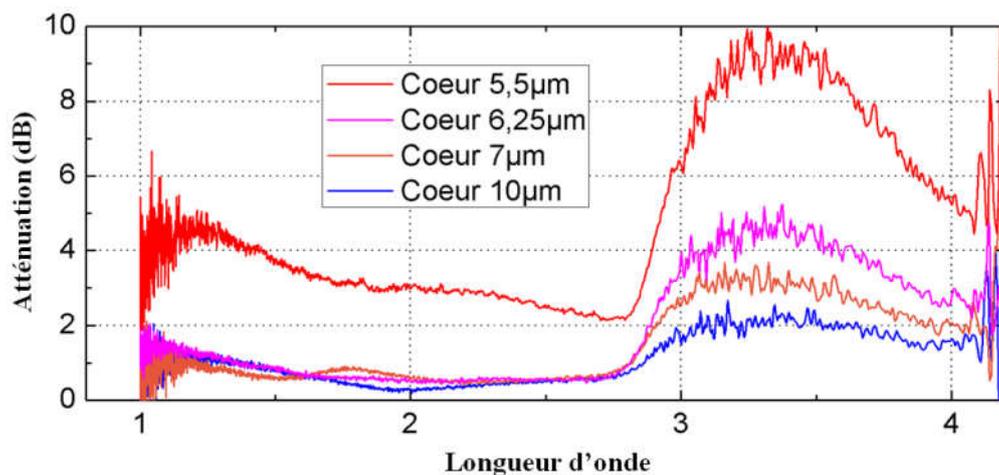


Figure IV.31 : Pertes optiques induites par le procédé de taperisation en fonction de la taille du cœur de la partie effilée.

Pour cela, la transmission d'une FOM est mesurée avant et après effilage. Une fibre à cœur suspendu à 6 trous en verre TZNF (15 μm de cœur et 60 cm de long décrite sur la Figure IV.27a et b) est placée sur l'appareil dédié à la fabrication des tapers (VYTRAN GPX 3400 - Glass processing workstation). Le spectre de transmission initial T_0 est alors enregistré. Sans changer les conditions d'injection et de détection de la lumière, on procède alors à

l'effilage de la FOM. Le spectre de transmission du taper noté T_{taper} est ensuite mesuré. On calcule l'atténuation supplémentaire α_{taper} induite par le procédé d'effilage en dB, de la manière suivante :

$$\alpha_{taper} = 10 \times \log \left(\frac{T_0}{T_{taper}} \right) \quad IV.9.$$

Cette procédure est réalisée de manière à mesurer α_{taper} pour différentes tailles de cœur de la partie effilée. Les spectres obtenus sont regroupés sur la Figure IV.31.

De manière comparable au phénomène de vieillissement, on constate que le processus d'effilage induit des pertes supplémentaires aux longueurs d'ondes d'absorption des groupements Te-OH. La réaction entre l'eau adsorbée à la surface de la FOM et le verre est accélérée par la taperisation. De plus, l'amplitude de la bande d'absorption augmente lorsque la dimension du taper diminue. Pour le cœur de 10 μm l'atténuation ajoutée est de 2 dB alors qu'elle est de 10 dB pour celui de 5.5 μm . Il faut d'ailleurs noter que pour la FOM effilée de 5.5 μm de cœur, le fond continu des pertes optiques est surélevé de 2 dB environ. Cette observation correspond à un phénomène de diffusion (plus important aux courtes longueurs d'ondes). On attribue cela, aux conditions thermiques de fabrication de cet échantillon. Le filament de chauffe était à température plus élevée que pour les autres FOMs. Il semble qu'une température d'effilage trop importante entraîne la cristallisation du verre, ce qui génère des défauts diffusants (microcristaux) dans le taper.

Au final, comme le vieillissement mis en évidence dans la partie précédente, l'atténuation supplémentaire induite par la fabrication des tapers est gênante pour la SCG dans les FOMs effilées. Ces pertes additionnelles peuvent expliquer les écarts entre simulations numériques et résultats expérimentaux concernant les élargissements spectraux dans les FOMs effilées (Figure IV.12a).

4.3. Influence du vieillissement sur la génération de supercontinuum

Dans cette partie on a cherché à évaluer l'impact du vieillissement des FOMs sur les élargissements spectraux. Des simulations de la SCG dans nos guides d'ondes en TZNF pour différentes valeurs de pertes optiques du matériau entre 3 et 4 μm ont été effectuées. La forme de la bande d'absorption due aux groupements OH à ces longueurs d'ondes est reproduite à partir de la mesure de vieillissement sur la FOM en verre TZNF (Figure IV.28a). Cette étude numérique est réalisée pour des conditions expérimentales (pompes et échantillons de FOMs) décrites aux paragraphes IV.2 et IV.3.

4.3.1. Pompage en régime femtoseconde à 1730 nm

Dans ce paragraphe, on considère une FOM uniforme de 10 cm de long et dont les caractéristiques sont semblables à celles décrites au paragraphe IV.2.2.1. Le cœur de la fibre mesure 3.6 μm , son zéro de dispersion se situe à environ 1.68 μm .

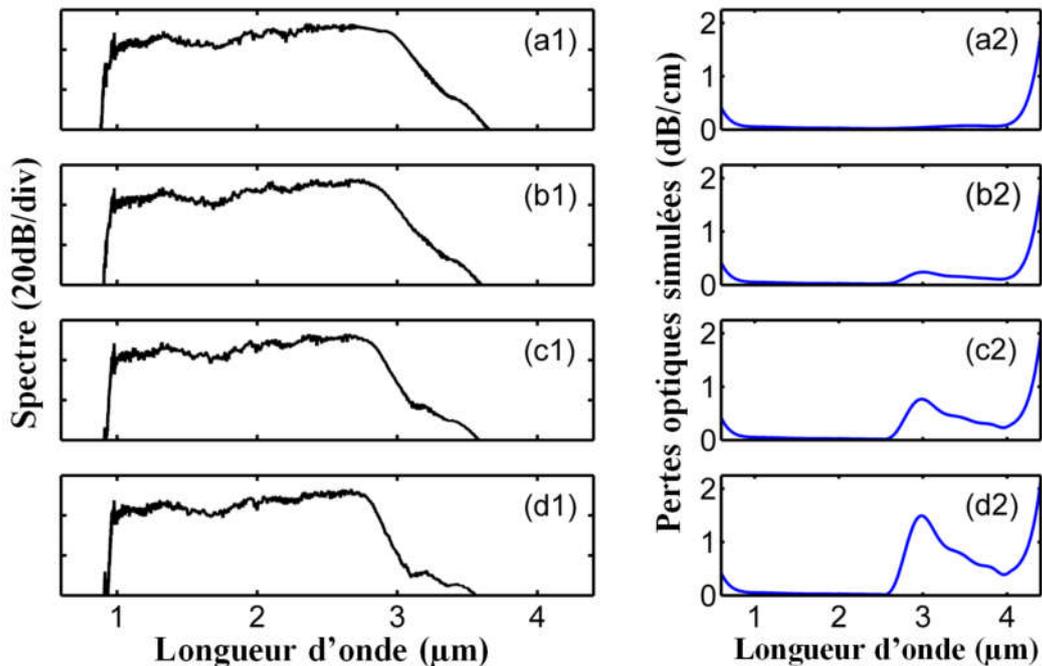


Figure IV.32 : Simulations numériques de la SCG dans une FOM en verre TZNF de cœur de $3.6 \mu\text{m}$ et de 10 cm de long pompée en régime femtoseconde à 1730 nm .

La Figure IV.32 montre les simulations numériques de SCG dans une telle FOM pompée à 1730 nm en régime femtoseconde pour différents spectres d'atténuation du matériau. On fait varier l'amplitude maximale de la bande OH entre 3 et $4 \mu\text{m}$ de 7 à 150 dB/m . L'impact des pertes sur la SCG peut être observé à partir de 100 dB/m ajoutés (Figure IV.32 (c1), (c2)). Pour une amplitude du pic OH de 150 dB/m (Figure IV.33 (d1), (d2)), l'élargissement spectral est limité à $3 \mu\text{m}$, ce qui est comparable aux mesures expérimentales données sur la Figure IV.9. Si on considère que les pertes optiques supplémentaires proviennent uniquement du vieillissement, alors le phénomène est rédhibitoire dans le cas des FOMs à petit cœur utilisées pour la SCG.

4.3.2. Pompage en régime picoseconde à 2070 nm

Dans ce paragraphe, on considère une FOM uniforme de 60 cm de long et dont le profil est comparable à celui décrit dans le paragraphe IV.3.2. Le cœur de la fibre mesure $3.0 \mu\text{m}$, son zéro de dispersion se situe à environ $1.59 \mu\text{m}$. La Figure IV.33 regroupe les simulations numériques de SCG dans une telle FOM pompée à 2070 nm en régime picoseconde, et pour différents spectres d'atténuation du matériau. De manière comparable à ce qui est présenté dans le paragraphe précédent, on fait varier l'amplitude maximale de la bande OH entre 3 et $4 \mu\text{m}$ de 7 à 150 dB/m . Cette fois l'effet des pertes est très rapidement visible car la longueur d'échantillon considérée est plus grande. A partir de 30 dB/m ajoutés (Figure IV.33, (b1), (b2)), la SCG est limitée à $3.1 \mu\text{m}$ ce qui correspond quasiment aux résultats expérimentaux. Si on ajoute plus de pertes entre 3 et $4 \mu\text{m}$, l'élargissement spectral ne dépasse pas $3 \mu\text{m}$. Ces simulations numériques confirment l'importance du phénomène de vieillissement dans le cas des FOMs à petit cœur en tellurite. Il entraîne des pertes supplémentaires énormes qui rendent la génération de supercontinuum étendus dans l'infrarouge jusqu'à $4 \mu\text{m}$ impossible.

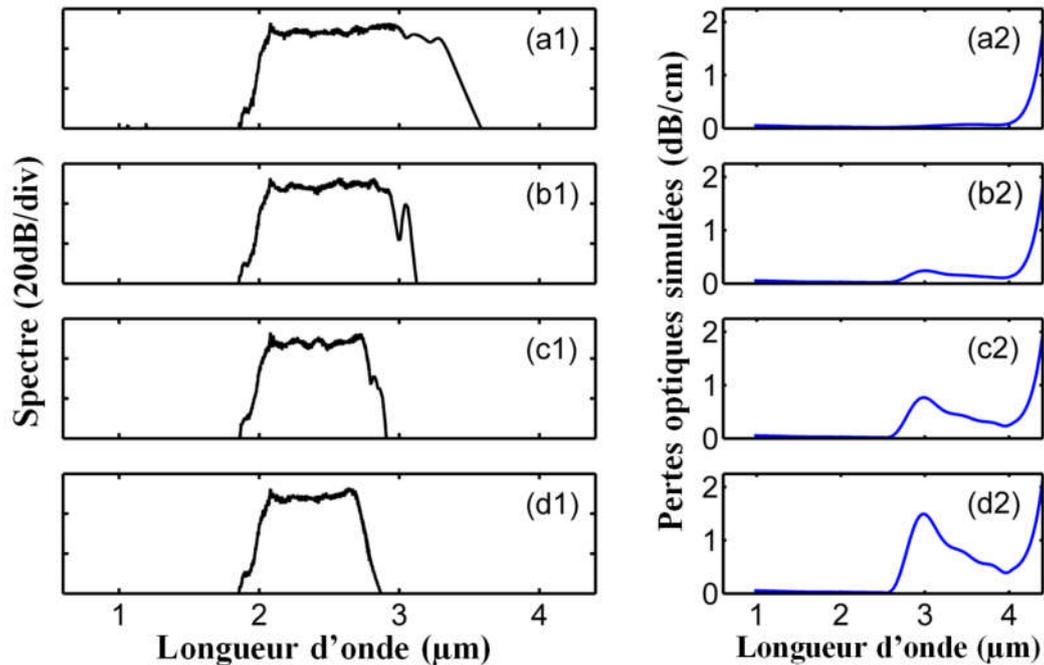


Figure IV.33 : Simulations numériques de la SCG dans une FOM en verre TZNF de cœur de $3.0 \mu\text{m}$ et de 60 cm de long pompée en régime picoseconde à 2070 nm .

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons confirmé le potentiel de nos fibres optiques microstructurées en verres de tellurite purifiés pour la SCG. Que ce soit par pompage à partir d'une source accordable de type OPO ou dans une configuration compacte (pompage avec un laser fibré) des élargissements spectraux ont été obtenus dans nos FOMs jusqu'à $3 \mu\text{m}$. Nous avons par ailleurs utilisé ces élargissements pour la détection du méthane, et par conséquent démontré que les SC générés dans nos guides d'ondes à base de TeO_2 peuvent être utilisés comme source pour des mesures de spectroscopie.

Cependant, malgré les importants progrès dans la purification du matériau démontrés en chapitre III, nous n'avons pas pu observer la SCG au-delà de $3 \mu\text{m}$. Ce résultat va de plus à l'encontre des simulations numériques menées en parallèle, qui prédisent des élargissements spectraux jusqu'à $3.6 \mu\text{m}$ dans les FOMs uniformes et $4 \mu\text{m}$ dans les tapers. Après investigations, nous avons mis en évidence un phénomène de vieillissement des fibres à cœur suspendu qui s'avère être à l'origine du désaccord entre théorie et expérience. La vapeur d'eau présente dans l'atmosphère se diffuse à travers la microstructure de nos guides d'ondes et vient s'adsorber à la surface du cœur. H_2O réagit alors avec le verre et des impuretés OH s'insèrent dans la matrice formant des groupements Te-OH, qui détériorent la transmission du matériau entre 3 et $4 \mu\text{m}$. D'après nos simulations, le vieillissement est extrêmement pénalisant pour la SCG, et entraîne des pertes de plusieurs dizaines de dB/m à ces longueurs d'ondes. Il semble pour les verres de tellurite, que les fibres à cœur suspendu ne soient pas adaptées la génération de SC loin dans l'IR.

La microstructure des FOMs étant très difficile à protéger, nous avons décidé d'orienter nos travaux vers de nouveaux profils tout-solides pour pallier ce problème de vieillissement. Dans le chapitre suivant nous décrivons la fabrication de fibres à saut d'indice en verres de tellurite adaptées à la SCG. Les premiers élargissements spectraux obtenus sont par ailleurs présentés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. M. Smith, N. Venkataraman, M. T. Gallagher, D. Müller, J. A. West, N. F. Borrelli, D. C. Allan, and K. W. Koch, “Low-loss hollow-core silica/air photonic bandgap fibre,” *Nature*, vol. 424, no. 6949, pp. 657–659, 2003.
- [2] J. Knight, T. Birks, P. S. J. Russell, and D. Atkin, “All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding,” *Optics letters*, vol. 21, no. 19, pp. 1547–1549, 1996.
- [3] L. Brilland, J. Troles, P. Houizot, F. Desevedavy, Q. Coulombier, G. Renversez, T. Chartier, T. N. Nguyen, J.-L. Adam, and N. Traynor, “Interfaces impact on the transmission of chalcogenides photonic crystal fibres,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 116, no. 1358, pp. 1024–1027, 2008.
- [4] G. Tao, H. Ebendorff-Heidepriem, A. M. Stolyarov, S. Danto, J. V. Badding, Y. Fink, J. Ballato, and A. F. Abouraddy, “Infrared fibers,” *Advances in Optics and Photonics*, vol. 7, no. 2, pp. 379–458, 2015.
- [5] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, and T. M. Monro, “Nonsilica glasses for holey fibers,” *Journal of lightwave technology*, vol. 23, no. 6, p. 2046, 2005.
- [6] M. El-Amraoui, G. Gadret, J. Jules, J. Fatome, C. Fortier, F. Désévéday, I. Skripatchev, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland *et al.*, “Microstructured chalcogenide optical fibers from As₂S₃ glass: towards new IR broadband sources,” *Optics express*, vol. 18, no. 25, pp. 26655–26665, 2010.
- [7] I. Savellii, J. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J. Dudley *et al.*, “Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation,” *Optical Materials*, vol. 33, no. 11, pp. 1661–1666, 2011.
- [8] Y. Zhang, K. Li, L. Wang, L. Ren, W. Zhao, R. Miao, M. C. Large, and M. A. Van Eijkelenborg, “Casting preforms for microstructured polymer optical fibre fabrication,” *Optics express*, vol. 14, no. 12, pp. 5541–5547, 2006.
- [9] Z. Guiyao, H. Zhiyun, L. Shuguang, and H. Lantian, “Fabrication of glass photonic crystal fibers with a die-cast process,” *Applied optics*, vol. 45, no. 18, pp. 4433–4436, 2006.
- [10] Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. Chartier, T. N. Nâ€™Guyen, F. Smektala, G. Renversez, A. Monteville, D. Méchin, T. Pain *et al.*, “Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers,” *Optics Express*, vol. 18, no. 9, pp. 9107–9112, 2010.
- [11] H. Ebendorff-Heidepriem and T. M. Monro, “Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers,” *Optics Express*, vol. 15, no. 23, pp. 15086–15092, 2007.
- [12] E. Schartner, H. Ebendorff-Heidepriem, and T. Monro, “Superdots enhance microstructured-fiber properties and remote-sensing capabilities,” *Laser Focus World*, vol. 50, no. 7, pp. 56–58, 2014.
- [13] C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Amrani, O. Mouawad, F. Désévéday, G. Gadret, J. Jules, B. Kibler, D. Deng, T. Cheng *et al.*, “Spectral broadening in low OH content and dispersion-managed tellurite fiber for compact mid-IR sources,” in *SPIE Optics+ Optoelectronics*. International Society for Optics and Photonics, 2015, pp. 950704–950704.
- [14] J. Picot-Clemente, C. Strutynski, F. Amrani, F. Désévéday, J. Jules, G. Gadret, D. Deng, T. Cheng, K. Nagasaka, Y. Ohishi *et al.*, “Enhanced supercontinuum generation in tapered tellurite suspended core fiber,” *Optics Communications*, 2015.
- [15] M. Polyanskiy, “Refractive index database,” *refractiveindex.info*, 2013.
- [16] I. Savellii, F. Desevedavy, J.-C. Jules, G. Gadret, J. Fatome, B. Kibler, H. Kawashima, Y. Ohishi, and F. Smektala, “Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation,” *Optical Materials*, vol. 35, no. 8, pp. 1595–1599, 2013.
- [17] I. Savellii, O. Mouawad, J. Fatome, B. Kibler, F. Desevedavy, G. Gadret, J.-C. Jules, P.-Y. Bony, H. Kawashima, W. Gao *et al.*, “Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured sulfide and tellurite optical fibers,” *Optics Express*, vol. 20, pp. 27083–27101, 2012.

- [18] J. Picot-Clemente, “Etude de sources supercontinuum à fibres optiques en verre de tellurite pour la spectroscopie d’absorption moyen infrarouge appliquées à la détection de gaz,” Ph.D. dissertation, Dijon, 2015.
- [19] J. P. Gordon, “Theory of the soliton self-frequency shift,” *Optics letters*, vol. 11, no. 10, pp. 662–664, 1986.
- [20] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, “Supercontinuum generation in photonic crystal fiber,” *Reviews of modern physics*, vol. 78, no. 4, p. 1135, 2006.
- [21] N. Cezard, A. Dobroc, G. Canat, M. Duhant, W. Renard, C. Alhenc-Gelas, S. Lefebvre, and J. Fade, “Supercontinuum laser absorption spectroscopy in the mid-infrared range for identification and concentration estimation of a multi-component atmospheric gas mixture,” in *SPIE Remote Sensing*. International Society for Optics and Photonics, 2011, pp. 81820V–81820V.
- [22] J. Mandon, E. Sorokin, I. T. Sorokina, G. Guelachvili, and N. Picqué, “Supercontinua for high-resolution absorption multiplex infrared spectroscopy,” *Optics letters*, vol. 33, no. 3, pp. 285–287, 2008.
- [23] J. Langridge, T. Laurila, R. Watt, R. Jones, C. Kaminski, and J. Hult, “Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source,” *Optics Express*, vol. 16, no. 14, pp. 10178–10188, 2008.
- [24] C. Kaminski, R. Watt, A. Elder, J. Frank, and J. Hult, “Supercontinuum radiation for applications in chemical sensing and microscopy,” *Applied Physics B*, vol. 92, no. 3, pp. 367–378, 2008.
- [25] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre *et al.*, “Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2,” in *Climate Change 2007. The Physical Science Basis*, 2007.
- [26] L. Rothman, I. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. Brown *et al.*, “The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 130, pp. 4–50, 2013.
- [27] T. Baker and F. Preston, “The effect of water on the strength of glass,” *Journal of Applied Physics*, vol. 17, no. 3, pp. 179–188, 1946.
- [28] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [29] I. Gris-Sanchez and J. Knight, “Time-dependent degradation of photonic crystal fiber attenuation around OH absorption wavelengths,” *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 30, no. 23, pp. 3597–3602, 2012.
- [30] M. Churbanov, V. Shiryaev, V. Gerasimenko, A. Pushkin, I. Skripachev, G. Snopatin, and V. Plotnichenko, “Stability of the optical and mechanical properties of chalcogenide fibers,” *Inorganic materials*, vol. 38, no. 10, pp. 1063–1068, 2002.
- [31] R. Y. Golovchak, S. Kozyukhin, A. Kozdras, O. Shpotyuk, and V. Novotortsev, “Physical aging of chalcogenide glasses,” *Inorganic Materials*, vol. 46, no. 8, pp. 911–913, 2010.
- [32] J. Colaizzi and M. J. Matthewson, “Mechanical durability of ZBLAN and aluminum fluoride-based optical fiber,” *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 12, no. 8, pp. 1317–1324, 1994.
- [33] C. J. Simmons and J. H. Simmons, “Chemical durability of fluoride glasses: I, reaction of fluorozirconate glasses with water,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, no. 9, pp. 661–669, 1986.
- [34] O. Mouawad, F. Amrani, B. Kibler, J. Picot-Clémente, C. Strutynski, J. Fatome, F. Désévéday, G. Gadret, J. Jules, O. Heintz *et al.*, “Impact of optical and structural aging in As₂S₃ microstructured optical fibers on mid-infrared supercontinuum generation,” *Optics express*, vol. 22, no. 20, pp. 23912–23919, 2014.
- [35] O. Mouawad, “Génération de supercontinuum infrarouge et enjeux de vieillissement au sein de fibres optiques à cœur suspendu hautement non linéaires en verre de chalcogénures à base de sulfures,” Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2014.

- [36] O. Mouawad, C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévéday, G. Gadret, J. Jules, and F. Smektala, “Optical aging behaviour naturally induced on As₂S₃ microstructured optical fibres,” *Optical Materials Express*, vol. 4, no. 10, pp. 2190–2203, 2014.
- [37] O. Mouawad, P. Vitry, C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, E. Lesniewska, and F. Smektala, “Atmospheric aging and surface degradation in As₂S₃ fibers in relation with suspended-core profile,” *Optical Materials*, vol. 44, pp. 25–32, 2015.
- [38] P. Toupin, L. Brilland, D. Méchin, J.-L. Adam, and J. Troles, “Optical aging of chalcogenide microstructured optical fibers,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 32, no. 13, pp. 2428–2432, 2014.
- [39] M. S. Islam and M. Choudhury, “Ageing and degradation in microstructured polymer optical fiber,” *International Journal of Science and Technology*, vol. 2, no. 4, 2012.
- [40] I. Gris Sanchez, “Fabrication and applications of low oh photonic crystal fibres,” Ph.D. dissertation, University of Bath, 2012.
- [41] I. Gris-Sanchez, B. J. Mangan, and J. C. Knight, “Reducing spectral attenuation in small-core photonic crystal fibers,” *Optical Materials Express*, vol. 1, no. 2, pp. 179–184, 2011.
- [42] M. O'Donnell, D. Furniss, V. Tikhomirov, D. Briggs, E. Smith, and A. Seddon, “Surface properties of tellurite and fluorotellurite glasses,” *Journal of materials research*, vol. 22, no. 06, pp. 1673–1684, 2007.
- [43] S. L. Valley, “Handbook of geophysics and space environments,” DTIC Document, Tech. Rep., 1965.
- [44] P. Joshi, B. Richards, and A. Jha, “Reduction of OH⁻ ions in tellurite glasses using chlorine and oxygen gases,” *Journal of Materials Research*, vol. 28, no. 23, pp. 3226–3233, 2013.
- [45] M. O'Donnell, C. Miller, D. Furniss, V. Tikhomirov, and A. Seddon, “Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 331, no. 1, pp. 48–57, 2003.
- [46] X. Zhu and N. Peyghambarian, “High-power ZBLAN glass fiber lasers: review and prospect,” *Advances in OptoElectronics*, vol. 2010, 2010.
- [47] H. Hanafusa, Y. Hibino, and F. Yamamoto, “Formation mechanism of drawing-induced E' centers in silica optical fibers,” *Journal of applied physics*, vol. 58, no. 3, pp. 1356–1361, 1985.
- [48] Z. Yin and Y. Jaluria, “Neck down and thermally induced defects in high speed optical fiber drawing,” *ASME HEAT TRANSFER DIV PUBL HTD*, vol. 361, pp. 15–28, 1998.

CHAPITRE V :

DEVELOPPEMENT DE FIBRES TOUT-
SOLIDE EN TELLURITE POUR LA
GENERATION DE SUPERCONTINUUM

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	147
2. TECHNIQUES DE FABRICATION DE FIBRES TOUT-SOLIDE	148
2.1. Les différentes techniques de fabrication.....	148
2.1.1. La technique de « Rotational casting (RC) ».....	148
2.1.2. Les techniques de « Built-in casting (BiC) ».....	149
2.1.3. La technique « Clad-over-core (CoC) ».....	150
2.1.4. Technique de « core-suction (CS) ».....	150
2.1.5. La technique « Rod-in-tube (RiT) ».....	151
2.1.6. Avantages et inconvénients des différentes techniques.....	151
2.2. Premiers tests.....	152
3. FABRICATION DE FIBRES DOUBLE-INDICES PAR BUILT-IN CASTING	153
3.1. Démarche expérimentale.....	153
3.2. Sélection des matériaux.....	155
3.2.1. Critères de sélection des compositions de verre.....	155
3.2.2. Compositions de verre retenues.....	155
3.2.3. Mesures d'indice de réfraction.....	157
3.3. Réalisation de fibres doubles-indices par BiC.....	158
3.3.1. Built-in casting des verres de tellurite.....	158
3.3.2. Couple GPN-TWNb.....	159
3.3.3. Couple GPN-TW.....	162
3.3.4. Couple GPN-TBZ.....	164
3.3.5. Couple TBZ-TW.....	166
3.3.6. Couple TZN-TZPb.....	167
3.3.7. Couple TNaGZ-TZN.....	168
3.3.8. Bilan et perspectives.....	172
4. FIBRES A PETIT CŒUR - PREMIERS RESULTATS DE SCG	173
4.1. Fabrication des fibres à petit cœur.....	173
4.2. Paramètres géométriques des fibres fabriquées par RiT et BiC.....	174
4.3. Premiers résultats de SCG dans des fibres tout-solide en tellurite.....	175
4.3.1. Dispositif expérimental.....	176
4.3.2. Fibres à saut d'indice faible en TZN-TZPb.....	176
4.3.3. Fibres à saut d'indice moyen en TNaGZ-TZN.....	179
4.3.4. Fibres à saut d'indice fort.....	181
4.4. Fibres à saut d'indice moyen en verres TNaGZ-TZNF fabriqués en BAG.....	182
4.4.1. Dispersion anormale.....	183
4.4.2. Dispersion normale.....	186
4.4.3. Dispersion all-normal.....	187
5. CONCLUSION	189
BIBLIOGRAPHIE	190

DEVELOPPEMENT DE FIBRES TOUT-SOLIDE EN TELLURITE POUR LA GENERATION DE SUPERCONTINUUM

1. INTRODUCTION

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la SCG dans les fibres à cœur suspendu est spectralement limitée par un processus de vieillissement. Des pertes supplémentaires liées aux absorptions des groupements Te-OH apparaissent dans les fibres entre 3 et 4 μm , limitant ainsi les élargissements spectraux dans l'IR à 3 μm . L'apparition de composés hydroxyles est favorisée par l'architecture en canaux d'air des FOMs. L'eau atmosphérique diffuse dans la fibre à travers les trous de sa structure et s'adsorbe à la surface du cœur. Dans le cas des tellurites, H_2O réagit alors avec la matrice vitreuse et dégrade de manière importante ses propriétés de transmission. Ce vieillissement a déjà été observé pour d'autres matériaux tels que la silice [1], les polymères [2] et les chalcogénures [3, 4]. Il s'avère inhérent à la structure des FOMs. Il est possible de protéger les fibres en bouchant [3] les trous de la microstructure, ce qui empêche la diffusion des impuretés OH. Cependant, cela a pour conséquence de dégrader les conditions d'injection de la lumière dans le cœur de la FOM en abaissant de manière importante les taux de couplage. Ceci est rédhibitoire pour la SCG, qui nécessite l'injection de fortes puissances dans les guides d'ondes pour générer des effets non linéaires.

Une solution pour déjouer le phénomène de vieillissement est l'utilisation de fibres pleines, c'est à dire présentant des structures de type saut d'indice. Pour des architectures tout-solide, la contamination du cœur par diffusion d'impuretés n'est pas possible. C'est la stratégie que nous avons cherché à mettre en place pour générer des élargissements spectraux plus loin dans l'IR dans nos verres à base de TeO_2 . Le développement de tels profils de fibre implique cependant de nouvelles problématiques. D'abord, d'un point de vue technique, la fabrication de ces guides d'ondes nécessite une approche différente de celle employée pour la fabrication des FOMs. En effet, elle exige la confection de préformes multi-matériaux à base d'au moins deux verres différents (de cœur et de gaine). Ces verres doivent être compatibles à la fois thermiquement pour le cofibrage, mais aussi optiquement (en termes d'indice de réfraction) pour assurer le guidage de la lumière. La gestion de la dispersion des fibres à saut d'indice est par conséquent différente par rapport au cas des FOMs [5, 6]. Cependant, la variabilité des paramètres de ces structures pleines (taille de cœur et saut d'indice) autorise de nouveaux profils de dispersion intéressants [7, 8] (dispersion plate, all-normal, etc.) inaccessibles aux FOMs à cœur suspendu. En pratique, les propriétés optiques des guides d'ondes sont limitées par les contraintes techniques, car tous les profils ne sont pas forcément réalisables.

Nous présentons dans ce chapitre, les premiers résultats de SCG dans des fibres tout-solide en tellurite. Nous décrivons le procédé de fabrication des préformes multi-matériaux qui combine les techniques rod-in-tube (RiT) et built-in casting (BiC). Une étude visant à

déterminer des couples de verres compatibles optiquement et thermiquement pour le développement de profils type saut d'indice a notamment été menée.

2. TECHNIQUES DE FABRICATION DE FIBRES TOUT-SOLIDE

2.1. Les différentes techniques de fabrication

La fabrication de préformes à saut d'indice pour les fibres en silice est maîtrisée depuis maintenant plusieurs décennies. Le principe est basé sur la déposition en phase vapeur modifiée (MCVD pour Modified Chemical Vapor Deposition). Ce procédé n'est pas adapté aux verres tels que les tellurites, fluorures ou chalcogénures, qui sont généralement synthétisés par la méthode fusion-coulée. Nous présentons dans cette partie, les techniques les plus répandues adaptées à la fabrication de préformes et fibres à saut d'indice en verre de tellurites. Les méthodes plus complexes à double ou triple creusets ou encore l'extrusion ne sont pas considérées. Ces techniques, coûteuses et extrêmement lourdes à mettre en place, ne nous sont pas accessibles.

2.1.1. La technique de « *Rotational casting (RC)* »

La technique de *rotational casting* est décrite sur la Figure V.1. Pour cette méthode, les verres de cœur et de gaine sont portés à hautes températures (typiquement leur température de synthèse) dans des creusets séparés. Le verre de gaine est coulé dans un moule (préchauffé à température voulue) qui est ensuite placé sur un tour. On fait alors tourner le moule contenant la gaine à plusieurs milliers de tours par minute de manière à former un tube. Le verre cœur est ensuite coulé dans ce barreau creux pour former une structure à saut d'indice.

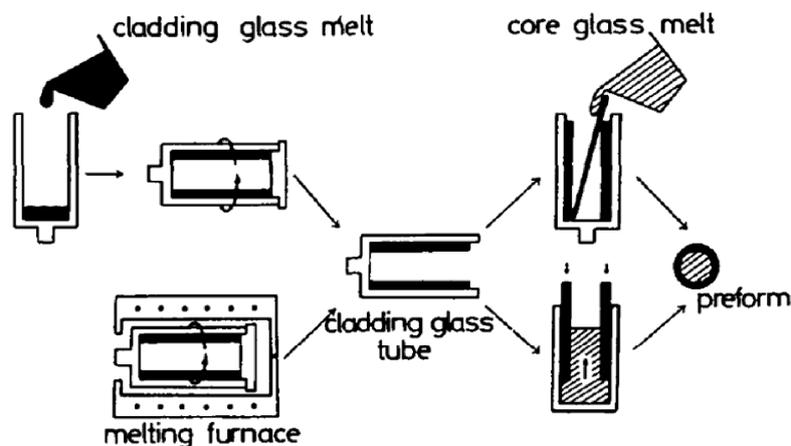


Figure V.1 : Description de la techniques de rotational casting [9].

Les préformes obtenues sont bien uniformes (ratio cœur-gaine). Cependant, l'interface entre les verres de cœur et de gaine présente souvent des inclusions d'air, emprisonnées au cours du

processus. Il n'est pas possible par cette méthode de fabriquer des préformes pour fibres monomodes (ratio cœur-gaine faible). Cette technique peut être employée pour différents matériaux comme les fluorures [9] ou tellurite [10] et même les chalcogénures [11]. Elle est cependant lourde techniquement à mettre en place.

2.1.2. Les techniques de « *Built-in casting (BiC)* »

Le *built-in casting* est la plus simple des techniques pour fabriquer des préformes à saut d'indice. Comme dans le cas du rotational casting, les verres de cœur et de gaine sont portés à température de synthèse dans des creusets séparés. Le verre de gaine est coulé en premier dans un moule cylindrique préchauffé à la température voulue. Après un certain temps (avant que tout le verre se soit solidifié), on retourne le moule pour évacuer la partie centrale du barreau de gaine qui est encore liquide. On forme ainsi un tube, dans lequel le verre de cœur est alors immédiatement versé [12]. La technique est schématisée sur la Figure V.2. Le principal avantage de cette méthode est d'obtenir une préforme dont l'interface cœur-gaine est très correcte pour une grande simplicité. Cependant la géométrie des barreaux fabriqués n'est pas très bonne. D'abord, le ratio cœur-gaine n'est pas constant tout au long de la préforme. Ensuite, le tube de gaine n'est pas de symétrie cylindrique et possède un côté plus épais (celui par lequel le moule est retourné). Par conséquent, le cœur n'est généralement pas circulaire. Le délai entre la coulée de la gaine, l'évacuation de l'excès de verre par renversement du moule et enfin la coulée du verre de cœur, peut être difficile à gérer. Il limite d'ailleurs la technique à des ratios cœur-gaine importants (ratio allant de 0.5 à 0.75), et empêche l'utilisation de cette méthode pour la fabrication de fibres monomodes. Enfin, de l'air peut être emprisonné dans le verre de cœur au moment de sa coulée, ce qui peut entraîner beaucoup de diffusion (par les bulles) dans la fibre finale.

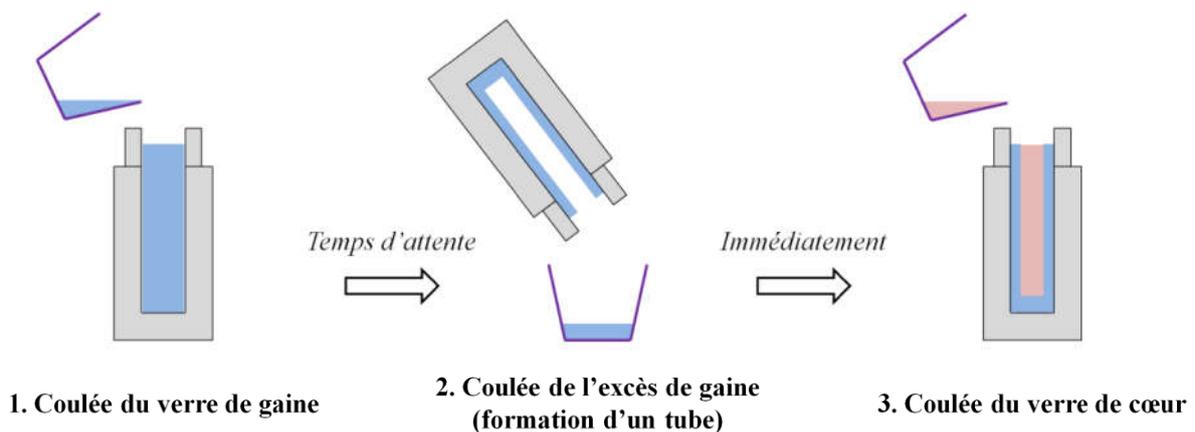


Figure V.2 : Principe de fabrication de préformes double-indices par la méthode *built-in casting*.

La technique peut cependant être légèrement améliorée pour s'affranchir de certains de ces défauts. On parle alors de *built-in casting modifié*. Plutôt que de retourner le moule, il est possible d'évacuer la partie centrale encore liquide du barreau de gaine par le bas [13, 14]. Dans ce cas, le verre de cœur est coulé immédiatement par-dessus la gaine, les deux verres

sont alors superposés. Après un délai, le bas du moule est ouvert pour évacuer la partie centrale du barreau de gaine encore liquide, et ainsi laisser la place au verre de cœur. Dans la littérature, des systèmes avec trappe [13] ou vérin [14] sont utilisés pour laisser couler le verre de gaine. Les préformes ainsi fabriquées sont bien meilleures géométriquement, et sont notamment de symétrie cylindrique avec un cœur bien circulaire. De plus, moins d'air est emprisonné à l'interface cœur-gaine par cette méthode.

2.1.3. La technique « *Clad-over-core (CoC)* »

La méthode dite de *clad-over-core* se déroule en deux étapes. D'abord, un barreau de cœur est fabriqué par les procédés habituels de synthèse. Il est ensuite placé au centre d'un moule dont le diamètre est plus important que celui du barreau. La gaine (à l'état liquide) est alors coulée autour du verre de cœur pour former une structure à saut d'indice. Cette technique est peu utilisée [15] car elle entraîne beaucoup de défauts. Lors de la coulée de la gaine, le matériau de cœur est réchauffé et des cristallites se forment. Cela engendre un important phénomène de diffusion (par les microcristaux) dans la fibre finale.

2.1.4. Technique de « *core-suction (CS)* »

La technique de « *core-suction* » se fait par succion du verre de cœur dans un tube en verre de gaine. Cette méthode nécessite donc la fabrication préalable par une des méthodes évoquées précédemment (rotational casting ou built-in casting) d'un tube (gaine) qui doit être traversant. On trempe alors le tube dans un bain liquide de verre de cœur. L'autre extrémité du barreau de gaine est connectée à une pompe pour le mettre sous vide. Comme décrit sur la Figure V.1, le verre de cœur liquide est alors aspiré dans le tube de gaine pour former une structure à saut d'indice.

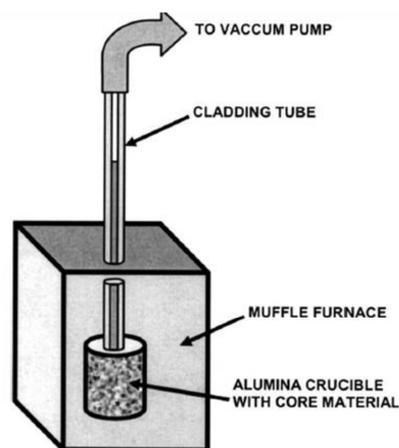


Figure V.3 : Description de la technique de *core-suction* [16, 17].

A la base, cette technique a été développée et brevetée [16, 17] pour des fibres combinant verres Schott (SF6) et silice. Cette méthode présente différents avantages cependant elle est très contraignante en termes de compositions de verre. Elle entraîne moins de défauts comparée à la plupart des autres procédés (préformes uniformes, interfaces propres et absence

de bulle dans le cœur ou la gaine) et permet la fabrication de fibres monomodes (faibles tailles de cœur). Le procédé est par ailleurs peu coûteux. Cependant, les contraintes en termes de composition du verre de gaine sont importantes. Il doit être très stable thermiquement, résistant aux chocs thermiques et posséder une T_g bien supérieure à celle du matériau de cœur. Par conséquent la silice est presque le seul verre envisageable en gaine pour cette technique. De plus, le procédé n'est pas adapté aux dispositifs de synthèse et purification généralement employés pour les verres alternatifs à la silice (ampoule sous vide pour les chalcogénures et BAG pour les fluorures et autres verres d'oxyde). C'est pourquoi cette méthode est peu répandue pour la fabrication de fibres à saut d'indice.

2.1.5. La technique « Rod-in-tube (RiT) »

La technique de *rod-in-tube*, ou « barreau dans tube », se déroule en trois étapes. D'abord, on confectionne un tube de gaine par une des méthodes citées précédemment (rotational-casting et built-in casting) ou bien par perçage. Ensuite, un barreau de cœur est fabriqué par les procédés de synthèse habituels. Enfin, le barreau de cœur est inséré dans le tube de gaine pour former une préforme à saut d'indice qui est alors étirée. Cette méthode est la plus simple pour le développement de fibres monomodes (ratio cœur-gaine faible). Cependant, les fibres fabriquées présentent souvent beaucoup de défauts (cristallites et bulles) à leur interface cœur-gaine. L'état de surface, la rugosité et la propreté du tube de gaine et du barreau de cœur sont dans ce cas des paramètres cruciaux pour assurer la bonne qualité des fibres.

2.1.6. Avantages et inconvénients des différentes techniques

Le but de nos travaux étant le développement de sources compactes basées sur la SCG, le choix de la technique de fabrication de nos préformes tout-solide en tellurite doit être adapté à cette thématique. La gestion de la dispersion ainsi qu'un confinement suffisant de la lumière sont nécessaires. Cela implique l'utilisation de guides d'ondes dont le cœur est de petite taille (environ 3 μm). Par ailleurs, l'emploi de sources de pompe compactes signifie généralement des puissances disponibles plus faibles. Dans ces conditions, la SCG nécessite des longueurs d'interaction plus importantes. Les pertes du guide doivent alors rester raisonnables pour ne pas compromettre la génération des effets non linéaires.

Les différentes techniques à notre disposition pour la fabrication de préformes à saut d'indice sont regroupées dans le Tableau V.1. Leurs avantages et inconvénients respectifs sont par ailleurs listés. Nous avons choisi de privilégier les techniques les plus simples à mettre en place. Grâce à notre bonne expérience du perçage des préformes en tellurite, il nous est facile de confectionner des tubes pour la fabrication de fibres à petit cœur adaptées à la SCG. Nous nous sommes donc d'abord orientés vers la méthode rod-in-tube (RiT).

Tableau V.1 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de fabrication de préformes tout solide alternatives à la MCVD.

Techniques de fabrication	Avantages	Inconvénients
Rod-in-tube	Pas de bulles dans le cœur Fibres à petit cœur	Bulles à l'interface cœur-gaine Cristallites à l'interface cœur-gaine
Built-in casting	-	-
<i>classique</i>	Très simple Interface cœur-gaine correcte	Ratio cœur-gaine non uniforme Timing difficile à gérer Problèmes de symétrie Bulles dans le cœur Fibres à gros cœur
<i>modifié</i>	Assez simple Interface cœur-gaine bonne	Ratio cœur-gaine non uniforme Bulles dans le cœur Fibres à gros cœur
Core-succion	Fibres à petit cœur	Nécessité de matériel spécial Complexe à mettre en œuvre en BAG
Clad-over-core	Pas de bulle dans le cœur Ratio cœur-gaine uniforme	Bulles dans la gaine Cristallites à l'interface cœur-gaine Fibres à gros cœur
Rotational casting	Ratio cœur-gaine uniforme	Nécessité du matériel spécial Fibres à gros cœur Bulles à l'interface cœur-gaine Contraintes entre cœur et gaine

2.2. Premiers tests

Dans un premier temps, nous avons tenté d'appliquer la méthode rod-in-tube seule. Grâce au développement des fibres à cœur suspendu [18], nous maîtrisons parfaitement le perçage des préformes en tellurite, procédé permettant la fabrication simple des tubes de gaine. Pour obtenir des fibres à petit cœur, des tubes dont les diamètres intérieurs et extérieurs sont respectivement 0.8 et 16 mm sont confectionnés. Des baguettes en verre de 700 à 800 μm de diamètre étirées à partir de préformes mono-matériau comme dans le cas du stack-and-draw, sont utilisées en barreau de cœur. La baguette de cœur est insérée dans le trou de la préforme de gaine et le tout est étiré. La confection des préformes est simple et rapide, cependant les fibres fabriquées sont de très mauvaise qualité. Des photos de fibres à saut d'indice confectionnées par la méthode rod-in-tube sont présentées sur la Figure V.4d. La présence de bulles et inclusions à l'interface cœur-gaine, dont la taille est importante par rapport au cœur, peut être observée. On suppose que ces défauts se forment au moment du fibrage, lorsque le tube de gaine se referme sur le barreau de cœur. De l'air peut alors être emprisonné. Aussi, des résidus provenant du perçage (poudre de verre) peuvent subsister dans le tube de gaine et

être à l'origine d'amorces de cristallisation. Au final, les guides d'ondes fabriqués par rod-in-tube possèdent une interface cœur-gaine de mauvaise qualité et nous n'avons pas réussi à guider la lumière dans les fibres préparées par cette technique. Elles ne sont donc pas exploitables pour la SCG et des progrès supplémentaires doivent être réalisés. Nous décrivons par la suite comment l'association des techniques built-in casting et rod-in-tube a permis la fabrication de fibres de bonne qualité adaptées à la génération de SC.

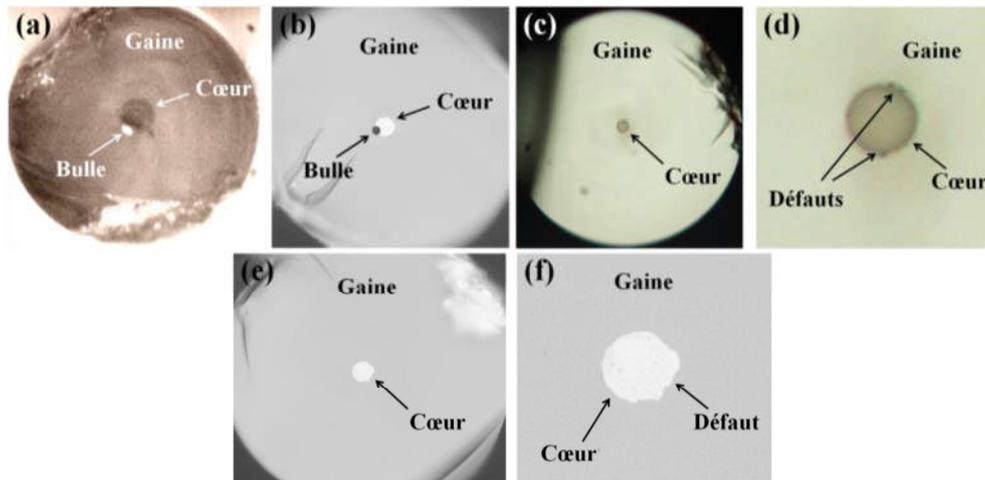


Figure V.4 : Photos de fibres fabriquées par la méthode rod-in-tube seule.

3. FABRICATION DE FIBRES DOUBLE-INDICES PAR BUILT-IN CASTING

3.1. Démarche expérimentale

Les résultats de fabrication de fibres par RiT seule montrent qu'il est nécessaire d'effectuer des progrès sur la qualité de l'interface cœur-gaine si l'on veut utiliser des guides d'ondes tout-solide en tellurite pour la SCG. Etant donné que nous maîtrisons la confection par perçage de tubes de gaine adaptés à la fabrication de fibres à petit cœur, nous avons décidé d'agir sur les baguettes de cœur pour pallier ce problème d'interface. L'idée est d'étirer des cannes en verre à saut d'indice, à partir de barreaux bi-matériaux élaborés par built-in casting. Le built-in casting ne permet pas d'obtenir des petits cœurs en une seule étape (ratio cœur-gaine allant de 0.5 à 0.75), c'est aussi pour cela qu'on le combine à la méthode rod-in-tube. Dans les fibres à petit cœur alors fabriquées, la lumière est guidée par l'interface de bonne qualité issue du BiC, et les défauts du RiT n'ont plus d'importance. Les différentes étapes de fabrication des fibres à petit cœur en tellurite adaptées à la SCG sont décrites sur la Figure V.5. La principale difficulté réside dans la réalisation des préformes par built-in casting. La technique BiC nécessite la compatibilité entre les verres de cœur et de gaine. Les deux matériaux doivent à la fois posséder des caractéristiques thermiques proches (T_g , coefficient d'expansion thermique, stabilité vis-à-vis de la cristallisation, etc.) pour être co-fibrables, mais aussi avoir des indices de réfraction adaptés au guidage de la lumière dans

les fibres par réflexion totale interne (indice du cœur supérieur à celui de la gaine). Pour les tellurites, il existe de nombreuses compositions de verre différentes, il est donc possible de trouver des couples cœur-gaine pour l'élaboration de guides d'ondes à saut d'indice. Il est important de dégager les principaux critères de compatibilité entre les verres. Cela nécessite la caractérisation préalable des matériaux que nous envisageons d'exploiter pour le built-in casting. Nous décrivons dans la partie suivante les essais de fabrication de fibres en tellurite par built-in casting.

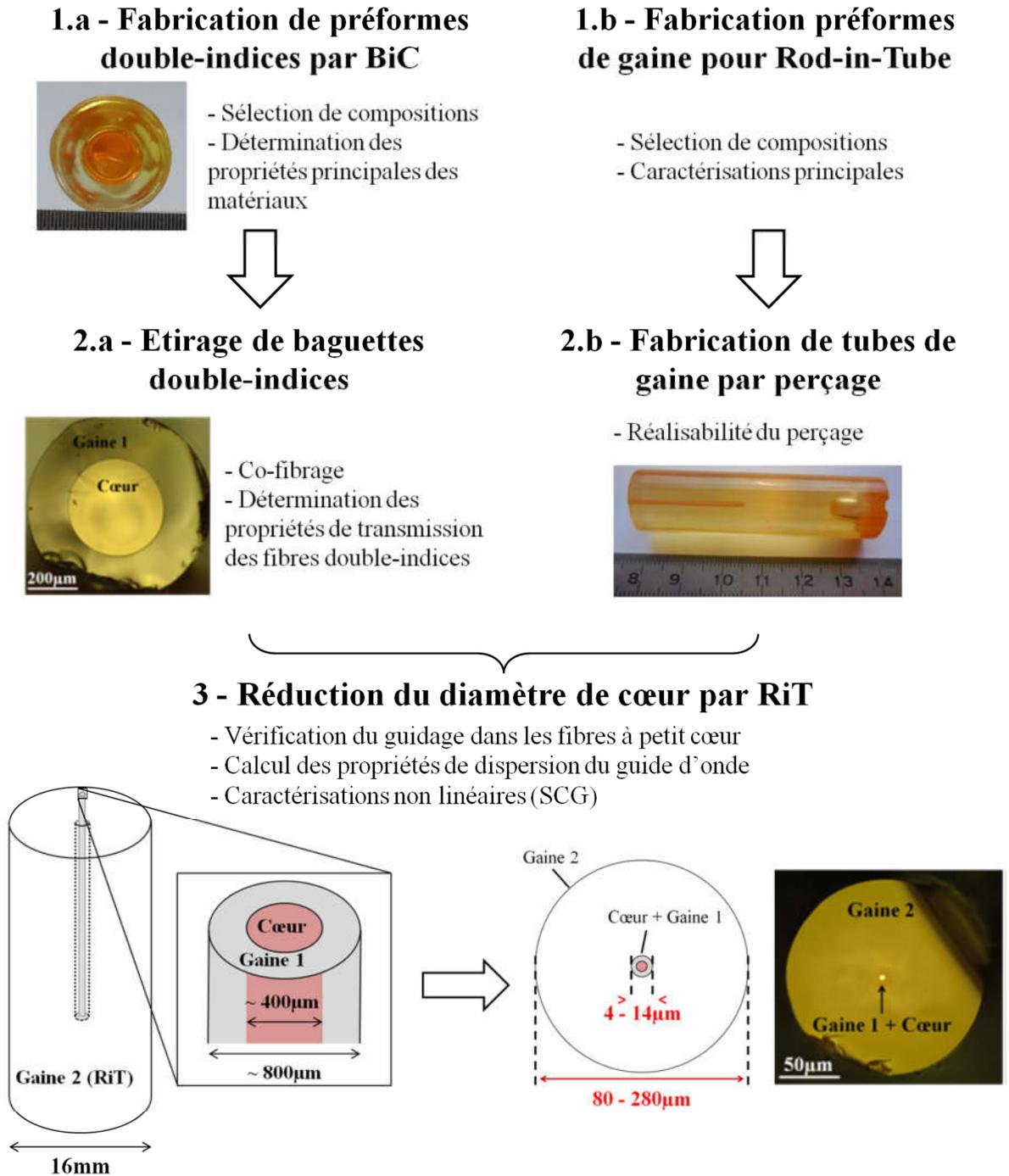


Figure V.5 : Démarche expérimentale pour la fabrication de fibres tout-solide en tellurite adaptées à la SCG.

3.2. Sélection des matériaux

3.2.1. Critères de sélection des compositions de verre

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, on peut allier à TeO_2 beaucoup d'autres oxydes pour former un système vitreux. Il existe de nombreuses compositions de verres à notre disposition pour la fabrication de fibres à saut d'indice. On cherche à former des paires de matériaux optiquement et thermiquement compatibles entre eux. En premier lieu, nous avons basé notre sélection sur la valeur de l'indice de réfraction. Contrairement aux FOMs, dans les fibres tout-solide, ce n'est pas seulement la dimension du cœur qui détermine la dispersion. L'écart d'indice Δn entre le matériau de cœur et celui de gaine est aussi déterminant [5, 6]. La valeur du saut d'indice est donc un premier critère important pour l'association de verres. Ensuite, on a basé nos choix sur la fenêtre de transparence des matériaux. Notre but étant la génération de supercontinua étendus dans l'infrarouge, nous avons privilégié les compositions dont la limite de transmission se situe le plus loin possible dans l'IR. Cette limite, comme décrit dans le chapitre I, est imposée par l'absorption multiphonon du matériau. Dans le cas des verres de tellurites, elle dépend des oxydes associés à TeO_2 , comme décrit dans le chapitre II.

Pour ce qui est de la compatibilité thermique, on se base sur les températures de transition vitreuse des verres. En pratique on observe que pour des écarts de T_g entre le cœur et la gaine supérieurs à 15°C , l'étirage des préformes bi-matériaux est très délicat. Cependant, la connaissance de la T_g seule n'est pas suffisante. Certains verres voient leur viscosité varier différemment, notamment pour des températures proches de la T_g (verres plus ou moins courts). Le comportement en termes de viscosité du matériau a des conséquences sur le fibrage. Pour des verres à T_g égales, l'étirage peut avoir lieu à des températures différentes. Pour évaluer cette différence de comportement nous avons choisi de faire des mesures sur un dilatomètre. Outre la détermination du coefficient d'expansion thermique, cette technique nous renseigne sur l'évolution de la viscosité du matériau près de la T_g et nous permet d'autre part de déterminer sa température de ramollissement T_S (la tige en alumine en appui sur l'échantillon pénètre dans le verre). Nous avons de plus comparé les températures de fibrage de chacun des verres retenus. D'autre part, le coefficient d'expansion thermique (CET) joue un rôle dans la fabrication des préformes double-indices. Si le CET du cœur est trop différent de celui de la gaine, il n'est pas possible de former un barreau. Les contraintes mécaniques engendrées au court du refroidissement de la préforme bi-matériaux entraînent une fissuration, voire un éclatement de la préforme. Selon la littérature [19, 20], pour une meilleure tenue mécanique de la fibre, il est préférable que le coefficient de dilatation du verre de cœur soit supérieur à celui de la gaine pour qu'elle soit en compression.

3.2.2. Compositions de verre retenues

Etant donné la grande variété de compositions possibles pour les verres d'oxyde de tellure, il est compliqué d'étudier tous les systèmes vitreux existants à base de TeO_2 . Nos choix se sont portés vers des matériaux simples, c'est à dire pour lesquels un à trois oxydes sont alliés à

TeO₂ (systèmes binaires, ternaires et quaternaires). Un nombre d'éléments restreint signifie moins de sources d'impuretés. On a récapitulé dans le Tableau V.2 les couples de compositions retenus pour le built-in casting. Les différents verres ont été regroupés selon leur compatibilité thermique. Un matériau à fort indice de réfraction alors désigné comme cœur (ligne en gras et surlignée en gris) est associé à des compositions potentielles de gaine. Dans ce tableau, sont donc répertoriés 14 couples possibles pour le built-in casting. Le saut d'indice à 633 nm est surligné en couleur selon sa valeur (bleu = faible, vert = moyen et rouge = fort).

Tableau V.2 : Récapitulatif des couples de compositions de verre sélectionnées pour le built-in casting.

Composition	Transmission bulk (μm)	Tg (°C)	ΔTg (°C)	Coeff. exp. therm. (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	n (633 nm)	Δn (633 nm)	Ref
92 TeO₂ - 8 Nb₂O₅	0.45 - 5	358	-	11.1	2.191	-	[21]
80 TeO ₂ - 20 WO ₃	0.45 - 5	360	2	11.0	2.177	0.014	[22]
73 TeO ₂ - 24.5WO ₃ - 2.5 Nb ₂ O ₅	0.45 - 5	370	12	8.15	2.110	0.081	-
60 TeO ₂ - 20 Ba ₂ O - 20 ZnO	0.35 - 6	355	3	14.9	1.944	0.247	[23]
55 GeO ₂ - 30 PbO - 15 Na ₂ O	0.35 - 5	355	3	10.7	1.857	0.334	[24]
80 TeO₂ - 20 WO₃	0.45 - 5	360	-	11.0	2.177	-	[22]
73 TeO ₂ - 24.5WO ₃ - 2.5 Nb ₂ O ₅	0.45 - 5	370	10	8.15	2.110	0.067	-
60 TeO ₂ - 20 Ba ₂ O - 20 ZnO	0.35 - 6	355	5	14.9	1.944	0.233	[23]
55 GeO ₂ - 30 PbO - 15 Na ₂ O	0.35 - 5	355	5	10.7	1.857	0.32	[24]
73 TeO₂ - 24.5WO₃ - 2.5 Nb₂O₅	0.45 - 5	370	-	8.15	2.110	-	-
60 TeO ₂ - 20 Ba ₂ O - 20 ZnO	0.35 - 6	355	15	14.9	1.944	0.166	[23]
55 GeO ₂ - 30 PbO - 15 Na ₂ O	0.35 - 5	355	15	10.7	1.857	0.253	[24]
76.5 TeO₂ - 20.5 ZnO - 3 PbO	0.40 - 6	311	-	12.3	2.106	-	-
75 TeO ₂ - 20 ZnO - 5 Na ₂ O	0.40 - 6	308	3	13.7	2.051	0.055	-
65 TeO ₂ - 7 Na ₂ O - 15 Ba ₂ O - 13 ZnO	0.35 - 6	309	2	-	1.95	0.156	[23]
80 TeO₂ - 10 ZnO - 10 Na₂O	0.40 - 6	285	-	16.7	2.055	-	-
60 TeO ₂ - 20 Na ₂ O - 15 GeO ₂ - 5 ZnO	0.35 - 6	272	13	13.0	1.905	0.15	[25]
75 TeO₂ - 20 ZnO - 5 Na₂O	0.40 - 6	308	-	13.7	2.051	-	-
65 TeO ₂ - 7 Na ₂ O - 15 Ba ₂ O - 13 ZnO	0.35 - 6	309	1	-	1.95	0.101	[23]
60 TeO₂ - 20 Ba₂O - 20 ZnO	0.35 - 6	355	-	14.9	1.944	-	[23]
55 GeO ₂ - 30 PbO - 15 Na ₂ O	0.35 - 5	355	0	10.7	1.857	0.087	[24]

Dans un premier temps, nous nous sommes orientés vers des verres pour lesquels nous avons déjà de bonnes connaissances en termes de synthèse et fibrage, mais aussi de purification : les systèmes TZN, TZPb et TWNb. Savelli [26] a notamment déterminé, au cours de ses travaux de thèse, le domaine de vitrification des matériaux TZR et TWR (où $R = \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ et Li_2O), ce qui représente déjà une importante base de données en termes de compositions. Nous avons par ailleurs puisé dans la littérature. Les germanates [24, 25], comparés aux tellurites, possèdent des indices plus faibles pour des propriétés thermiques semblables (stabilité et température de transition vitreuse). Cependant, leur fenêtre de transmission est légèrement moins étendue dans l'infrarouge ($5 \mu\text{m}$ environ sur bulk). TeO_2 et GeO_2 peuvent également être associés pour former des verres dits "germano-tellurites" [25]. D'autre part, les compositions à base de $\text{TeO}_2 - \text{Ba}_2\text{O} - \text{ZnO}$ (TBZ) [23] ont aussi suscité notre intérêt. Elles sont adaptées au fibrage (stabilité thermique) et possèdent une fenêtre de transmission comparable à celle des TZN (même plus étendue du côté visible). Elles présentent en général des indices significativement plus faibles selon la composition, et des T_g en moyenne supérieures à celles des TZN (il est tout de même possible de trouver des compositions compatibles).

Nous avons cherché à former des paires cœur-gaine à partir des verres TWNb, TZN ou encore TZPb, matériaux pour lesquels nous avons déjà une bonne expérience (synthèse, fibrage, pertes optiques, etc.). Les couples concernés sont encadrés dans le Tableau V.2. C'est sur ces compositions que nous avons fait les premiers essais de built-in casting. Nous avons d'abord synthétisé, sans précaution particulière (de manière classique, à l'air libre), des petites masses de verre pour établir les caractéristiques de base de chaque couple de compositions. Il s'agit de déterminer les propriétés thermiques (T_g , T_x et coefficient d'expansion thermique) ainsi que la fenêtre de transmission sur bulk et l'indice de réfraction. Ensuite des préformes mono-matériau sont fabriquées puis étirées sous forme de fibre, de façon à déterminer si le verre est fibrable. Les atténuations spectrales sont mesurées sur ces fibres mono-indices. En fonction de ces résultats, la fabrication d'une préforme double indice par built-in casting est tentée sous air. En cas de succès, on recommence la procédure, mais cette fois en BAG. Dans la section suivante, nous présentons les essais de built-in casting pour six couples de verre.

3.2.3. Mesures d'indice de réfraction

En vue des calculs théoriques de dispersion de nos nouveaux guides d'ondes, nous avons entrepris de mesurer les indices des matériaux sélectionnés pour la fabrication de fibres tout-solide. Dans le cas des FOMs (en verre de TZN), nous utilisons pour les simulations numériques les paramètres de Sellmeier issus de la littérature [27]. Le dispositif expérimental décrit dans le chapitre III permet de déterminer l'indice des verres à 543, 633, 1064 et 1550 nm. On présente sur la Figure V.6 les mesures d'indice de réfraction que nous avons effectuées sur les différents matériaux étudiés dans ce chapitre. Les valeurs numériques obtenues sont regroupées dans le Tableau V.3. Le pompage de nos guides d'ondes se faisant dans le proche IR, on considèrera, pour les simulations de dispersion, la valeur du saut d'indice à la longueur d'onde la plus éloignée dans l'infrarouge (dans ce cas à $1.55 \mu\text{m}$). Cette étude nous a permis de construire une bonne base de données en termes d'indices de réfraction. L'idéal pour les modélisations serait de connaître l'indice de réfraction plus loin

dans l'IR. Cependant, nous ne disposons pas de source adaptée à la mesure pour les plus hautes longueurs d'ondes.

Tableau V.3 : Tableau récapitulatif des mesures d'indice sur les verres de tellurite étudiés dans ce chapitre.

Composition	Nom	n (543 nm)	n (633 nm)	n (1064 nm)	n (1550 nm)
92 TeO ₂ - 8 Nb ₂ O ₅	TNb	2.226	2.191	2.137	2.125
80 TeO ₂ - 20 WO ₃	TW	2.212	2.177	2.124	2.114
73 TeO ₂ - 24.5WO ₃ - 2.5 Nb ₂ O ₅	TWNb	-	2.110	-	-
76.5 TeO ₂ - 20.5 ZnO - 3 PbO	TZPb	2.137	2.106	2.061	2.053
80 TeO ₂ - 10 ZnO - 10 Na ₂ O	TZN 1	2.084	2.055	2.013	2.005
75 TeO ₂ - 20 ZnO - 5 Na ₂ O	TZN 2	2.079	2.051	2.010	2.002
75 TeO ₂ - 15 ZnO - 5 ZnF ₂ - 5 Na ₂ O	TZNF 2	2.071	2.043	2.003	1.996
80 TeO ₂ - 5 ZnO - 5 ZnF ₂ - 10 Na ₂ O	TZNF 1	-	2.037	-	-
65 TeO ₂ - 7 Na ₂ O - 15 Ba ₂ O - 13 ZnO	TNaBZ	-	1.950	-	-
60 TeO ₂ - 20 Ba ₂ O - 20 ZnO	TBZ	1.965	1.944	1.912	1.908
60 TeO ₂ - 20 Na ₂ O - 15 GeO ₂ - 5 ZnO	TNaGZ	1.926	1.905	1.872	1.867
55 GeO ₂ - 30 PbO - 15 Na ₂ O	GPN	1.879	1.857	1.826	1.822

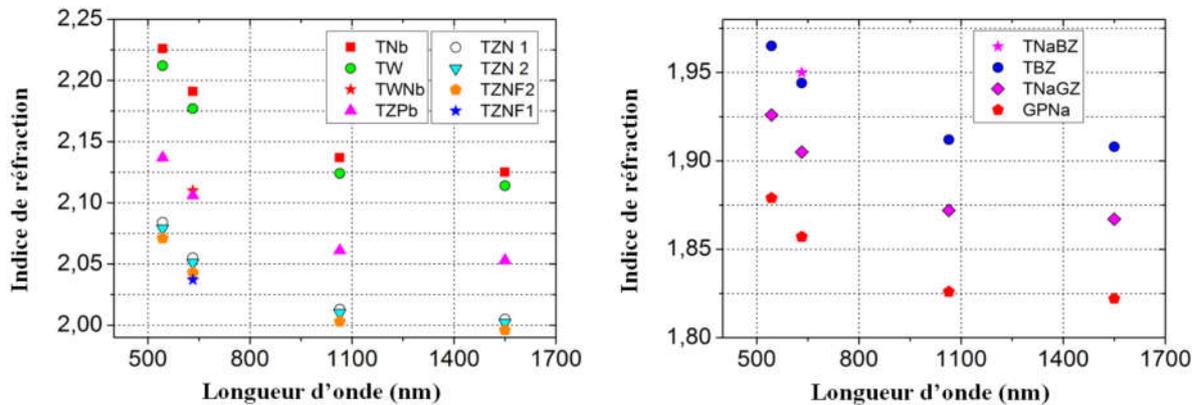


Figure V.6 : Récapitulatif des mesures d'indice effectuées sur les verres de tellurite étudiés dans ce chapitre.

3.3. Réalisation de fibres doubles-indices par BiC

3.3.1. Built-in casting des verres de tellurite

Dans un premier temps, nous considérons l'emploi du built-in casting en atmosphère libre, sans condition de purification particulière. Ainsi, on synthétise dans un même four et dans les conditions décrites dans le chapitre III (2h à 850°C) les matériaux de cœur et de gaine, dans deux creusets distincts. A la fin de la synthèse, on commence par verser le verre de gaine dans un moule de 16 mm de diamètre intérieur, préchauffé 50°C sous la T_g du matériau dont on réalise la trempe. Après un certain temps, le moule est renversé pour évacuer la partie centrale

du verre qui est toujours liquide. On forme ainsi le tube de gaine dans lequel est immédiatement versé le verre de cœur. Il est important que le moule soit rempli à ras bord de verre de gaine. Si ce n'est pas le cas, il est difficile de bien verser le cœur au centre du tube (haut du tube non visible). Aussi, pour ne pas choquer thermiquement la gaine, le creuset contenant le matériau de cœur est sorti du four de synthèse en même temps que celui contenant la gaine. Le verre refroidit légèrement et sa température est plus faible au moment de le verser dans le tube de gaine. Cela réduit les risques de rupture du tube qui peuvent se produire, comme on peut le voir sur la Figure V.7. Bien que le cœur de la préforme soit intact, la gaine est complètement fissurée.



Figure V.7 : Echec de fabrication de préforme double-indice par built-in casting à cause d'un verre de cœur trop chaud.

Une fois la préforme double-indices fabriquée, elle est recuite 10 degrés sous la plus faible T_g du couple cœur-gaine pendant 8h. Le timing de l'étape de fabrication du tube de gaine est crucial. Il détermine notamment le ratio cœur-gaine. Pour les verres de tellurite, le temps d'attente varie entre 10 et 60 secondes suivant la composition du matériau de gaine. Plus on attend, plus une grande quantité de verre de gaine se solidifie. Le tube fabriqué est plus étroit, et le cœur est alors de petite taille par rapport à la gaine. Si on attend trop longtemps, la gaine devient trop visqueuse et ne coule plus. Si on attend trop peu de temps, la gaine n'est pas assez épaisse pour assurer le guidage de la lumière lorsque l'on passe en configuration fibre à petit cœur. En pratique, il est possible de fabriquer des préformes dont le ratio cœur-gaine varie entre 0.5 et 0.75. Le principe du built-in casting est schématisé sur la Figure V.2. On appelle la gaine impliquée dans le BiC, "première gaine" ou "gaine 1" aussi notée "G1".

3.3.2. Couple GPN-TWNb

C'est sur le couple GPN-TWNb que nous avons fait les premiers essais. Les propriétés thermiques et optiques de ces verres sont rappelées dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 : Propriétés principales des verres GPN et TWNb.

Composition	Transmission bulk (μm)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	Coeff. exp. therm. ($\times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	n (633 nm)	Δn	Ref
73 TeO_2 - 24.5 WO_3 - 2.5 Nb_2O_5	0.45 - 5	370	-	8.15	2.110	-	-
55 GeO_2 - 30 PbO - 15 Na_2O	0.35 - 5	355	15	10.7	1.857	0.253	[24]

L'association de ces matériaux permet d'envisager la réalisation de fibres à fort contraste d'indice (0.253 à 633 nm). L'étude individuelle de ces matériaux montre qu'ils sont adaptés au fibrage. Les spectres d'atténuation des verres GPN et TWNb mesurés sur fibres mono-indices sont donnés Figure V.8. Le niveau des pertes optiques est acceptable pour les deux matériaux. TWNb ayant fait l'objet d'une étude plus poussée en amont (Chapitre III), on donne son spectre d'atténuation pour un verre fabriqué en BAG.

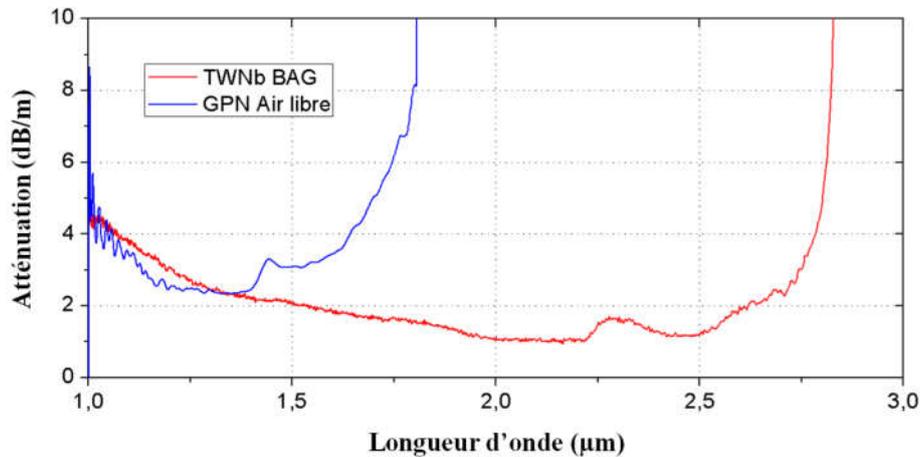


Figure V.8 : Spectres d'atténuation des verres GPN (synthétisé à l'air libre) et TWNb (synthétisé en BAG) mesurés sur fibres mono-indices.

Le couple GPN-TWNb est celui pour lequel nous avons essayé le plus d'échecs car c'est le premier que nous avons étudié. Il nous a notamment permis de mettre en place la procédure de built-in casting. Les préformes double-indices en GPN-TWNb sont fabriquées comme expliqué dans la partie V.3.3.1. Le verre GPN doit être synthétisé à plus haute température que les tellurites car il contient beaucoup d'oxyde de germanium dont la fusion se produit à 1115°C. Trois fours sont donc nécessaires dans ce cas (un pour le GPN, un pour le TWNb et un pour le moule). On réalise donc la synthèse du germanate à 1200 °C pendant 1 h. Avant de faire la trempe, le matériau GPN est placé dans le four de synthèse du TWNb à 850°C pendant 30 minutes afin d'éviter d'avoir un écart important de température entre les deux verres au moment de la coulée. Le temps d'attente entre le moment où l'on coule la gaine et le moment où l'on retourne le moule est compris entre 10 et 30 secondes. Après avoir versé le cœur, la préforme est recuite pendant 8h à 345°C. Les premiers essais de built-in casting avec les verres GPN et TWNb n'ont pas été couronnés de succès. Les barreaux obtenus sont complètement fissurés après recuit (Figure V.9).



Figure V.9 : Préforme en GPN-TWNb fabriquée par BiC et fissurée après recuit.

Dans un premier temps, nous avons attribué ce phénomène au moule utilisé pour la trempe. La dilatation du laiton combinée à celles des matériaux entraîne des contraintes mécaniques sous l'effet desquels la préforme casse. Nous avons alors décidé de réaliser le recuit du barreau toujours à la même température (345°C), mais hors du moule. Avec cette méthode, on obtient des préformes doubles-indices intactes après recuit, comme montré sur la Figure V.10. Cependant, dès qu'ils sont manipulés, ces barreaux se fissurent. Nous avons de nouveau attribué cet effet à l'existence de contraintes mécaniques entre le cœur et la gaine dues à une différence de dilatation des verres. On a donc décidé d'effectuer des mesures par dilatométrie sur les verres GPN et TWNb.



Figure V.10 : Photo d'une préforme de GPN-TWNb réalisée par BiC et recuite hors du moule utilisé pour la trempe.

Les courbes de dilatométrie des verres TWNb et GPN sont données sur la Figure V.11 (respectivement a et b). La technique de mesure employée est décrite au chapitre III. Les comportements des matériaux de cœur et de gaine, en termes de viscosité, sont différents. Le GPN est un verre beaucoup plus long que le TWNb. L'écart entre la T_g (changement de pente) et la T_s (changement de sens de variation de dL/L_0 en fonction de la température) est beaucoup plus important dans le cas du germanate (Figure V.11b). On observe par ailleurs le changement de pente dans la courbe de dilatométrie du GPN à partir de 330°C. Pour éviter ces effets de dilatation du verre (augmentation brute du CET à partir de 330°C), le recuit des préformes est effectué à 320°C au lieu de 345°C. Dans ces conditions, les barreaux doubles-indices en GPN-TWNb fabriqués par built-in casting sont entiers et manipulables. C'est cette observation qui nous a conduit à effectuer des mesures de dilatométrie pour chaque couple de verres envisagé pour le built-in casting.

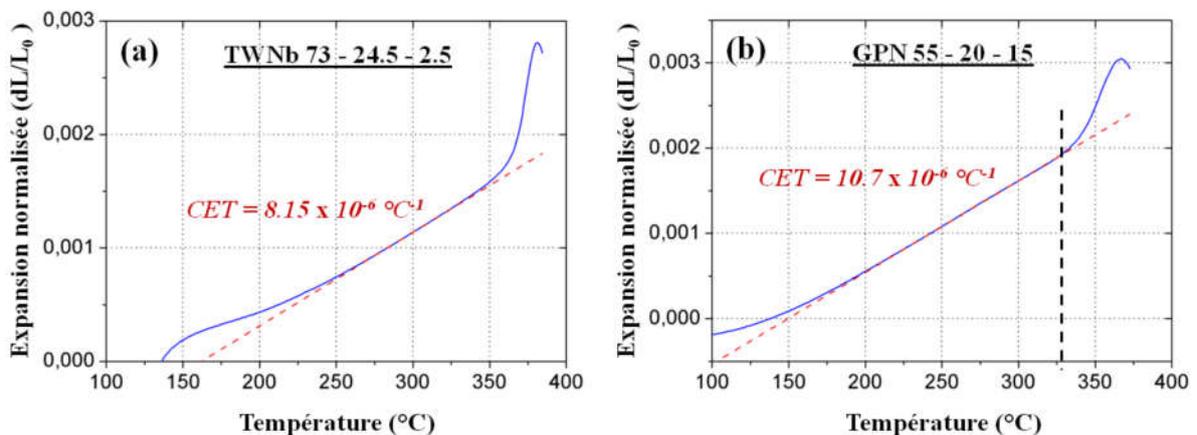


Figure V.11 : Courbes de dilatométrie des verres (a) TWNb 73 - 24.5 - 2.5 et (b) GPN 55 - 30 - 15.

On procède ensuite à l'étirage des préformes GPN-TWNb comme décrit au chapitre III, ce qui s'avère laborieux. D'abord le cône de fibrage, dont une photo est présentée sur la Figure V.12c, est complètement déformé, comparé à ce qu'on observe normalement (voir chapitre III Figure III.4a). Aussi, les fibres fabriquées montrent des défauts de forme (bourrelets) et ne guident pas la lumière, même sur de courtes longueurs. A titre d'illustration ces bourrelets sont aussi présents au dessus de la goutte (Figure V.12a encadré pointillé). Sur une vue plus rapprochée de cette goutte (donnée sur la Figure V.26b), il est possible de distinguer l'interface cœur-gaine. Elle présente de nombreux défauts par rapport à son état avant étirage (voir Figure V.10).



Figure V.12 : Photos (a) et (b) d'une goutte de fibrage et (c) du cône de fibrage d'une préforme double-indice en GPN-TWNb fabriquée par BiC, après étirage.

On suppose qu'il y a réaction entre les verres de cœur et de gaine lorsque la préforme est portée à température de fibrage. Elle entraîne alors la formation de composés intermédiaires aux deux compositions GPN et TWNb qui ont une forte tendance à la cristallisation. Des contraintes entre le cœur et la gaine ou des défauts d'interface peuvent aussi exister. Ces phénomènes sont extrêmement pénalisants pour le fibrage d'une part, et rédhibitoire pour la fibre d'autre part. Les défauts à l'interface cœur-gaine entraînent un fort phénomène de diffusion qui compromet le guidage de la lumière. Malgré plusieurs tentatives d'étirage des préformes GPN-TWNb, nous n'avons pas été en mesure de réaliser des fibres double-indices à partir de ce couple de matériaux. Nous l'avons donc écarté de notre sélection.

3.3.3. Couple GPN-TW

Nous avons ensuite étudié le couple GPN-TW dont les caractéristiques principales sont données dans le Tableau V.5.

Tableau V.5 : Propriétés principales des verres GPN et TW.

Composition	Transmission bulk (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	ΔTg ($^{\circ}\text{C}$)	Coeff. exp. therm. ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	n (633 nm)	Δn	Ref
80 TeO ₂ - 20 WO ₃	0.45 - 5	360	-	11.0	2.177	-	[22]
55 GeO ₂ - 30 PbO - 15 Na ₂ O	0.35 - 5	355	5	10.7	1.857	0.32	[24]

Bien que ce couple soit proche du précédent en termes de composition de verre, nous l'avons étudié pour deux raisons. D'abord, le contraste d'indice est important. Cela nous permet

d'envisager une gestion de la dispersion différente. Ensuite, le TW 80-10 est un matériau contenant naturellement moins d'impureté OH dans sa matrice. Les verres de tellurite contenant une importante quantité de tungstène sont en effet connus [28] pour être moins propices à la présence d'eau. Les spectres d'atténuation des verres GPN et TW mesurés sur fibres mono-indices sont donnés sur la Figure V.13. Bien que le fond continu des pertes optiques soit plus élevé dans le cas du TW, il transmet la lumière plus loin dans l'IR. Classiquement, les verres de tellurite fabriqués à l'air libre transmettent jusqu'à 1.9 μm à cause du pic d'absorption de H_2O situé à 1.9 μm . Dans le cas du binaire tellure-tungstène, la fenêtre de transmission s'étend jusqu'à 2.2 μm et est limitée par la large bande d'absorption liée à l'eau à 2.63 μm environ (voir Tableau II.3 au chapitre II). L'intérêt de ce verre naturellement plus « sec » est donc que sa purification est plus simple. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au matériau TW 80-20.

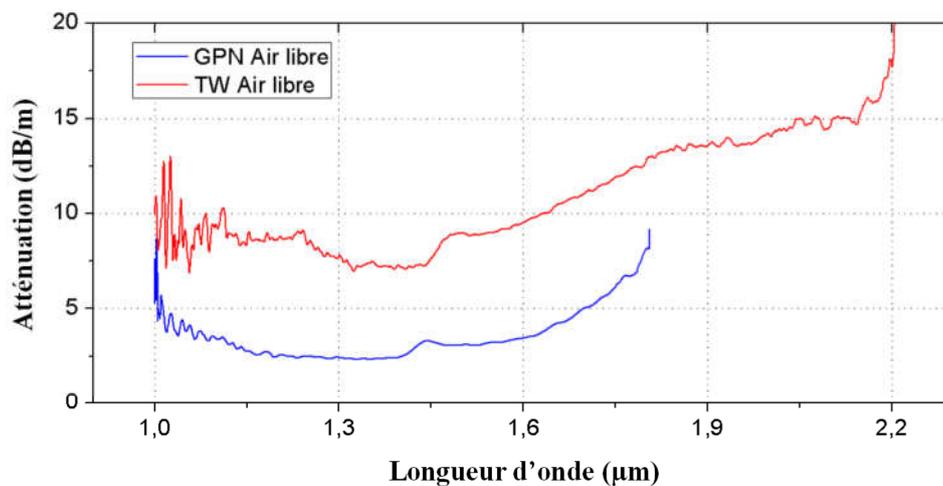


Figure V.13 : Spectres d'atténuation des verres GPN et TW (synthétisés à l'air libre) mesurés sur fibres mono-indice.

Les barreaux doubles-indices GPN-TW sont fabriqués par built-in casting comme expliqué précédemment. Le timing entre la trempe du premier verre et la coulée de l'excédent de gaine reste compris entre 10 et 30 secondes. En faisant le recuit à $T_g - 35^\circ\text{C}$ (soit environ 320°C en considérant la T_g la plus faible) hors du moule comme dans le cas du couple GPN-TWNB, on obtient des préformes intactes et manipulables, comme présentées sur la Figure V.14. En revanche, comme pour le couple précédent, le fibrage se passe mal. La fibre présente de nouveau des bourrelets et ne guide pas la lumière.



Figure V.14 : Photo d'une préforme de GPN-TW réalisée par BiC.

Des investigations supplémentaires ont donc été menées. Nous avons étudié en microscopie électronique à balayage (MEB), une baguette en verre étirée à partir d'une préforme double-indices GPN-TW. Un cliché de la section transverse de la canne bi-matériaux est présenté sur la Figure V.15a. Des défauts à l'interface cœur-gaine peuvent être observés (Figure V.15b). On cartographie alors par EDX la répartition du plomb, tellure et germanium sur la section de l'échantillon. Il n'y a aucun signe d'inter-diffusion particulière mis en évidence par cette mesure. Il semble que les défauts observés soient des inclusions du matériau de gaine dans celui de cœur. Comme pour les fibres GPN-TWNb, la présence de tels défauts entraîne une forte diffusion générant des pertes rédhibitoires pour la propagation de la lumière. Après plusieurs tentatives infructueuses, nous avons écarté ce couple de notre sélection.

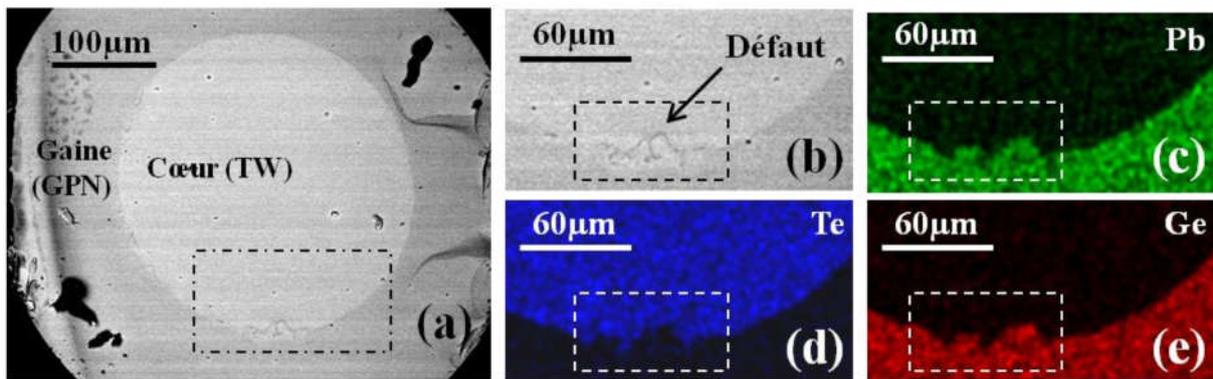


Figure V.15 : (a) Photo MEB de la section transverse d'une baguette double-indice en GPN-TW et (b) zoom sur l'interface coeur-gaine. Mesure par EDX de la répartition spatiale dans la baguette du plomb(c), tellure (d) et germanium(e).

3.3.4. Couple GPN-TBZ

Les caractéristiques de chacune de ces compositions sont données dans le Tableau V.6. Dans ce cas, l'écart d'indice de réfraction est plus faible (0.087 à 633 nm). On présente par ailleurs les spectres d'atténuation mesurés sur fibres mono-indice de ces deux matériaux sur la Figure V.16a. Comme évoqué précédemment, les verres de composition TeO_2 - Ba_2O - ZnO transmettent la lumière plus loin aux courtes longueurs d'ondes. Contrairement aux autres matériaux dont la limite de transmission sur fibre est située autour de 1 μm , le TBZ possède à cette longueur d'onde des pertes optiques encore faibles (1 dB/m).

Tableau V.6 : Propriétés principales des verres GPN et TBZ.

Composition	Transmission bulk (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	ΔTg ($^{\circ}\text{C}$)	Coeff. exp. therm. ($\times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	n (633 nm)	Δn	Ref
60 TeO_2 - 20 Ba_2O - 20 ZnO	0.35 - 6	355	-	14.9	1.944	-	[23]
55 GeO_2 - 30 PbO - 15 Na_2O	0.35 - 5	355	0	10.7	1.822	0.087	[24]

La synthèse des verres se déroule comme décrit dans les deux cas précédents. Le GPN est porté à 1200 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1h puis, 30 minutes avant la coulée, on le place dans le même four

que le TBZ (à 850°C). On procède au built-in casting de la même manière que pour les couples GPN-TWNb et GPN-TW. Le temps d'attente entre la coulée de la gaine et la retournée du moule est toujours compris entre 10 et 30 secondes. Après la trempe, les barreaux double-indices sont recuits 35°C en dessous de la température de transition vitreuse des verres (soit environ 320°C). Les préformes fabriquées sont en bon état et peuvent être manipulées (voir Figure V.17). Le barreau double-indices est transparent dans le visible car les GPN et TBZ sont moins colorés que les autres compositions de tellurite (TW, TWNb, etc.).

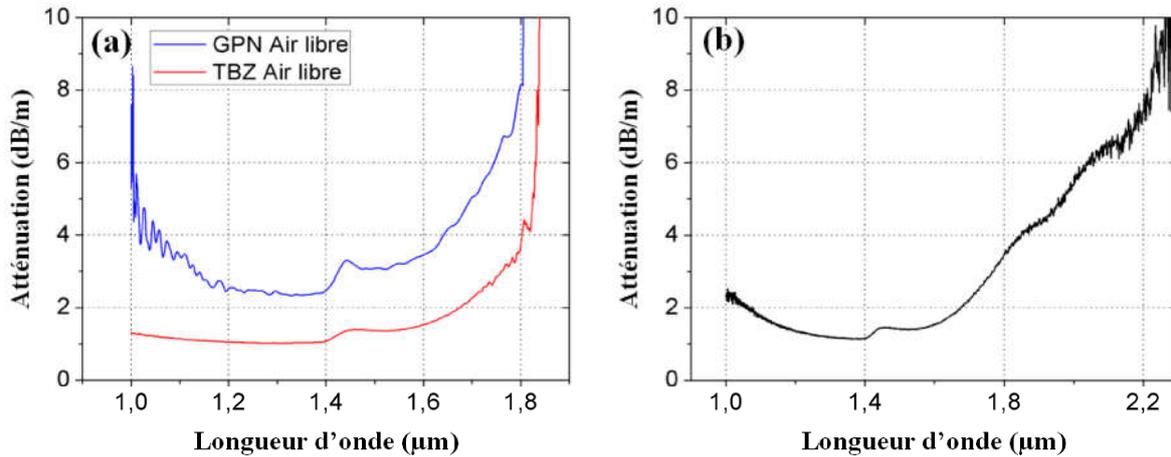


Figure V.16 : Spectres d'atténuation mesurés (a) sur fibre mono-indice des verres GPN et TBZ (synthétisés à l'air libre) et (b) sur fibre double-indices en GPN-TBZ.

L'étirage des barreaux bi-matériaux sous forme de fibre se fait sans aucun problème. Les fibres ne montrent pas de défaut particulier, contrairement aux cas des couples GPN-TWNb et GPN-TW. Le spectre d'atténuation mesuré par cutback sur le guide d'onde double-indice à gros cœur en GPN-TBZ est donné sur la Figure V.16b. On retrouve les propriétés de transmission classiques des fibres en verres de tellurite fabriqués à l'air libre (transmission entre 1 et 2 µm environ). Ce couple de compositions semble donc bien adapté à la fabrication de fibres doubles-indices par la méthode de built-in casting. Le développement, à partir de ces matériaux, de fibres tout-solide à petit cœur pour la SCG est envisageable.



Figure V.17 : Photo d'une préforme de GPN-TBZ réalisée par BiC.

Nous cherchons à adapter la synthèse des verres GPN et TBZ à la BAG pour étendre leur fenêtre de transmission sur fibre, et potentiellement la SCG, plus loin dans l'IR. La synthèse du germanate se faisant à 1200°C, il est difficile de l'adapter à la BAG car le dispositif

expérimental (décrit dans le chapitre III) ne permet pas de travailler à des températures supérieures à 950°C (montage en silice). Nous explorons actuellement plusieurs pistes. Par exemple, après synthèse à 1200°C à l'air libre, on peut envisager de refondre le GPN à plus faible température en BAG pour le purifier.

3.3.5. Couple TBZ-TW

Les caractéristiques principales de ces deux matériaux sont rappelées dans le Tableau V.7.

Tableau V.7 : Propriétés principales des verres TBZ et TW.

Composition	Transmission bulk (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	ΔTg ($^{\circ}\text{C}$)	Coeff. exp. therm. ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	n (633 nm)	Δn	Ref
80 TeO ₂ - 20 WO ₃	0.45 - 5	360	-	11.0	2.177	-	[22]
60 TeO ₂ - 20 Ba ₂ O - 20 ZnO	0.35 - 6	355	5	14.9	1.944	0.233	[23]

La synthèse des verres se déroule de manière identique pour les deux matériaux (850°C pendant 1h) et peut donc se faire dans un même four. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas été en mesure de fabriquer des préformes double-indices en associant TW et TBZ. Comme on peut le constater sur la Figure V.18, les barreaux de verre sont complètement éclatés.

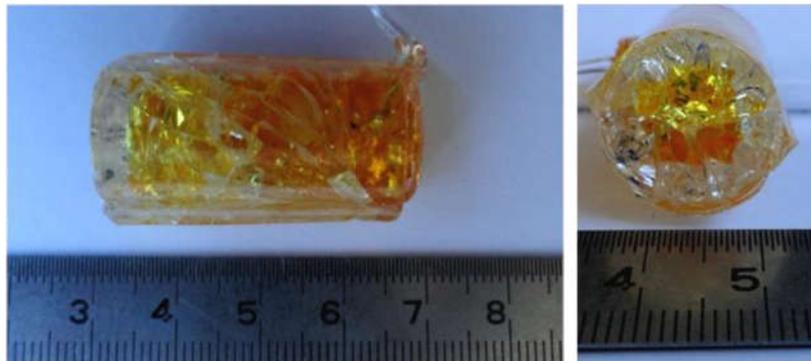


Figure V.18 : Préforme en TBZ-TW fabriquée par BiC et complètement fissurée après recuit.

Les courbes de dilatométrie de chacun des matériaux sont présentées sur la Figure V.19a et b. Un important changement de pente à partir de 300°C pour le verre TW 80-20 se produit. Comme dans le cas du couple TWNb-GPN, on décide de baisser la température de recuit des préformes doubles-indices en TBZ-TW en dessous de 300°C de manière à s'affranchir de cette anomalie sur la courbe de dilatométrie. La tentative est sans succès. Contrairement au cas du couple GPN-TWNb, où la tenue mécanique des préformes était liée au recuit, ici, elle dépend de la trempe. On suppose que les vitesses de refroidissement des deux matériaux sont trop différentes et leur mise en contact provoque un choc thermique. L'association de ces

verres n'est pas possible d'un point de vue mécanique. On écarte donc ce couple de compositions de verre de notre sélection.

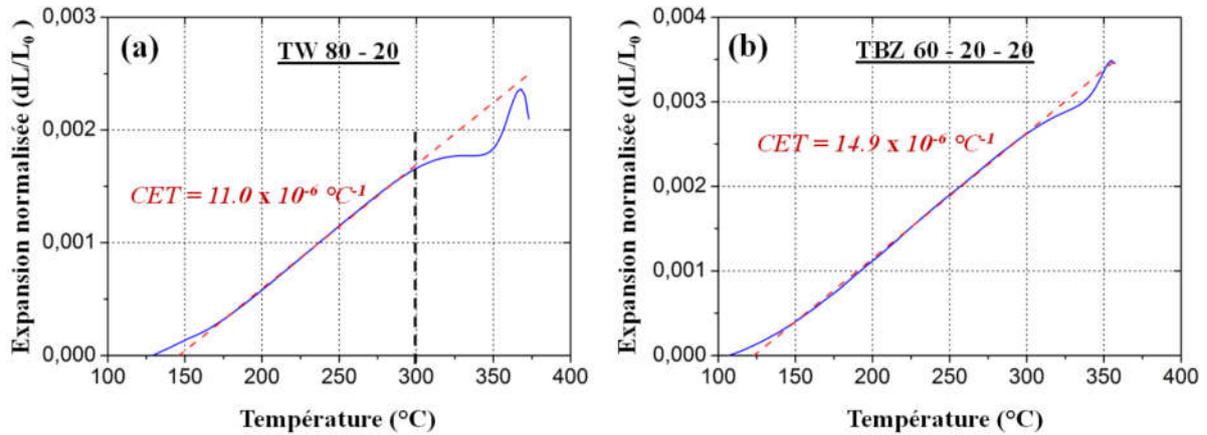


Figure V.19 : Courbes de dilatométrie des verres (a) TW 80 - 20 et (b) TBZ 55 - 20 - 20.

3.3.6. Couple TZN-TZPb

On considère maintenant le couple TZN-TZPb. Les caractéristiques principales de chacun des matériaux sont données dans le Tableau V.8.

Tableau V.8 : Propriétés principales des verres TZN et TZPb.

Composition	Transmission bulk (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	Coeff. exp. therm. ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	n (633 nm)	Δn	Ref
76.5 TeO ₂ - 20.5 ZnO - 3 PbO	0.40 - 6	311	-	12.3	2.106	-	-
75 TeO ₂ - 20 ZnO - 5 Na ₂ O	0.40 - 6	308	3	13.7	2.051	0.055	-

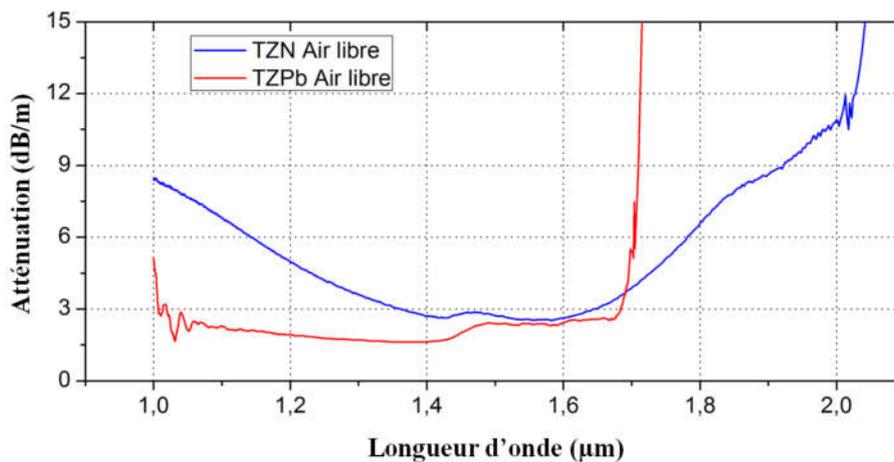


Figure V.20 : Spectres d'atténuation des verres TZN et TZPb (synthétisés à l'air libre) mesurés sur fibres mono-indice.

On donne d'autre part sur la Figure V.20 les spectres d'atténuations mesurés sur fibres mono-indices de chacun des verres fabriqués à l'air libre. La synthèse de ces matériaux se fait de manière comparable, à 850°C pendant 1h. Le temps d'attente entre la trempe de la gaine et la

coulée de l'excédent de verre est compris entre 40 et 60 secondes. Les préformes présentées sur la Figure V.21 sont robustes mécaniquement et peuvent être manipulées. L'étirage des barreaux en TZN-TZPb se fait sans problème et la fabrication de fibres et baguettes doubles-indices est aisée. Les compositions de verres impliquées dans ce couple sont très semblables, ce qui facilite les différentes étapes de mise en forme. Les T_g des matériaux sont en effet très proches (3°C d'écart). Cependant, cette similitude dans la composition n'autorise qu'un faible saut d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine (0.055 à 633 nm dans ce cas).



Figure V.21 : Photo d'une préforme de TZN-TZPb réalisée par BiC.

Ce couple de compositions peut être envisagé pour la fabrication de fibres à petit cœur adaptée à la SCG. D'autre part, nous cherchons actuellement à purifier les verres de TZPb. Comme nous avons déjà une bonne expérience de la purification des verres de TZN, cette paire possède un fort potentiel pour la réalisation de fibres doubles-indices transmettant dans l'IR jusqu'à 4 μm . Cependant, comme présenté dans le chapitre III, la purification des verres TZPb (par ajout de PbF_2) n'est pas encore maîtrisée et les fibres fabriquées à partir de ces matériaux souffrent d'un important phénomène de diffusion.

3.3.7. Couple TNaGZ-TZN

Le dernier couple que nous avons étudié est le TNaGZ-TZN. Les principales caractéristiques des verres impliqués sont données dans le Tableau V.9. C'est le couple pour lequel nous avons le plus progressé.

Tableau V.9 : Propriétés principales des verres TNaGZ et TZN.

Composition	Transmission bulk (μm)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	Coeff. exp. therm. ($\times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	n (633 nm)	Δn	Ref
80 TeO_2 - 10 ZnO - 10 Na_2O	0.40 - 6	285	-	16.7	2.055	-	-
60 TeO_2 - 20 Na_2O - 15 GeO_2 - 5 ZnO	0.35 - 6	272	13	13.0	1.905	0.15	[25]

Comme nous le décrivons plus loin, nous avons adapté la fabrication des préformes en TNaGZ-TZN à la BAG. Dans un premier temps, la synthèse a été réalisée à l'air libre. Les spectres d'atténuation de chacun des matériaux fabriqués sans conditions particulières sont donnés sur la Figure V.22. La température de synthèse des deux verres étant la même, le built-in casting nécessite seulement deux fours, un pour la préchauffe du moule et le recuit et un

pour la synthèse des deux verres. Le temps d'attente entre la coulée de la gaine et le vidage du moule est compris entre 40 et 60 secondes. La fabrication de préformes double-indices de bonne qualité en TNaGZ-TZN a été obtenue rapidement. On donne sur la Figure V.22b, le spectre d'atténuation d'une fibre à saut d'indice à gros cœur en TNaGZ-TZN. Comme habituellement sur fibre à base de verre non purifié, la transmission se fait entre 1 et 2 μm . Le niveau du fond continu des pertes optiques est relativement bas (1 dB/m) pour les tellurites, ce qui nous a encouragé à persévérer.

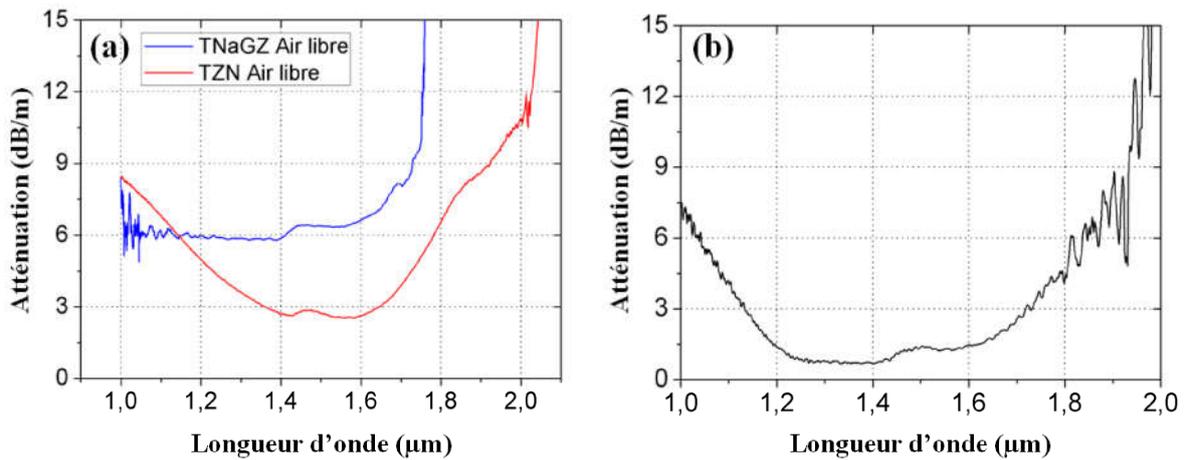


Figure V.22 : Spectres d'atténuation mesurés (a) sur fibre mono-indice des verres TNaGZ et TZN (synthétisés à l'air libre) et (b) sur fibre double-indices en TNaGZ-TZN.

Grâce au montage de synthèse de la boîte à gant (décrit dans le chapitre III) qui permet d'accueillir deux creusets, la fabrication de préformes doubles-indices à l'abri de l'humidité est possible. La purification par ajout de ZnF_2 du TZN est maîtrisée, mais pas celle du TNaGZ. Dans un premier temps nous avons donc fabriqué des préformes à saut d'indice en BAG à partir des matériaux de composition $60 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ Na}_2\text{O} - 15 \text{ GeO}_2 - 5 \text{ ZnO}$ (TNaGZ) et $80 \text{ TeO}_2 - 5 \text{ ZnO} - 5 \text{ ZnF}_2 - 10 \text{ Na}_2\text{O}$ (TZNF). Les propriétés principales de ces matériaux sont récapitulées dans le Tableau V.10.

Tableau V.10 : Propriétés principales des verres TNaGZ et TZNF.

Composition	Transmission bulk (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	ΔTg ($^{\circ}\text{C}$)	Coeff. exp. therm. ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	n (633 nm)	Δn	Ref
$80 \text{ TeO}_2 - 5 \text{ ZnO} - 5 \text{ ZnF}_2 - 10 \text{ Na}_2\text{O}$	0.40 - 6	280	-	-	2.037	-	-
$60 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ Na}_2\text{O} - 15 \text{ GeO}_2 - 5 \text{ ZnO}$	0.35 - 6	272	8	13.0	1.905	0.132	[25]

La fabrication des préformes en BAG s'est faite sans problème. Les barreaux, dont on peut voir une photo sur la Figure V.23 sont étirés sous forme de fibres dont le spectre d'atténuation est donné sur la Figure V.24b. Pour comparaison, on donne ceux de fibres mono-indices en

verre TZNF et TNaGZ fabriqués en BAG sur la Figure V.24a. Bien que la gaine TNaGZ ne transmette que jusqu'à 2.8 μm , la fibre double-indice guide la lumière jusqu'à 4 μm comme le cœur TZNF. Le fond continu de pertes optiques est de plus assez bas (1 dB/m), et la bande d'absorption liée aux groupements OH entre 3 et 4 μm n'est pas visible.

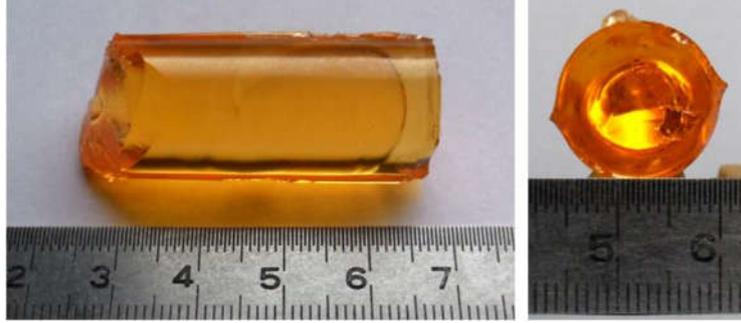


Figure V.23 : Photo d'une préforme de TNaGZ-TZNF réalisée par BiC en boîte à gants.

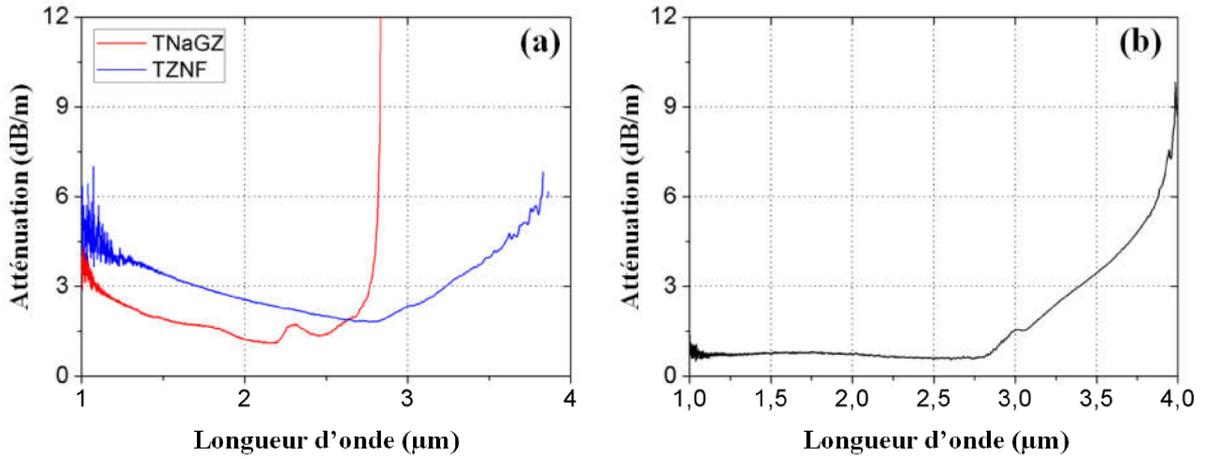


Figure V.24 : Spectres d'atténuation mesurés (a) sur fibre mono-indice des verres TNaGZ et TZNF (synthésisés en BAG) et (b) sur fibre double-indices en TNaGZ-TZNF.

Les fibres fabriquées possèdent de très gros cœurs (environ 80 μm de diamètre) et sont fortement multi-modes. Les absorptions du matériau de gaine ne sont que très peu ressenties par la lumière au cours de sa propagation, car la profondeur de pénétration du champ évanescent dans la gaine est limitée. En effet dans les fibres à saut d'indice, selon la littérature [29, 30], la fraction de puissance r_{clad} se trouvant hors du cœur peut s'exprimer comme suit :

$$r_{clad} = \frac{4\sqrt{2}}{3V} \quad V.1.$$

Où V est la fréquence normalisée (chapitre I section I.2.1.3) et selon la relation V.2.

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad V.2.$$

Avec a le rayon du cœur, λ la longueur d'onde, n_c et n_g les indices respectivement du cœur et de la gaine. La fraction de puissance se trouvant dans la gaine est inversement proportionnelle

au paramètre V . r_{clad} diminue lorsque la taille du cœur et le saut d'indice augmentent. L'évolution de la fraction de puissance se trouvant dans la gaine par rapport à la taille du cœur est donnée sur la Figure V.25. Le calcul est fait pour $\lambda = 633 \text{ nm}$, $n_c = 2.037$ et $n_g = 1.905$ (indices des verres TZNF et TNaGZ mesurés à 633 nm).

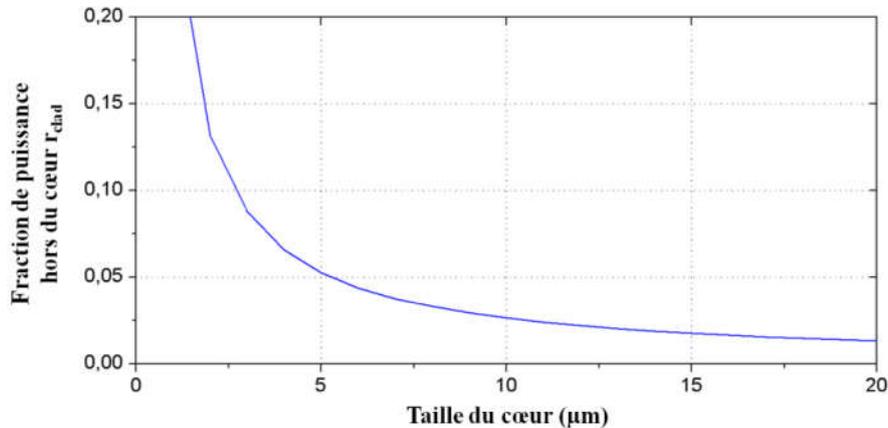


Figure V.25 : Fraction de puissance hors du cœur d'une fibre à saut d'indice ($n_c = 2.037$ et $n_g = 1.905$)

On constate bien qu'une plus grande fraction d'énergie se retrouve dans la gaine lorsque la taille du cœur diminue. C'est d'ailleurs ce qu'observe Khijwania [31] concernant les capteurs fonctionnant par absorption du champ évanescent. Pour ces systèmes de détection, une espèce chimique est mise en contact avec le cœur d'une fibre et perturbe par absorption la propagation d'un signal sonde lumineux. Khijwania montre que la sensibilité de ces capteurs est inversement proportionnelle à la taille du cœur de la fibre. Plus les dimensions du guide sont faibles, plus il y a de signal disponible hors du cœur pour sonder le milieu testé. Dans le cas de nos fibres à gros cœur ($80 \mu\text{m}$) en tellurite, les absorptions de la gaine ont donc un impact moins important et sont négligeables. C'est principalement l'atténuation du matériau de cœur qui rentre en compte dans ce cas. Le verre TZNF est celui pour lequel on a obtenu les meilleurs résultats en termes d'absorptions OH, comme présenté dans le chapitre III. La qualité du matériau est conservée lorsqu'il est utilisé pour la fabrication de fibres double-indices. En revanche, pour des dimensions de guide d'onde plus faibles, typiquement celle des fibres à petit cœur utilisées pour la SCG, les pertes optiques de la gaine jouent un rôle plus important [31].

Ce résultat est très encourageant et permet d'envisager la SCG étendue dans l'IR dans des guides d'ondes tout-solide en tellurite. Pour le couple de compositions TNaGZ-TZNF, nous avons montré qu'il était possible de transmettre la lumière jusqu'à $4 \mu\text{m}$, limite de transmission sur fibre des verres à base de TeO_2 . Les guides d'ondes à saut d'indice présentent de plus de bonnes pertes optiques entre 1 et $4 \mu\text{m}$ (1 dB/m). Ce résultat est remarquable car aucune autre mesure sur fibre prouvant l'élimination des groupements OH dans les tellurites n'est présentée dans la littérature. NP Photonics, qui a notamment obtenu un SC jusqu'à $4.5 \mu\text{m}$ environ [32] dans des guides d'ondes en TeO_2 , présente seulement l'absorption du matériau massif. Le meilleur spectre d'atténuation sur fibre est donné par Feng [33] et présente une amplitude de la bande OH entre 3 et $4 \mu\text{m}$ de 10 dB/m. Les pertes optiques mesurées sur nos fibres en TNaGZ-TZNF sont donc très bonnes comparées à la littérature. Par

la suite, les résultats présentés dans cette partie sont exploités pour la fabrication de fibres à petit cœur adaptées à la génération d'élargissements spectraux dans l'IR. On présente en effet les premiers supercontinua obtenus dans nos fibres à profil plein en tellurite.

3.3.8. Bilan et perspectives.

Les résultats de la fabrication des préformes à saut d'indice en tellurite sont récapitulés dans le Tableau V.11. Plusieurs barreaux bi-matériaux ont pu être mis en forme avec succès à partir des couples de verres GPN-TBZ, TZN-TZPb, TZN-TNaGZ. Les fibres à saut d'indice étirées grâce à ces préformes transmettent la lumière entre 1 et 2 μm et présentent de plus de faibles pertes optiques (1 dB/m de fond continu). La méthode built-in casting a été adaptée à la boîte à gants pour le couple TNaGZ-TZNF, ce qui nous a permis de fabriquer une fibre à base de verre purifié dans laquelle les absorptions liées aux groupements OH sont quasiment éliminées. Concernant les verres de tellurite, aucun résultat comparable ne peut être trouvé dans la littérature, où la majorité des pertes matériaux sont par ailleurs mesurées sur bulk et non sur fibre. Ceci est fortement encourageant pour la génération de SC jusqu'à 4 μm dans les verres à base de TeO_2 .

Tableau V.11 : Bilan de la fabrication de fibres à saut d'indice par la méthode built-in casting.

Couple	Fabrication de la préforme	Etirage de la préforme	Transmission sur fibre	Minimum des pertes optiques	Δn (à 633 nm) de la fibre fabriquée
GPN-TWNb	Laborieuse	Echec	-	-	-
GPN-TW	Réussie	Echec	-	-	-
GPN-TBZ	Réussie	Réussi	1 - 2 μm	1 dB/m à 1.4 μm	0.087
TBZ-TW	Echec	-	-	-	-
TZN-TZPb	Réussie	Réussi	1 - 2 μm	Pas mesuré	0.055
TZN-TNaGZ	Réussie	Réussi	1 - 2 μm	1 dB/m (1.2-1.4 μm)	0.15
TZNF-TNaGZ	Réussie	Réussi	1 - 4 μm	1 dB/m (1 - 2.8 μm)	0.132

Etant donné la réussite de notre démarche, nous cherchons actuellement à adapter la synthèse des autres couples de verres en BAG. D'autre part, nous n'avons pour le moment pas réussi à fabriquer des fibres à fort contraste d'indice (supérieur à 0.2). Nous portons des efforts supplémentaires dans ce sens, de manière à étoffer le panel de profils opto-géométriques dont nous disposons.

Dans la partie suivante, nous présentons la fabrication des fibres à petit cœur adaptées à la génération d'élargissements spectraux. Les premiers SC obtenus sont présentés.

4. FIBRES A PETIT CŒUR - PREMIERS RESULTATS DE SCG

4.1. Fabrication des fibres à petit cœur.

Après leur fabrication par built-in casting, les barreaux doubles-indices sont étirés sous forme de baguettes dont le diamètre est compris entre 700 et 800 μm . On trouve sur la Figure V.26a la photo d'une canne bi-matériaux en tellurite (TZN-TZPb). Dans le même temps, un barreau mono-matériau est mis en forme par perçage pour la fabrication de la fibre à petit cœur par la technique rod-in-tube. Cette préforme de gaine utilisée pour le RiT, est appelée deuxième gaine ou gaine 2. Elle est percée en son centre d'un trou de 800 μm de diamètre et 30 mm de long. La baguette double-indice est insérée dans le tube ainsi formé et on étire le tout.

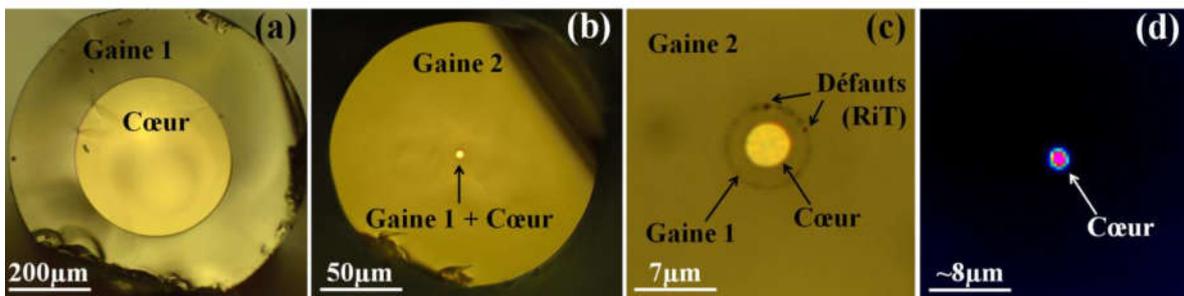


Figure V.26 : Photos en microscopie optique (a) d'une baguette bi-matériaux élaborée par built-in casting, (b) d'une fibre en verre TZN-TZPb fabriquée par BiC puis rod-in-tube et (c) son petit cœur. (d) cliché à la caméra IR du cœur d'une fibre fabriquée par combinaison des techniques BiC et RiT guidant la lumière à 1.55 μm

Les fibres obtenues (voir Figure V.26b) possèdent un petit cœur dont le diamètre peut varier entre 2 et 10,5 μm . On donne sur la Figure V.26c une photo faite au microscope optique du cœur d'une fibre fabriquée par combinaison des méthodes BiC et RiT. Deux interfaces sont visibles : la première interface cœur-gaine1 issue du built-in casting qui est très propre et la deuxième interface gaine1-gaine2 provenant du RiT et qui présente de nombreux défauts. Le guidage de la lumière par réflexion totale interne se fait par l'interface cœur-gaine1 qui est de suffisamment bonne qualité pour assurer de faibles pertes optiques dans le guide d'onde. L'épaisseur de la première gaine est suffisante pour que la gaine 2 ne joue pas de rôle d'un point vu optique, ce qui contribue aux faibles pertes (l'interface gaine1-gaine2 issue du RiT est de mauvaise qualité). Comme en témoigne l'image prise à la caméra infrarouge en sortie de fibre (Figure V.26d), il est possible de propager la lumière (ici à 1.55 μm) dans un guide d'onde à petit cœur en tellurite (verre TZN-TZPb) fabriqué par combinaison des techniques BiC et RiT. Un autre exemple de fibre à petit cœur élaborée par built-in casting et rod-in-tube est montré sur la Figure V.27. Les premières et deuxièmes gaines sont en verre de GPN et le cœur en TBZ (couple décrit en section V.3.3.4). On observe sur les photos prises en transmission en microscopie optique (Figure V.27b) que la gaine 1 présente des volutes. On attribue cela aux inhomogénéités du verre qui génèrent des fluctuations d'indice. Par ailleurs, comme cela est visible sur la Figure V.27c, le cœur n'est pas rigoureusement circulaire. Cela

peut conférer au guide d'onde des propriétés de biréfringence pouvant avoir un effet sur la génération d'élargissements spectraux. Bien que nous n'étudions pas les effets de polarisation, il est important de connaître leur existence lors des expériences SCG.

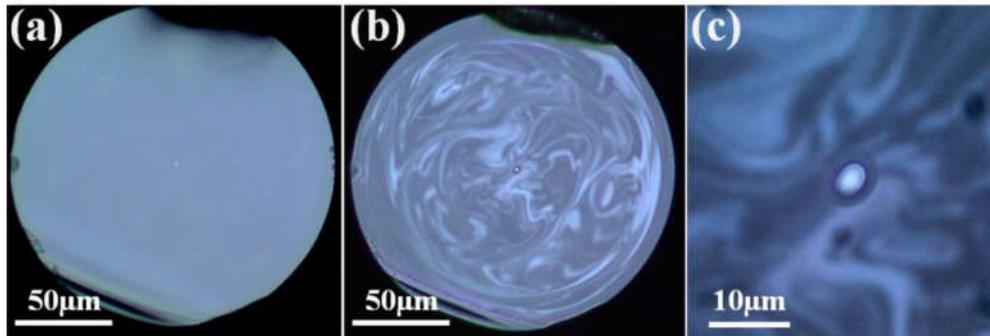


Figure V.27 : Photos au microscope optique d'une fibre double-indice en verre GPN-TBZ en (a) réflexion et (b, c) transmission.

Dans le cas présent on utilise, en deuxième gaine, le même matériau que la gaine 1 (pour des raisons de compatibilité thermique). La fibre est donc composée de deux verres. Cependant, l'emploi d'un autre matériau pour la gaine 2 est envisageable pour ainsi former des profils plus complexes dits en W. Ces structures combinant trois verres différents peuvent être intéressantes pour une nouvelle gestion de la dispersion [7, 8]. Pour le moment, la qualité de l'interface entre les première et seconde gaines issue de la méthode rod-in-tube n'est pas suffisante pour nous permettre de développer de tels profils de fibre. Il faut alors améliorer le RiT où bien trouver une autre technique.

4.2. Paramètres géométriques des fibres fabriquées par RiT et BiC

Les paramètres géométriques des fibres fabriquées par RiT et BiC sont déterminés par les contraintes expérimentales. Le built-in casting permet la fabrication de baguettes doubles-indices dont le ratio cœur-gaine est compris entre 0.5 et 0.75 (déterminé par l'expérience). Pour le rod-in-tube, on insère des cannes en verre de 800 μm dans un tube de 16mm de diamètre extérieur. Le ratio gaine1/gaine2 est donc de 0.05. Lors du fibrage des préformes, il est possible de fabriquer des fibres dont le diamètre est compris entre 80 et 280 μm environ. Dans ce cas, le diamètre externe de la première gaine varie entre 4 et 14 μm . En prenant en compte les valeurs extrêmes du ratio cœur-gaine1 imposées par le built-in casting, on peut alors fabriquer des fibres dont le diamètre de cœur est compris entre 2 et 10.5 μm . Les paramètres géométriques des fibres réalisables par combinaison des techniques RiT et BiC sont récapitulés sur la Figure V.28. Des diamètres de cœur plus importants ou plus faibles sont aisément accessibles en changeant la section du barreau utilisé en seconde gaine.

Les paramètres géométriques des fibres ont une influence importante sur les propriétés optiques du guide d'onde final, et notamment sur la dispersion chromatique. A ce sujet, nous avons donc cherché à déterminer numériquement les effets des différents paramètres des fibres à profil plein. Dans le cas de la SCG dans les FOMs, nous bénéficions d'une expérience plus importante à la fois en termes de modélisation et de pratique. Pour les fibres tout-solide,

nous en sommes à un stade moins avancé, et ne sommes pas encore en mesure de mener une analyse aussi fine que pour les guides d'ondes cœur suspendu. Nous avons tout de même cherché à modéliser la dispersion chromatique des fibres à profil plein en tellurite, comme nous le présentons plus loin.

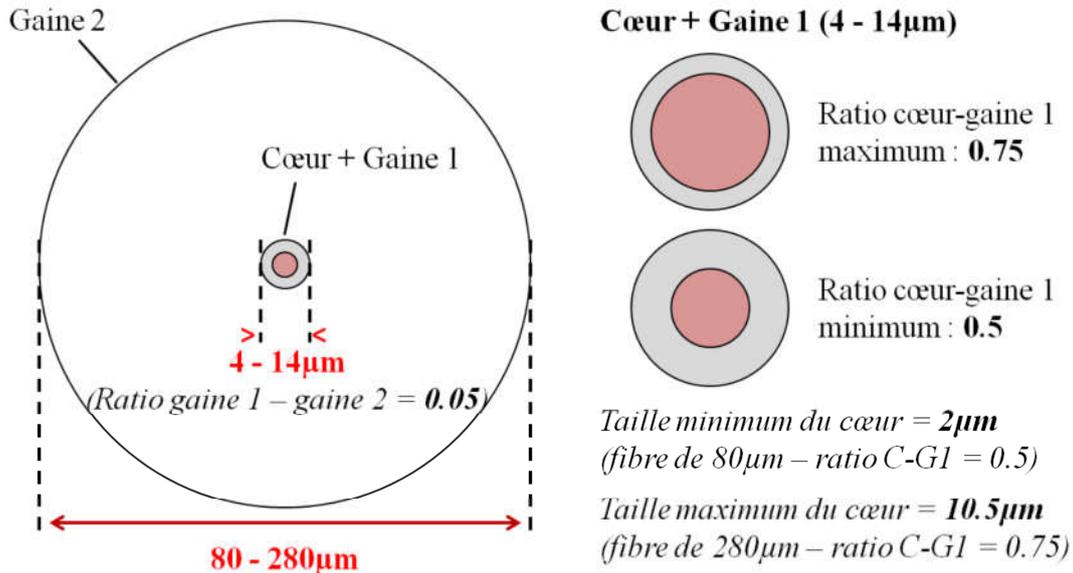


Figure V.28 : Paramètres géométriques des fibres à saut d'indice en tellurite fabriquées par combinaison des techniques rod-in-tube et built-in-casting.

4.3. Premiers résultats de SCG dans des fibres tout-solide en tellurite

Dans cette partie, nous présentons les premiers élargissements spectraux obtenus dans des fibres à profil plein en tellurite. Dans un premier temps, des guides d'ondes fabriqués à partir de verres synthétisés à l'air libre ont été testés.

D'autre part, les premiers calculs de dispersion chromatique sont présentés ici. Ils ont été effectués en collaboration avec le docteur Karol Tarnowski du groupe fibres optiques de l'institut de physique de l'université de technologie de Wrocław (Wrocław University of Technology WRUT) en Pologne. Les simulations s'appuient sur les principes classiques de modélisation des caractéristiques du mode fondamental des fibres à saut d'indice, déjà bien connus [34, 35]. Dans un premier temps, le but n'est pas de présenter une étude fine et poussée, mais plutôt d'appréhender et d'illustrer l'effet des paramètres opto-géométriques sur la dispersion chromatique, principalement la taille du cœur et la valeur du saut d'indice des guides d'ondes. Ainsi, la dispersion dans les profils réalisables expérimentalement, c'est à dire ceux décrits sur la Figure V.28, a été modélisée. Dans notre cas, on se restreint donc à des tailles de cœur comprises entre 2 et 10 μm , et des sauts d'indice allant de 0.05 à 0.3). Pour un meilleur accord entre théorie et expérience, on considère pour les calculs de dispersion, si c'est possible, la valeur du saut d'indice mesurée le plus loin possible dans l'IR.

4.3.1. Dispositif expérimental

Le montage expérimental dédié à la SCG dans les fibres à saut d'indice en tellurite est décrit sur la Figure V.29. C'est le même que celui utilisé pour les MOFs à cœur suspendu du chapitre précédent. La source de pompe n'est cependant pas le même, car les fibres testées dans cette section ne transmettent pas au-delà de 1.8 μm (verre non purifié). Dans le cas présent, nous utilisons un laser compact (Onefive GmbH, Origami 15-SP) fibré (silice dopée erbium). Il émet des impulsions de 75 fs à 1560 nm à une cadence de 80 MHz. Le signal est couplé dans l'échantillon au moyen d'une fibre micro-lentillée. La puissance moyenne après la fibre micro-lentillée est de 50 mW. Le signal en sortie d'échantillon est collecté grâce à une fibre multimode à base d' InF_3 et analysé au moyen d'un OSA entre 1200 et 2400 nm, et d'un FTIR compact entre 2 et 6 μm . L'échantillon et la fibre de collection sont montés sur des platines de déplacement.

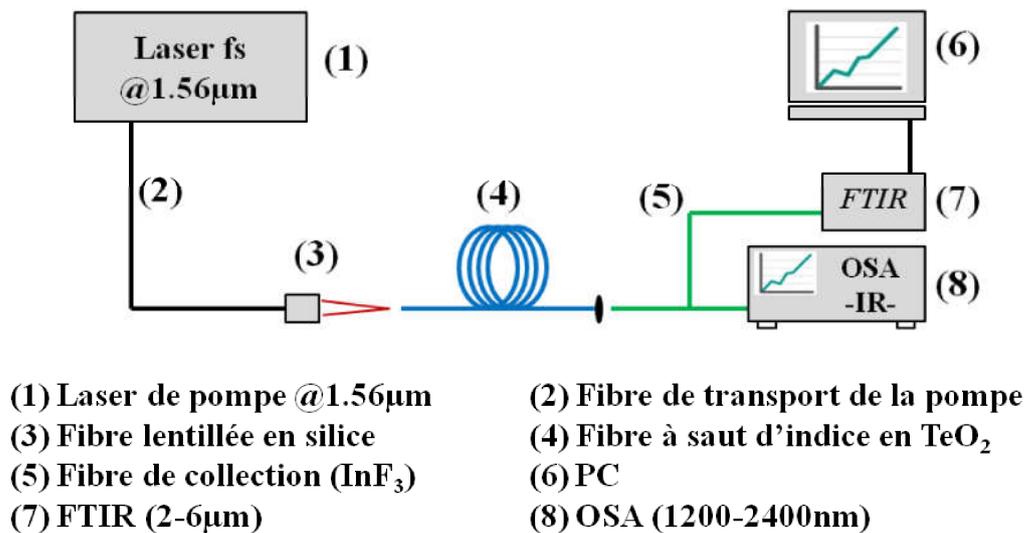


Figure V.29 : Schéma du montage expérimental pour la SCG dans les fibres à saut d'indice en tellurite.

Les extrémités des fibres en tellurite sont clivées au moyen d'une lame de scalpel, et chaque face d'entrée et de sortie est contrôlée minutieusement. Pour s'assurer que le signal de pompe est bien couplé dans le cœur de l'échantillon, on visualise à faible puissance la face de sortie du guide d'onde au moyen d'une caméra infrarouge. Pour supprimer la lumière propagée dans la gaine on recouvre la fibre d'un revêtement en In-Ga.

4.3.2. Fibres à saut d'indice faible en TZN-TZPb

Les premières expériences de SCG ont été menées sur des échantillons en verre TZN-TZPb (couple décrit dans la section V.3.3.6). La valeur du saut d'indice pour ce couple est alors de 0.051 à 1550 nm. Pour mieux appréhender la SCG dans les fibres à base des matériaux TZN-TZPb, nous avons déterminé l'évolution de la dispersion de guides d'ondes pour un faible saut d'indice. Les courbes de dispersion pour différentes tailles de cœur et un Δn égale à 0.065 sont données sur la Figure V.30. La variation de la dispersion par rapport aux dimensions du guide d'onde est complètement différente de ce qui se passe pour les FOMs à cœur suspendu. Le zéro de dispersion est décalé vers les plus hautes longueurs d'ondes lorsque la taille du cœur

diminue. Cela va à l'inverse de ce que l'on observe dans les FOMs. Le confinement plus faible de la lumière, lié à la valeur du saut d'indice, entraîne alors un étalement du champ dans la gaine, ce qui peut expliquer cette observation.

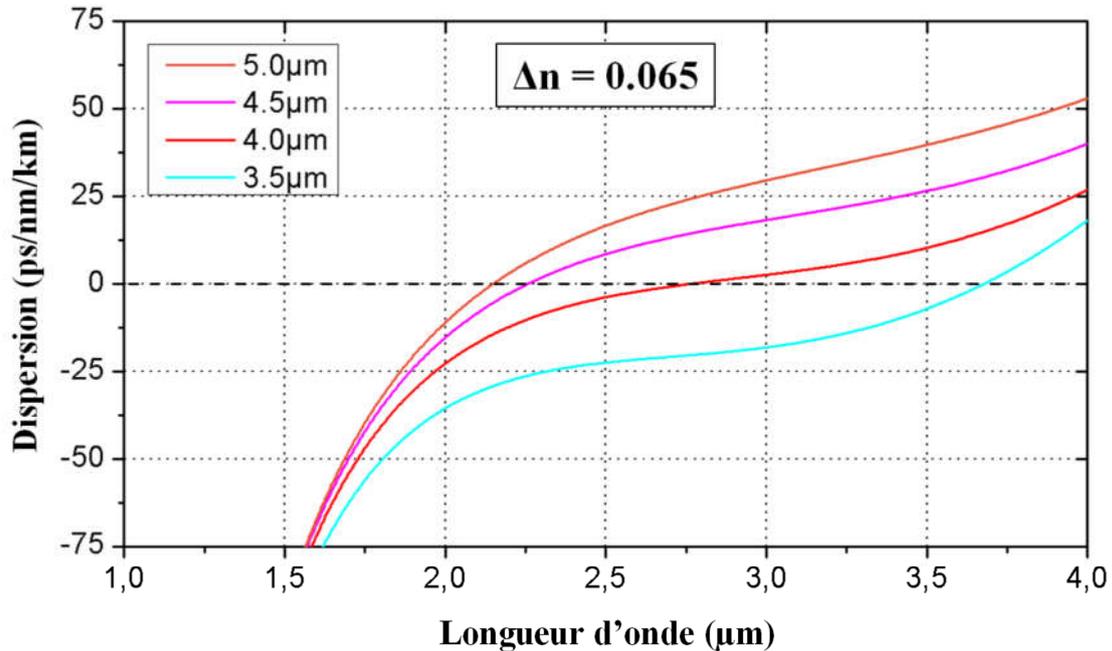


Figure V.30 : Courbes de dispersion théoriques pour un saut d'indice de 0.065 et différentes tailles de cœur.

Notre but étant l'élaboration de sources compactes large bande dans l'IR, nous cherchons à utiliser des lasers de pompe à faible encombrement. Cela signifie des puissances disponibles moins importantes que pour les sources de type OPO/OPA, et des longueurs d'onde de fonctionnement inférieures à 2 μm . Nous souhaitons pomper nos guides d'ondes en dispersion anormale, régime pour lequel les élargissements spectraux sont plus étendus. Pour des sauts d'indice faibles, il est nécessaire de travailler avec de plus gros cœurs afin de ne pas trop décaler le zéro de dispersion vers les hautes longueurs d'ondes. Cela signifie des aires effectives plus grandes, et donc des coefficients de non linéarité plus faibles. Cela pénalise la génération d'élargissement spectraux, surtout lorsque l'on utilise des sources moins puissantes. Selon ces modélisations, le pompage au moyen de sources compactes de guides d'onde à faible saut d'indice en tellurite pour la SCG étendu dans l'IR s'avère difficile.

Nous avons tout de même tenté de pomper des guides d'ondes en verre de TZN-TZPb. Les fibres à petit cœur ont été fabriquées par combinaison des techniques de built-in casting et de rod-in-tube, comme décrit précédemment. Le spectre d'atténuation de TZPb (cœur) mesuré sur fibre mono-indice est donné sur la Figure V.31. Les premières et deuxièmes gaines sont toutes deux en verre de TZN. Des photos prises au microscope optique de l'échantillon utilisé pour les expériences de SCG sont données sur la Figure V.31b et c.

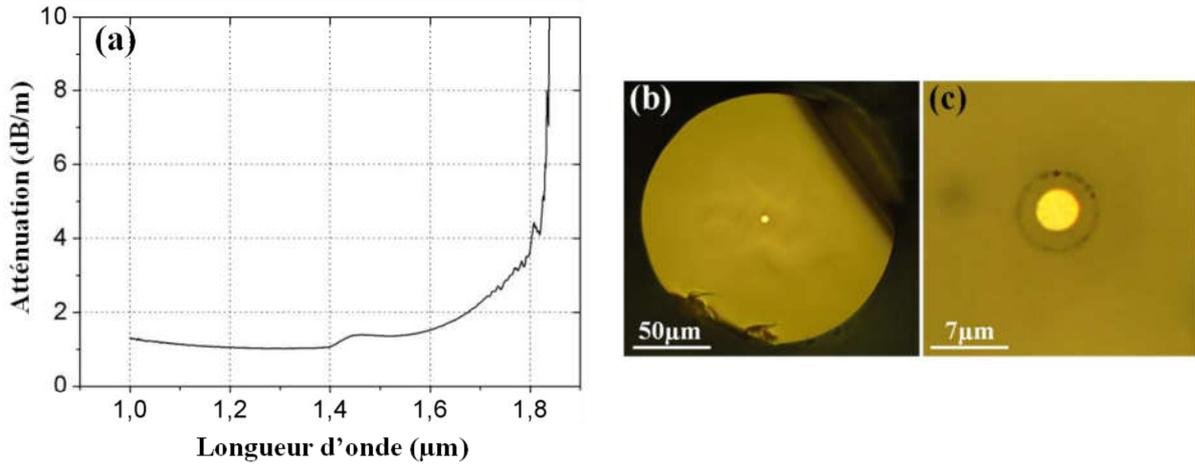


Figure V.31 : (a) Spectre d'atténuation mesuré sur fibre mono-indice du matériau de cœur (TZPb) de la fibre étudiée dans cette partie. Photos au microscope optique de (b) la fibre en TZN-TZPb utilisée pour la SCG et (c) son petit cœur.

Le cœur en TZPb possède un diamètre de $3.5 \mu\text{m}$. Selon les calculs théoriques (Figure V.30), le guide d'onde étudié ici possède une dispersion normale à la longueur d'onde de pompe ($1.56 \mu\text{m}$). La SCG obtenue dans ces conditions est présentée sur la Figure V.32 (trait continu rouge). On la compare au spectre de la pompe femtoseconde (traits pointillés noirs). La mesure de la puissance moyenne en sortie d'échantillon (5 mW environ) donne une estimation de la puissance crête injectée dans la fibre à 0.9 kW . L'élargissement spectral est très restreint ($1450\text{-}1700 \text{ nm}$). Dans ce régime de dispersion, il provient principalement de la SPM, dont on peut observer les modulations caractéristiques sur l'enveloppe du spectre. Très peu de travaux ont été effectués concernant les fibres en tellurite tout-solide, d'où l'intérêt de ce résultat. Ces mesures sont les premières que nous ayons effectuées et nous encourageant par conséquent à persévérer dans l'étude de tels guides d'ondes.

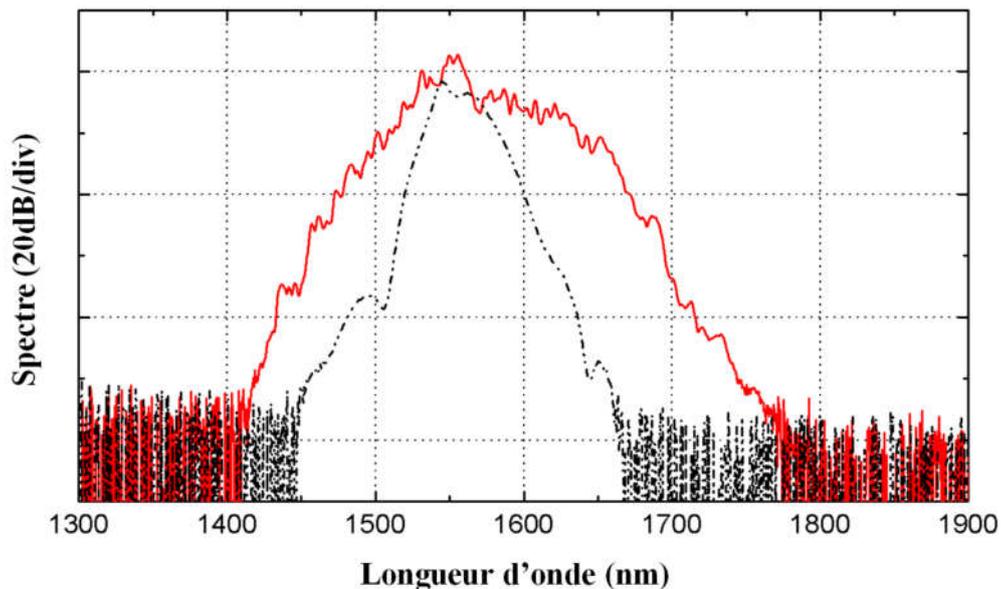


Figure V.32 : Elargissement spectral obtenu dans une fibre en TZN-TZPb de $3.5 \mu\text{m}$ de cœur et 30 cm de long (trait continu rouge) comparé au spectre de la pompe femtoseconde à $1.56 \mu\text{m}$ (trait pointillé noir).

4.3.3. Fibres à saut d'indice moyen en TNaGZ-TZN

Nous avons ensuite cherché à générer des élargissements spectraux dans des fibres à petit cœur en verre TNaGZ et TZN. A 1.55 μm , ces matériaux possèdent respectivement des indices de réfraction de 1.867 et 2.005, ce qui correspond à un saut d'indice de 0.15 à cette longueur d'onde. L'évolution de la dispersion en fonction de la taille du cœur pour un Δn proche est donnée sur la Figure V.33. Pour ce saut d'indice égale à 0.13, les dimensions du guide d'onde influent peu sur la position du zéro de dispersion, qui est alors situé autour de 2 μm , comme on peut le voir sur la Figure V.33. Pour un diamètre de cœur de 3.5 μm , un deuxième zéro de dispersion apparaît, comme dans le cas des FOMs effilées. Lorsque le cœur mesure 3 μm , la dispersion ne s'annule jamais, on parle de dispersion all-normal. La génération d'effets non linéaires en dispersion all-normal possède certains intérêts. Les supercontinua obtenus sont généralement moins étendus mais sont en revanche très cohérents temporellement. Selon ces calculs théoriques, les fibres tout-solide en tellurite dont le saut d'indice vaut environ 0.13 semblent être adaptées, en termes de dispersion, à la SCG dans l'IR.

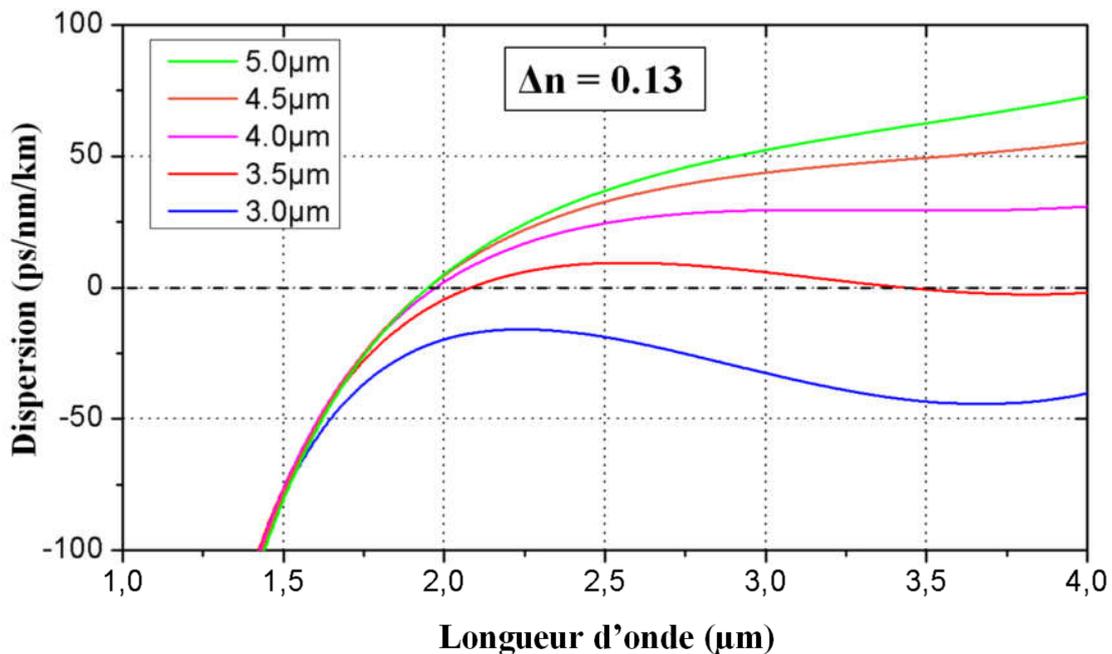


Figure V.33 : Courbes de dispersion théoriques pour un saut d'indice de 0.13 et différentes tailles de cœur.

Un deuxième guide d'onde fabriqué par combinaison des techniques BiC et RiT et à base des verres TNaGZ et TZN synthétisés à l'air libre (matériaux décrits dans la section V.3.3.6) a donc été testé. On donne sur la Figure V.34a le spectre d'atténuation correspondant à la baguette double-indice utilisée pour le RiT. On peut considérer que la fibre à petit cœur transmet la lumière sur la même gamme de longueurs d'onde (1 à 1.8 μm). Les photos en microscopie optique de l'échantillon utilisé pour la génération d'élargissement spectraux sont présentées sur la Figure V.34 (b et c). Le cœur de la fibre mesure 4 μm de diamètre et n'est pas circulaire du tout. En prenant en compte les calculs théoriques de dispersion (Figure V.33), le pompage à 1.55 μm se fait en régime normal.

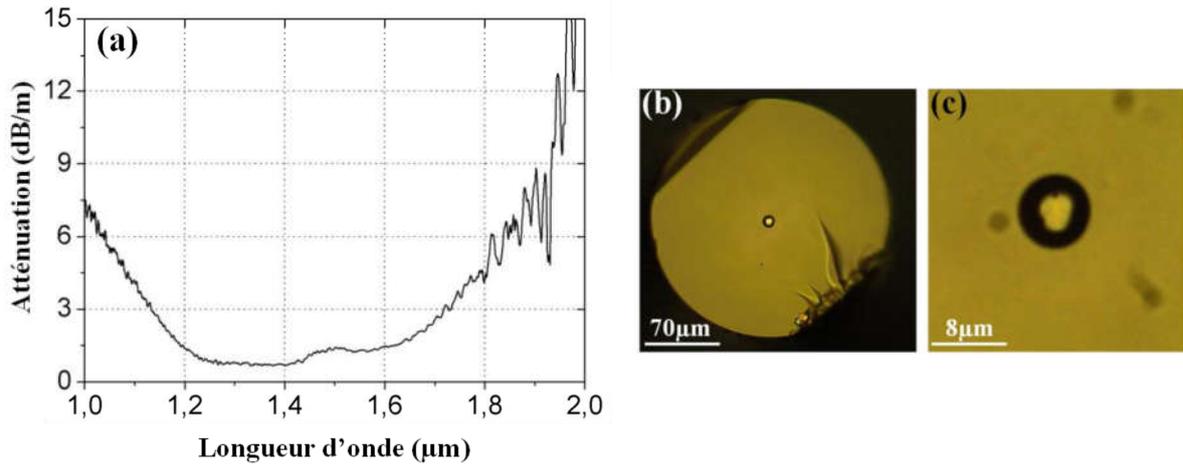


Figure V.34 : (a) Spectre d'atténuation mesuré sur fibre double-indice multimode, de la baguette de cœur utilisée pour la fabrication du guide d'onde étudié dans cette partie. Photos au microscope optique (b) de la fibre en TNaGZ-TZN utilisée pour la SCG et (c) son petit cœur.

L'élargissement spectral obtenu dans cette fibre est donné sur la Figure V.35. La puissance moyenne mesurée en sortie d'échantillon étant de 5 mW, on estime la puissance crête injectée dans la fibre à 0.9 kW. La SCG est légèrement plus étendue (1400-1800 nm) que dans le cas du couple TZN-TZPb. Pour les mêmes raisons que dans la section précédente (régime de dispersion normale), l'élargissement spectral se fait par automodulation de phase, dont on observe de nouveau les effets sur l'enveloppe du spectre. Ce résultat est très encourageant, et prouve le potentiel des fibres tout-solide en tellurite pour la SCG. Plus particulièrement, ce couple de compositions de verre est très prometteur au vu des élargissements spectraux obtenus. Comme nous le présentons dans la partie suivante, la purification des matériaux et une meilleure gestion de la dispersion permet d'étendre la SCG plus loin dans l'IR (jusqu'à 3 µm) au moyen de ces fibres à profil plein.

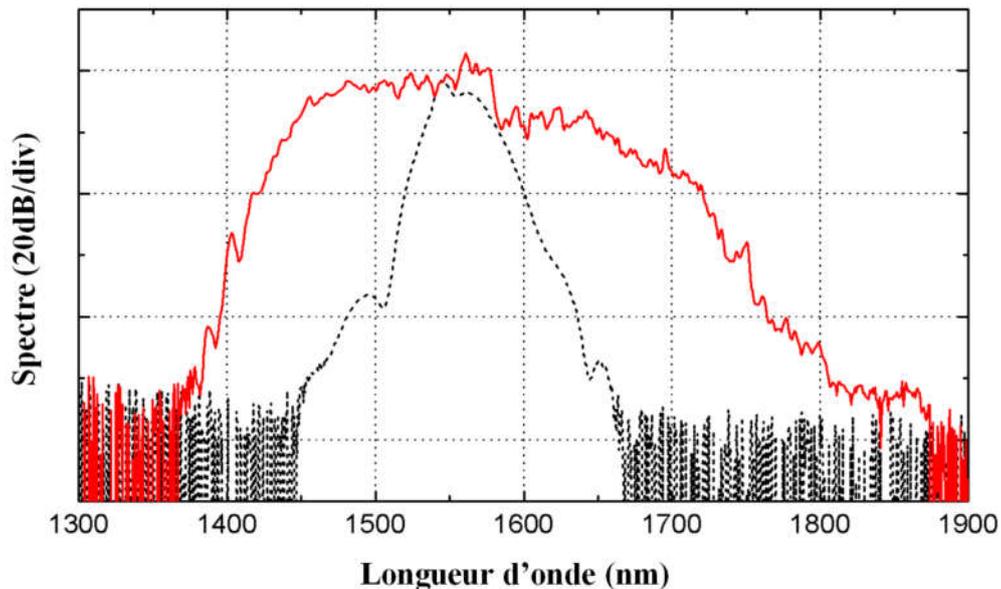


Figure V.35 : Elargissement spectral obtenu dans une fibre en TNaGZ-TZN de 4.0 µm de cœur et 30 cm de long (trait continu rouge) comparé au spectre de la pompe femtoseconde à 1.55 µm (trait pointillé noir).

4.3.4. Fibres à saut d'indice fort

Bien que nous n'ayons pour le moment pas réussi à fabriquer des fibres à fort contraste d'indice, nous avons tout de même étudié théoriquement l'évolution de la dispersion dans les guides d'ondes à fort Δn .

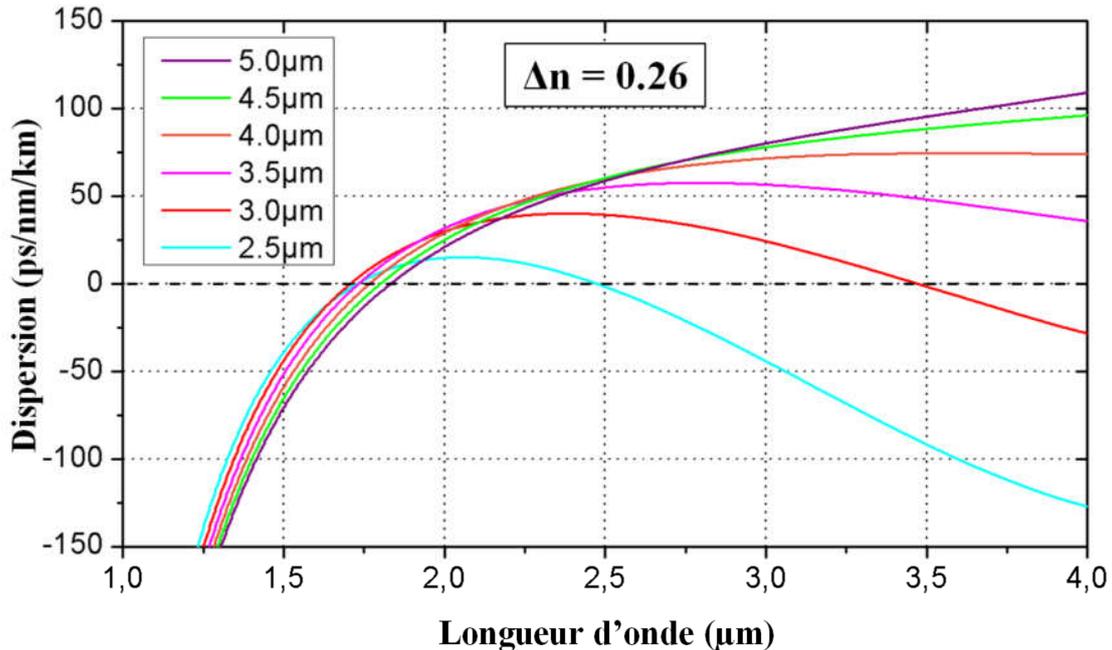


Figure V.36 : Courbes de dispersion théoriques pour un saut d'indice de 0.26 et différentes tailles de cœur.

Les calculs de dispersions pour un saut d'indice de 0.26 et différentes tailles de cœur sont présentés sur la Figure V.36. Le ZDW est peu éloigné dans l'IR (entre 1700 et 1800 nm), et est donc accessible aux sources de pompe compactes. Par ailleurs, sa position varie très peu avec les dimensions du cœur de la fibre, tout comme l'allure de la courbe entre 1 et 3 μm. Pour des cœurs de taille inférieure à 3 μm, il existe un deuxième zéro de dispersion. Selon ces calculs théoriques, les fibres tout-solide en tellurite dont le saut d'indice vaut environ 0.26 semblent être adaptées, en termes de dispersion, à la SCG dans l'IR.

Cette étude préliminaire permet d'appréhender les contraintes liées à la gestion de la dispersion dans les fibres tout-solide en tellurite. Elle montre aussi qu'il est possible de fabriquer des guides d'ondes à saut d'indice adaptés à la SCG utilisant des sources de pompe compactes. De nouveaux régimes de dispersion non accessibles aux FOMs à cœur suspendu sont même envisageables (fibres all-normal). Cependant, la modélisation n'est pas complète et évoluera après confrontation avec l'expérience. Par exemple, les calculs ne prennent pas en compte la variation du saut d'indice avec la longueur d'onde. Il existe des techniques semi-empiriques permettant de déterminer l'indice d'un verre sur une large gamme de longueurs d'ondes en fonction de sa composition. Associées aux mesures expérimentales de l'indice présentées à la section V.3.2.3, ces méthodes pourraient nous aider à améliorer la modélisation de la dispersion. C'est l'objet de la collaboration de notre équipe avec l'institut de physique de l'université de technologie de Wrocław (WRUT).

4.4. Fibres à saut d'indice moyen en verres TNaGZ-TZNF fabriqués en BAG

Dans cette partie, nous reprenons le même couple que dans la section V.4.2.3 mais avec des verres synthétisés en boîte à gants. Le BiC se fait cette fois en atmosphère sèche à l'intérieur de la BAG. Les premières et deuxièmes gaines sont en verre TNaGZ et le cœur en TZNF. Le spectre d'atténuation correspondant à la baguette double-indices utilisée pour le RiT est donné sur la Figure V.37a.

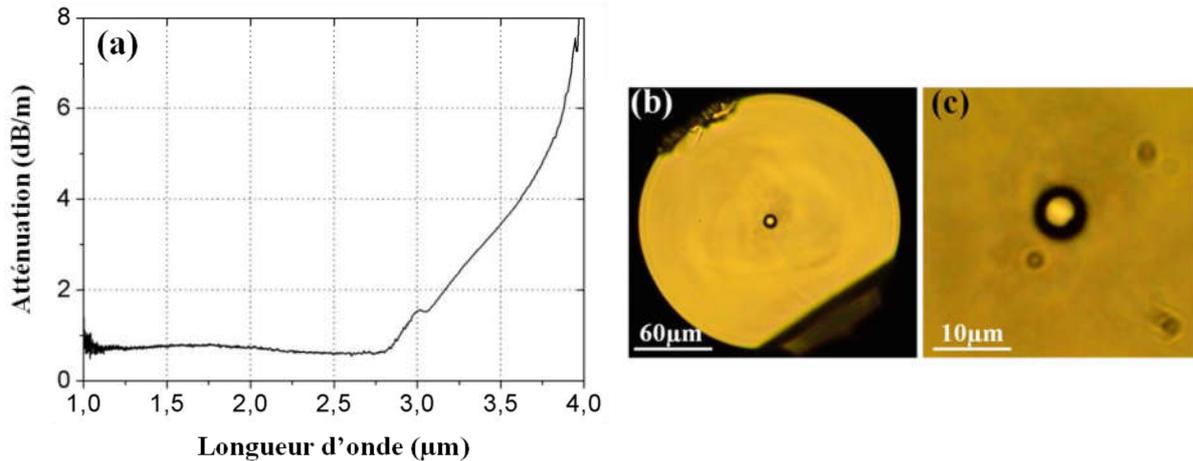


Figure V.37 : (a) Spectre d'atténuation mesuré sur fibre double-indices multimode, de la baguette de cœur utilisée pour la fabrication du guide d'onde étudié dans cette partie. Photos au microscope optique (b) de la fibre en TNaGZ-TZNF utilisée pour la SCG et (c) son petit cœur.

Bien qu'on ne puisse pas, pour des raisons techniques, mesurer les pertes optiques dans les fibres à petit cœur, on estime qu'elles sont comparables à celles de la canne double-indice du RiT. On peut alors espérer obtenir des élargissements spectraux au delà de 3 μm. Cependant, comme nous l'avons vu dans la section V.3.3.7 (Figure V.24a), le verre de gaine TNaGZ ne transmet que jusqu'à 2.8 μm. Pour des fibres multimodes à gros cœur, la fraction de puissance se trouvant hors du cœur est faible [29-31] et les absorptions du matériau de gaine peuvent être négligées. Dans le cas de fibres à petit cœur, il est possible que les pertes optiques du TNaGZ influencent grandement les élargissements spectraux. On trouve sur la Figure V.37a et b des photos prises au microscope optique de l'échantillon étudié dans cette partie. Le cœur n'est pas rigoureusement circulaire et est légèrement décentré. Les courbes de dispersion des fibres en TNaGZ-TZNF pour les différentes tailles de cœur étudiées, ont été calculées. Le saut d'indice pris en compte est de 0.13 comme dans la section V.4.2.3. Il correspond approximativement à l'écart d'indice mesuré expérimentalement entre les deux matériaux TNaGZ et TZNF à 633 nm (0.132). L'ajout de fluor abaisse légèrement l'indice du TZNF, par rapport au TZN simple. Pour cet échantillon, on a donc pu tester trois régimes de dispersion différents : anormal, normal et all-normal. Le dispositif expérimental utilisé pour ces expériences de SCG est comparable à celui décrit sur la Figure V.29. On utilise cependant dans ce cas un laser compact délivrant des impulsions de 2.4 ps à 2070 nm à une cadence de 41 MHz, comme pour le pompage des FOMs dans le chapitre IV. Le signal est injecté dans l'échantillon au moyen d'un objectif de grossissement 20 en silice plutôt que d'une fibre

micro-lentillée. Le système de collection et traitement du signal est le même que dans la section précédente.

4.4.1. Dispersion anormale

Le premier échantillon en TNaGZ-TZNF testé possède un cœur de 4 μm de diamètre. Selon ces calculs théoriques, le zéro de dispersion de la fibre est à 1970 nm (Figure V.38). En pompant à 2070 nm, on se trouve bien en régime de dispersion anormale, et on peut alors espérer obtenir des élargissements spectraux conséquents, dont la dynamique est principalement basée sur des effets solitoniques.

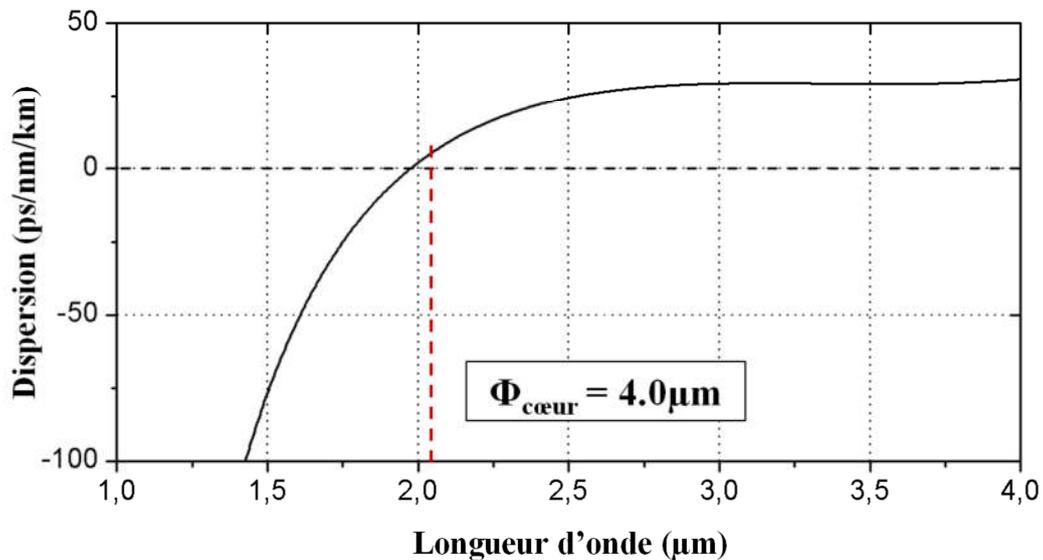


Figure V.38 : Dispersion d'une fibre à saut d'indice en verre de TNaGZ-TZNF avec un cœur de 4.0 μm de diamètre.

Les élargissements spectraux obtenus pour différentes puissances de pompe sont présentés sur la Figure V.39. La puissance crête injectée est reportée sur la figure. Elle est calculée comme dans le chapitre précédent (à la section IV.3.3) à partir de la puissance moyenne mesurée en sortie d'échantillon. Le taux de couplage de la puissance disponible dans ces fibres à petit cœur, est estimé à environ 20% (rapport entre les puissances moyennes en sortie de laser et après l'échantillon). Pour de faibles puissances (0.20 et 0.35 kW crête), l'élargissement spectral est dû principalement à l'auto-modulation de phase et à l'instabilité de modulation. Avec une impulsion pompe de 2.4 ps, on se trouve à la limite des régimes femtosecondes et picoseconde. Les modulations de l'enveloppe du spectre pour les longueurs d'onde proches de la pompe sont bien observées, ce qui est caractéristique de l'auto-modulation de phase. L'instabilité de modulation se manifeste par deux bandes situées de part et d'autre du signal de pompe (à 1920 et 2230 nm). Théoriquement, le décalage en fréquence de ces bandes est lié au coefficient non linéaire γ , la puissance crête P_0 et le paramètre de dispersion d'ordre 2 β_2 (relation 5.1.9 de la ref [36]). Connaissant la puissance crête injectée, la position des bandes de MI nous renseigne ainsi sur les paramètres β_2 et γ de notre guide d'onde. Pour des puissances plus élevées, des solitons sont générés et se décalent vers les plus hautes longueurs

d'ondes par effet Raman. Côté basses longueurs d'ondes, la génération d'ondes dispersives est obtenue grâce au pompage proche de la ZDW du guide d'onde. De nouveau, théoriquement, la fréquence de l'onde dispersive est liée à γ , P_0 , β_2 et β_3 (paramètre de dispersion d'ordre 3) [37], et renseigne ainsi sur la dispersion et la non linéarité de la fibre. Pour une puissance crête injectée de 0.71 kW, la SCG se fait de 1400 à 3000 nm.

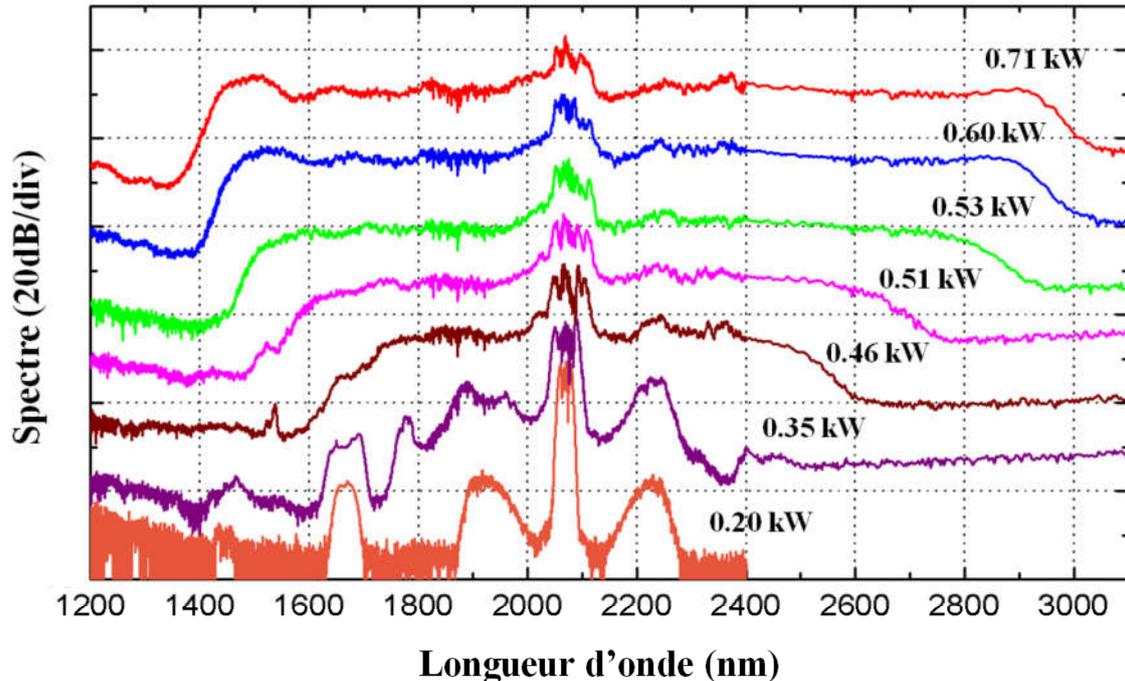


Figure V.39 : Elargissements spectraux obtenus en dispersion anormale dans une fibre à saut d'indice en verre TNaGZ-TZNF de 60 cm de long, pompée en régime picoseconde à 2070 nm.

Bien que la baguette de cœur utilisée pour le RiT possède de faibles pertes optiques au-delà de 3 μm , la SCG ne s'étend pas au-delà de cette longueur d'onde. Comme évoqué précédemment, on attribue cette limite à l'atténuation du matériau de gaine TNaGZ. Dans le cas des guides d'ondes à petit cœur, les absorptions de la gaine jouent bien un rôle important sur les élargissements spectraux car le champ évanescent y pénètre plus profondément [29-31].

Les simulations montrent aussi que dans le cas des petits cœurs, la génération du SC est limitée par l'atténuation du matériau de gaine. On observe un effet de taille, et les pertes optiques des fibres à petit cœur ne sont pas équivalentes à celles mesurées sur les guides d'ondes de plus grande dimension. Comme nous l'avons évoqué au paragraphe V.3.37, la fraction de puissance se trouvant dans la gaine est plus importante lorsque les dimensions du guide d'onde diminuent. La relation V.1 montre aussi qu'une plus grande quantité d'énergie se trouve hors du cœur lorsque la longueur d'onde augmente. L'effet des absorptions du verre TNaGZ entre 3 et 4 μm est par conséquent très important. En prenant en compte les pertes de ce matériau (données sur la Figure V.24a) dans les calculs théoriques, les simulations concordent parfaitement avec l'expérience (voir Figure V.40). Il est donc maintenant nécessaire d'effectuer des efforts de purification sur le matériau de gaine. Nous cherchons actuellement à purifier le verre TNaGZ par ajout de fluorure de zinc et travaillons sur la composition 60 TeO₂ - 20 Na₂O - 15 GeO₂ - 2.5 ZnO - 2.5 ZnF₂.

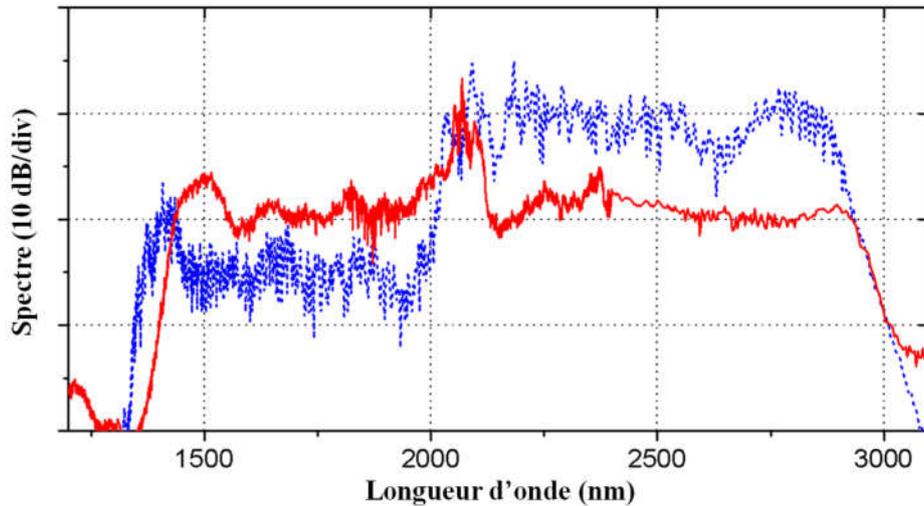


Figure V.40 : Elargissement spectral obtenu expérimentalement dans une fibre à saut d'indice en verre TNaGZ-TZNF de 60 cm de long, pompée en régime picoseconde à 2070 nm (trait rouge continu), et la simulation numérique correspondante (trait bleu pointillé).

Même si nous n'exploitons pas complètement la fenêtre de transmission (jusqu'à 4 μm) sur fibre tellurite, ce résultat reste remarquable. A notre connaissance, un seul laboratoire a obtenu des élargissements spectraux à partir de systèmes compacts utilisant des fibres tout-solide à base de TeO_2 [32]. Ils donnent cependant très peu de détails sur leur démarche expérimentale, notamment concernant les compositions de verre impliquées, et ne mesurent pas l'atténuation sur fibre.

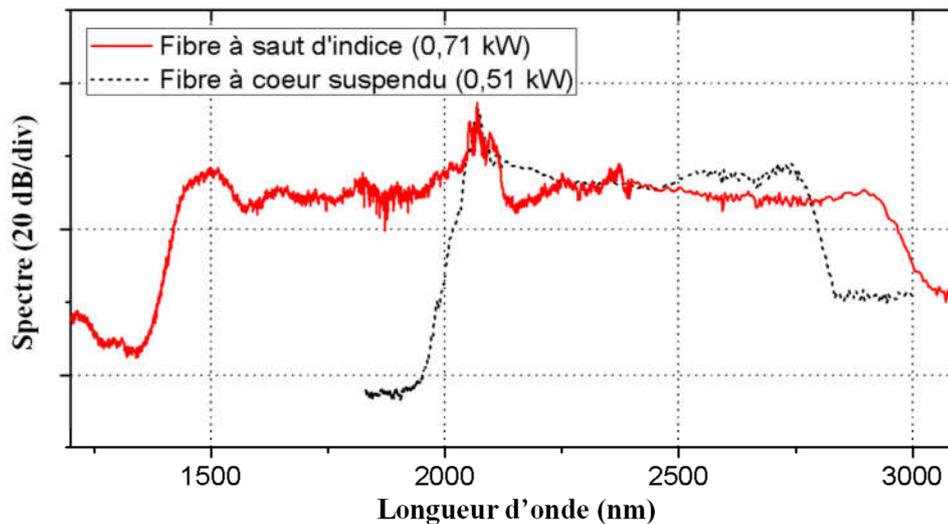


Figure V.41 : Comparaison des élargissements spectraux obtenus expérimentalement dans une fibre à saut d'indice en TNaGZ-TZNF (trait continu rouge) et une MOF en TZNF (trait pointillé noir), toutes deux pompées en dispersion anormale en régime picoseconde à 2070 nm.

Les résultats obtenus avec ces nouvelles fibres à saut d'indice dans une configuration de faible encombrement sont bien meilleurs que ceux basés sur les FOMs que nous utilisons jusque là. Sur la Figure V.41, les résultats obtenus dans cette section sont comparés au meilleur élargissement spectral observé dans une fibre à cœur suspendu pompée avec la même source (Chapitre IV). La SCG est substantiellement plus étendue dans le cas d'un profil tout-solide, que ce soit aux hautes ou basses longueurs d'ondes. Les fibres à saut d'indice possèdent

un potentiel au moins aussi important que les FOMs en termes de SCG, sans l'inconvénient du phénomène de vieillissement.

4.4.2. Dispersion normale

L'échantillon étudié possède un cœur de $3.4 \mu\text{m}$. La courbe de dispersion correspondante est donnée sur la Figure V.42. Le zéro de dispersion se trouve à 2080 nm selon les calculs théoriques. On peut considérer que le pompage à 2070 nm a lieu en régime de dispersion normale bien que les simulations numériques ne puissent pas donner la position exacte du ZDW. Cette hypothèse est tout de même confirmée par la dynamique observée. Dans ce cas, l'élargissement spectral se fait principalement par automodulation de phase et instabilité de modulation.

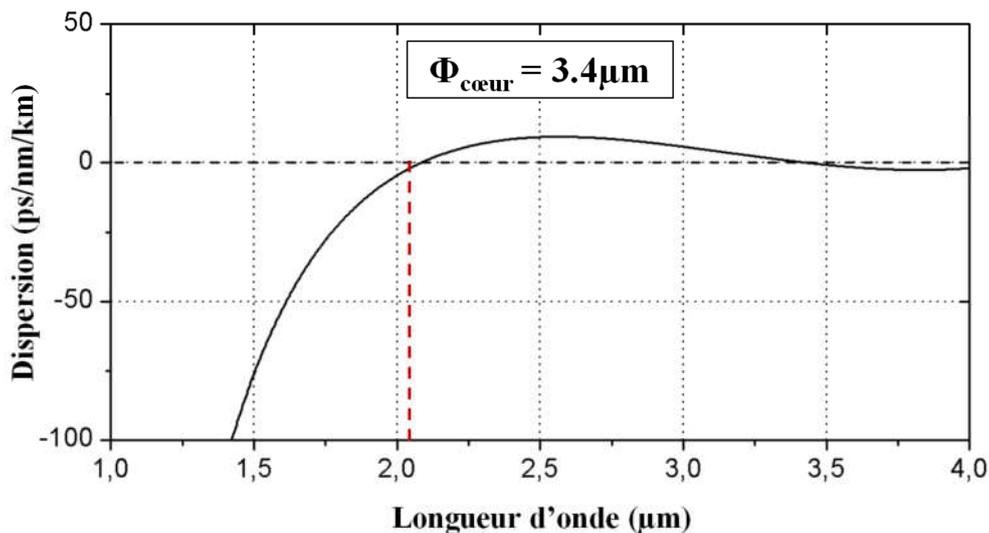


Figure V.42 : Dispersion d'une fibre à saut d'indice en verre de TNaGZ-TZNF avec un cœur de $3.4 \mu\text{m}$ de diamètre.

On présente sur la Figure V.43 les élargissements spectraux obtenus dans l'échantillon de 60 cm de long. On a mesuré la SCG pour trois puissances de pompe différentes. Les puissances crêtes injectées correspondant à chaque spectre sont reportées sur la Figure V.43. Le taux de couplage de la puissance de pompe est estimé à environ 15% , ce qui est plus faible que dans la section précédente. Cette différence provient des dimensions plus faibles du guide d'onde dans le cas présent. L'allure des spectres obtenus est très semblable quelle que soit la puissance injectée. Les modulations de l'enveloppe du spectre proche de la pompe issues de la SPM sont bien visibles. Deux bandes, situées de part et d'autre de la pompe mais cette fois plus éloignées (centrées à 1860 et 2430 nm), apparaissent. On suppose dans ce cas, que le phénomène provient de l'instabilité de modulation due aux ordres supérieurs de la dispersion [38] (ordre 4), ce qui explique la différence. Cependant, des simulations numériques plus détaillées sont nécessaires pour vérifier cet accord. La bande générée aux hautes longueurs d'ondes (dispersion anormale) est assez large, car elle subit un décalage vers l'IR par effet Raman. Côté basses longueurs d'ondes, la bande est atténuée. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette observation et cherchons actuellement à modéliser les effets physiques obtenus ici.

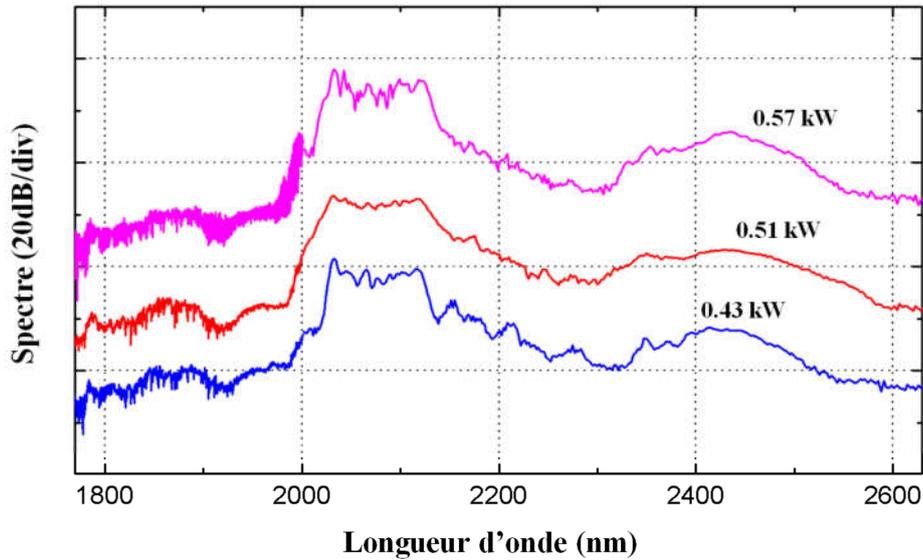


Figure V.43 : Elargissements spectraux obtenus en dispersion normale dans une fibre à saut d'indice en verre TNaGZ-TZNF de 60 cm de long pompée en régime picoseconde à 2.07 μm .

La SCG en régime de dispersion normale n'est pas très étendue et sa dynamique est « chahutée », comparée à ce qu'on observe lorsqu'on pompe au-dessus du ZDW. Avec ces conditions de pompage, le but n'est pas la génération d'élargissements spectraux très étendus dans l'IR. L'intérêt réside plutôt dans l'amplification paramétrique de signaux en utilisant les bandes de MI.

4.4.3. Dispersion all-normal

Pour finir cette étude, nous avons cherché à générer des élargissements spectraux dans une fibre en TNaGZ-TZNF de 3 μm de cœur. La courbe de dispersion d'un tel guide d'onde est donnée sur la Figure V.44.

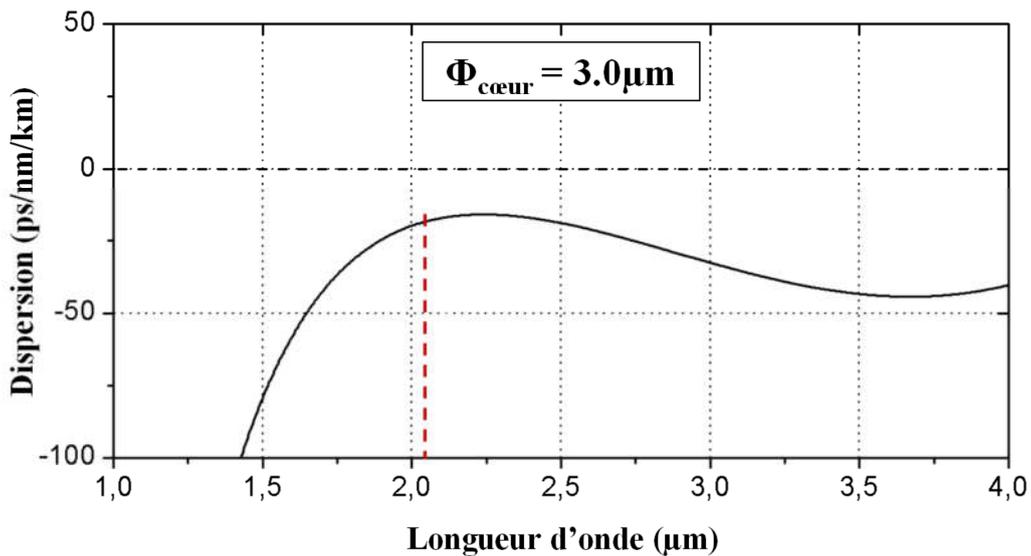


Figure V.44 : Dispersion d'une fibre à saut d'indice en verre de TNaGZ-TZNF avec un cœur de 3.0 μm de diamètre.

La fibre ne présente pas de ZDW, et possède une dispersion dite all-normal. A la longueur d'onde de pompe (2.07 μm), la valeur de la dispersion est relativement faible (environ -25 ps/nm/km). Les élargissements spectraux obtenus dans l'échantillon pour différentes puissances de pompe sont présentés sur la Figure V.45. On estime, dans ce cas, le taux de couplage à seulement 10%, à cause des faibles dimensions du guide d'onde. Les puissances crêtes injectées sont reportées sur la Figure V.45. On constate que la SCG est très restreinte. L'élargissement spectral maximal (puissance crête injectée de 0.26 kW) a lieu entre 2020 et 2120 nm et se fait uniquement par SPM. Cette observation est classique dans ce régime de dispersion [39, 40]. En effet, pour les mêmes puissances de pompe, les supercontinua sont moins larges qu'en dispersion anormale. En revanche, ils sont très cohérents temporellement. Cela leur confère un important potentiel pour le développement de systèmes dédiés à la spectroscopie single-shot qui nécessite des signaux très stables. Pour cette technique, une fois le SC généré dans le guide d'onde en tellurite, on le fait propager dans une fibre à forte dispersion. L'effet de la dispersion de vitesse de groupe étale temporellement l'impulsion, ce qui permet de discriminer en temps chaque composante spectrale du supercontinuum qui peut alors être mesurée dans le domaine temporelle par photodiode. Cela permet un balayage en longueur d'onde précis et ultrarapide, sur la gamme que couvre le SC. En spectroscopie, on mesure avec de telles sources, les spectres d'absorption de gaz avec une meilleure résolution spectrale. Aussi, pour les systèmes de détection d'espèces chimiques, comme celui que nous avons présenté dans le chapitre IV, cela permet une analyse bien plus rapide. Des systèmes dédiés à la spectroscopie single-shot ont déjà été élaborés à partir de fibres silice [41]. L'intérêt de le faire dans des guides d'ondes en tellurite est d'accéder à des longueurs d'ondes de mesure situées plus loin dans l'IR.

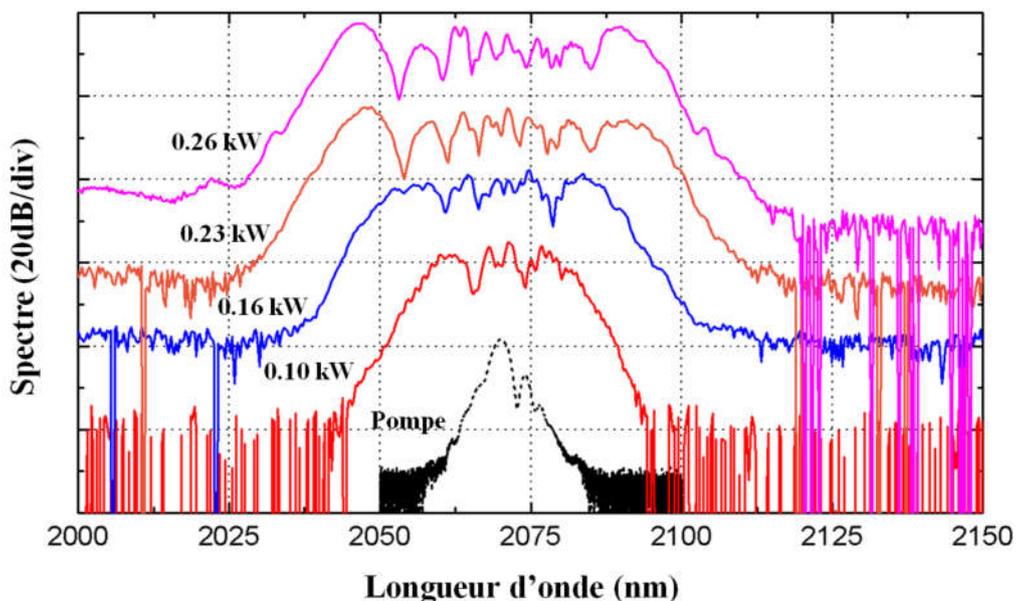


Figure V.45 : Elargissements spectraux obtenus en dispersion all-normal dans une fibre à saut d'indice en verre TNaGZ-TZNF de 120 cm de long pompée en régime picoseconde à 2.07 μm .

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement de nouveaux profils de fibres tout-solide en tellurite adaptés à la génération d'élargissements spectraux. La fabrication des préformes, combinant les techniques rod-in-tube et built-in casting a pu être mise en œuvre avec succès. Dans un premiers temps, plusieurs couples de compositions de verres compatibles thermiquement et optiquement ont été dégagés pour l'élaboration de barreaux bi-matériaux par built-in casting. La méthode a été par la suite adaptée au travail en boîte à gants. Les mesures d'atténuation sur les guides d'ondes à gros cœur ont alors révélé l'efficacité de la technique. Une fibre fortement multimode dans laquelle l'absorption des groupements OH entre 3 et 4 μm a été complètement éliminée et présentant un fond continu des pertes optiques faible (1 dB/m) a pu être étirée. Ce résultat est remarquable, car aucune mesure sur fibre prouvant l'élimination des groupements OH dans les tellurites n'est présentée dans la littérature.

Ensuite, des fibres à petit cœur (2 à 5 μm) adaptées à la SCG ont été fabriquées grâce à la technique rod-in-tube. S'appuyant sur une étude préliminaire concernant la dispersion de nos nouveaux guides d'ondes, un élargissement spectral issu du pompage de ces fibres au moyen d'une source compacte a été obtenu entre 1400 et 3000 nm. Ce résultat prouve le grand potentiel de nos nouvelles fibres tout-solide en tellurite.

Cependant, nous n'avons pas réussi à dépasser la barrière des 3 μm limitant jusqu'à présent les élargissements spectraux dans nos guides d'ondes en TeO_2 . Nous cherchons actuellement à gérer les absorptions des groupements hydroxyles du verre de gaine qui sont la principale cause de la limitation de la SCG à 3 μm . Par ailleurs, nous développons de nouveaux couples de matériaux avec différents contrastes d'indice, pour élargir notre panel de profil opto-géométriques. En parallèle, nous menons une étude théorique visant à modéliser de façon précise la dispersion dans ces fibres tout-solide en tellurite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Gris-Sanchez and J. Knight, “Time-dependent degradation of photonic crystal fiber attenuation around OH absorption wavelengths,” *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 30, no. 23, pp. 3597–3602, 2012.
- [2] M. S. Islam and M. Choudhury, “Ageing and degradation in microstructured polymer optical fiber,” *International Journal of Science and Technology*, vol. 2, no. 4, 2012.
- [3] O. Mouawad, C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévéday, G. Gadret, J. Jules, and F. Smektala, “Optical aging behaviour naturally induced on As₂S₃ microstructured optical fibres,” *Optical Materials Express*, vol. 4, no. 10, pp. 2190–2203, 2014.
- [4] P. Toupin, L. Brilland, D. Méchin, J.-L. Adam, and J. Troles, “Optical aging of chalcogenide microstructured optical fibers,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 32, no. 13, pp. 2428–2432, 2014.
- [5] T. Okuno, M. Hirano, T. Nakanishi, and M. Onishi, “Highly-nonlinear optical fibers and their applications,” *SEI TECHNICAL REVIEW-ENGLISH EDITION-*, vol. 62, p. 34, 2006.
- [6] T. Okuno, M. Onishi, T. Kashiwada, S. Ishikawa, and M. Nishimura, “Silica-based functional fibers with enhanced nonlinearity and their applications,” *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 5, no. 5, pp. 1385–1391, 1999.
- [7] S. Kawakami and S. Nishida, “Characteristics of a doubly clad optical fiber with a low-index inner cladding,” *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 10, no. 12, pp. 879–887, 1974.
- [8] M. Monerie, “Propagation in doubly clad single-mode fibers,” *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, vol. 30, no. 4, pp. 381–388, 1982.
- [9] D. C. Tran, C. Fisher, and G. Sigel, “Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process,” *Electronics Letters*, vol. 18, no. 15, pp. 657–658, 1982.
- [10] J. Massera, A. Haldeman, D. Milanese, H. Gebavi, M. Ferraris, P. Foy, W. Hawkins, J. Ballato, R. Stolen, L. Petit *et al.*, “Processing and characterization of core-clad tellurite glass preforms and fibers fabricated by rotational casting,” *Optical materials*, vol. 32, no. 5, pp. 582–588, 2010.
- [11] C. Conseil, Q. Coulombier, C. Boussard-Plédel, J. Troles, L. Brilland, G. Renversez, D. Mechin, B. Bureau, J.-L. Adam, and J. Lucas, “Chalcogenide step index and microstructured single mode fibers,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 11, pp. 2480–2483, 2011.
- [12] S. Mitachi, T. Miyashita, and T. Kanamori, “Fluoride-glass-cladded optical fibres for mid-infra-red ray transmission,” *Electronics Letters*, vol. 17, no. 17, pp. 591–592, 1981.
- [13] K. Clarke and Y. Ito, “Manufacture of fluoride glass preforms,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 140, pp. 265–268, 1992.
- [14] D. Manzani, Y. Ledemi, I. Skripachev, Y. Messaddeq, S. Ribeiro, R. de Oliveira, and C. de Matos, “Yb³⁺, Tm³⁺ and Ho³⁺ triply-doped tellurite core-cladding optical fiber for white light generation,” *Optical Materials Express*, vol. 1, no. 8, pp. 1515–1526, 2011.
- [15] J. Sanghera and I. D. Aggarwal, *Infrared fiber optics*. CRC Press, 1998.
- [16] N. K. Goel, R. H. Stolen, S. Morgan, J.-K. Kim, D. Kominsky, and G. Pickrell, “Core-suction technique for the fabrication of optical fiber preforms,” *Optics letters*, vol. 31, no. 4, pp. 438–440, 2006.
- [17] N. K. Goel, R. H. Stolen, S. H. Morgan, and D. Kominsky, “Core suction technique for the fabrication of optical fiber preforms,” May 11 2006, US Patent App. 11/382,811.
- [18] M. El-Amraoui, G. Gadret, J. Jules, J. Fatome, C. Fortier, F. Désévéday, I. Skripatchev, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland *et al.*, “Microstructured chalcogenide optical fibers from As₂S₃ glass: towards new IR broadband sources,” *Optics express*, vol. 18, no. 25, pp. 26655–26665, 2010.
- [19] M. O’Donnell, K. Richardson, R. Stolen, A. Seddon, D. Furniss, V. Tikhomirov, C. Rivero, M. Ramme, R. Stegeman, G. Stegeman *et al.*, “Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: Glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization*,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1448–1457, 2007.

- [20] M. Boivin, M. El-Amraoui, Y. Ledemi, S. Morency, R. Vall'ee, and Y. Messaddeq, "Germanate-tellurite composite fibers with a high-contrast step-index design for nonlinear applications," *Optical Materials Express*, vol. 4, no. 8, pp. 1740–1746, 2014.
- [21] A. Berthereau, Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, and A. Ducasse, "Nonlinear optical properties of some tellurium (iv) oxide glasses," *Materials research bulletin*, vol. 29, no. 9, pp. 933–941, 1994.
- [22] T. Sekiya, N. Mochida, and S. Ogawa, "Structural study of WO₃-TeO₂ glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 176, no. 2, pp. 105 – 115, 1994. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309394900671>
- [23] B. Zhou, C. F. Rapp, J. K. Driver, M. J. Myers, J. D. Myers, J. Goldstein, R. Utano, and S. Gupta, "Development of tellurium oxide and lead-bismuth oxide glasses for mid-wave infra-red transmission optics," in *SPIE OPTO*. International Society for Optics and Photonics, 2013, pp. 86261F–86261F.
- [24] X. Jiang, J. Lousteau, B. Richards, and A. Jha, "Investigation on germanium oxide-based glasses for infrared optical fibre development," *Optical Materials*, vol. 31, no. 11, pp. 1701–1706, 2009.
- [25] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, "Spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺-doped germanotellurite glasses for broadband fiber amplifiers," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 1, pp. 165–171, 2001.
- [26] I. Savellii, "Fibres optiques à cœur suspendu en verres d'oxyde de tellure et génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge au-delà de 2 microns," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2012.
- [27] G. Ghosh, "Sellmeier coefficients and chromatic dispersions for some tellurite glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 10, pp. 2828–2830, 1995.
- [28] M. Churbanov, A. Moiseev, A. Chilyasov, V. Dorofeev, I. Kraev, M. Lipatova, T. Kotereva, E. Dianov, V. Plotnichenko, and E. Kryukova, "Production of high-purity TeO₂-ZnO and TeO₂-WO₃ glasses with the reduced content of OH-groups," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 10, pp. 3229–3234, 2007.
- [29] V. Ruddy, B. MacCraith, and J. Murphy, "Evanescent wave absorption spectroscopy using multimode fibers," *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 10, pp. 6070–6074, 1990.
- [30] D. Gloge, "Weakly guiding fibers," *Applied Optics*, vol. 10, no. 10, pp. 2252–2258, 1971.
- [31] S. Khijwania and B. Gupta, "Fiber optic evanescent field absorption sensor: effect of fiber parameters and geometry of the probe," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 31, no. 8, pp. 625–636, 1999.
- [32] D. L. Rhonehouse, J. Zong, D. Nguyen, R. Thapa, K. Wiersma, C. Smith, and A. Chavez-Pirson, "Low loss, wide transparency, robust tellurite glass fibers for mid-IR (2-5 μm) applications," in *SPIE Security+ Defence*. International Society for Optics and Photonics, 2013, pp. 88980D–88980D.
- [33] X. Feng, J. Shi, M. Segura, N. M. White, P. Kannan, W. H. Loh, L. Calvez, X. Zhang, and L. Brilland, "Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2-5μm mid-infrared nonlinear applications," *Optics express*, vol. 21, no. 16, pp. 18949–18954, 2013.
- [34] K. Okamoto, *Fundamentals of optical waveguides*. Academic press, 2010.
- [35] P. Liao, *Theory of Dielectric Optical Waveguides 2e*. Academic press, 2012.
- [36] G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics*. Academic press, 2007.
- [37] J. Fatome, S. Pitois, and G. Millot, "Measurement of nonlinear and chromatic dispersion parameters of optical fibers using modulation instability," *Optical Fiber Technology*, vol. 12, no. 3, pp. 243–250, 2006.
- [38] K. Hammani, C. Finot, B. Kibler, and G. Millot, "Soliton generation and rogue-wave-like behavior through fourth-order scalar modulation instability," *Photonics Journal, IEEE*, vol. 1, no. 3, pp. 205–212, 2009.
- [39] A. M. Heidt, A. Hartung, G. W. Bosman, P. Krok, E. G. Rohwer, H. Schwoerer, and H. Bartelt, "Coherent octave spanning near-infrared and visible supercontinuum generation in all-normal dispersion photonic crystal fibers," *Optics express*, vol. 19, no. 4, pp. 3775–3787, 2011.

- [40] A. M. Heidt, "Pulse preserving flat-top supercontinuum generation in all-normal dispersion photonic crystal fibers," *JOSA B*, vol. 27, no. 3, pp. 550–559, 2010.
- [41] S. Dupont, Z. Qu, S. Kiwanuka, L. Hooper, J. Knight, S. Keiding, and C. Kaminski, "Ultra-high repetition rate absorption spectroscopy with low noise supercontinuum radiation generated in an all-normal dispersion fibre," *Laser Physics Letters*, vol. 11, no. 7, p. 075601, 2014.

CONCLUSION GENERALE

Dans ces travaux de thèse, nous avons étudié les verres de tellurite pour la fabrication de guides d'ondes adaptés à la génération d'élargissements spectraux entre 1 et 4 μm . D'après les études menées précédemment au sein de l'équipe, et selon la littérature, la SCG est limitée à 3 μm (sauf exception) dans ces matériaux à cause des absorptions des groupements OH qui ont lieu entre 3 et 4 μm . Notre premier travail a consisté à mettre en place des techniques de purification des verres de tellurite.

Concernant la purification des tellurites, nous avons exploré plusieurs approches. D'abord, l'emploi de réactifs chimiques halogénés tels que ZnF_2 , PbF_2 , NaCl et TeCl_4 pour capter et éliminer l'eau présente dans le verre au moment de la synthèse a été étudié. Nous avons aussi testé de nouvelles compositions sans sodium, qui sont moins propices à la présence d'eau. Enfin, en collaboration avec l'ICMCB, une nouvelle technique de purification des verres basée sur la fluoration des précurseurs a été mise en place. La majorité des méthodes employées, combinées à une amélioration de notre dispositif de synthèse, ont conduit à la fabrication de verres présentant un taux d'impuretés OH dans leur matrice inférieur ou égale à 1 ppm massique. Le meilleur résultat est obtenu pour la purification des matériaux TZN au moyen du fluorure de zinc. Les mesures d'atténuation sur guide d'onde mono-indice du verre de composition $75 \text{ TeO}_2 - 15 \text{ ZnO} - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 5 \text{ ZnF}_2$ synthétisé pendant 4 h sous atmosphère sèche (boîte à gants), révèlent l'élimination complète des bandes d'absorption liées à l'eau entre 3 et 4 μm . Une fibre transmettant entre 1 et 4 μm et présentant les plus faibles pertes optiques reportées jusqu'à aujourd'hui (comprises entre 1 et 5 dB/m), a donc pu être étirée. Néanmoins, pour les autres méthodes de purification on observe souvent parallèlement à l'amélioration de la transmission entre 3 et 4 μm , une altération de la stabilité thermique des verres et une dégradation de leur transmission vers les basses longueurs d'ondes (augmentation du fond continu des pertes et du phénomène de diffusion). Des efforts supplémentaires sont encore nécessaires concernant ces techniques.

Suite aux résultats encourageant obtenus sur la composition TZN purifiée par ZnF_2 , nous avons cherché à générer des élargissements spectraux dans des FOMs à cœur suspendu. Nous avons notamment prouvé qu'elles pouvaient être utilisées pour le développement de systèmes de détection de gaz par absorption dans l'IR. Toutefois, malgré la faible atténuation obtenue sur fibre mono-indice, la SCG au-delà de 3 μm dans ces guides d'ondes en verre de tellurite purifié n'a pas été observée. Nous avons mis en évidence un phénomène de vieillissement qui entraîne une augmentation des pertes optiques entre 3 et 4 μm dans les fibres à cœur suspendu. Ce processus, déjà observé pour les FOMs en silice et chalcogénure, est inhérent à la structure des guides d'ondes à cœur suspendu. L'eau présente dans l'atmosphère diffuse à l'intérieur de la fibre à

travers les canaux d'air et vient s'adsorber à la surface du cœur. Une réaction avec le verre se produit et des groupements Te-OH se forment dans la matrice vitreuse, détériorant ainsi la transmission entre 3 et 4 μm . Des simulations numériques menées en parallèle, montrent que ce vieillissement contribue à l'apparition de pertes additionnelles que l'on peut évaluer à plusieurs dizaines de dB/m dans le cas des fibres à petit cœur utilisées pour la SCG. Ce processus est alors rédhibitoire pour la génération d'élargissements spectraux.

Ces résultats nous ont incités à développer des guides d'ondes avec des profils opto-géométriques dans lesquels la diffusion de l'eau atmosphérique est impossible, supprimant ainsi le phénomène de vieillissement. La fabrication de préformes pour l'étirage de fibres tout-solide à saut d'indice a été réalisée par combinaison des techniques built-in casting et rod-in-tube. Plusieurs compositions de verre compatibles thermiquement (pour le fibrage) et optiquement (pour le guidage de la lumière) ont été dégagées pour l'élaboration de fibres en tellurite adaptées à la génération d'élargissements spectraux. Un guide d'onde à petit cœur en verres TNaGZ et TZNF purifiés a été étiré et utilisé pour obtenir la SCG dans différents régimes de dispersion. Le pompage en régime anormal a mené à la génération d'un supercontinuum entre 1400 et 3000 nm prouvant le potentiel de ces fibres à saut d'indice. A cause des absorptions de la gaine, que nous cherchons par conséquent à purifier, la SCG au-delà de 3 μm n'a pas pu être observée. D'autre part, le pompage d'une fibre en tellurite à dispersion all-normal a permis la génération de SC très cohérents temporellement, adaptable à la spectroscopie ultrarapide résolue en temps.

Au final, ces travaux apportent une contribution au développement de sources larges bandes infrarouges basées sur la génération de supercontinuum dans des guides d'ondes en tellurite. Ils peuvent être résumés par les trois principaux résultats suivants. Tout d'abord, nous avons mis au point un procédé de purification permettant l'élimination totale des bandes d'absorption liées aux groupements OH entre 3 et 4 μm dans les tellurites. L'efficacité de ce procédé a été démontré au moyen de mesures d'atténuation sur fibre qui présente alors un minimum de perte à 2.8 μm et des pertes qui restent inférieures à 8 dB/m jusqu'à 4 μm . D'autre part, nous avons mis en évidence le vieillissement des guides d'ondes à cœur suspendu à base de TeO_2 , phénomène remettant en question le potentiel des profils microstructurés pour la génération d'élargissements spectraux au-delà de 3 μm dans l'IR. Enfin, pour déjouer le processus de vieillissement, nous avons développé de nouvelles fibres tout-solides en verres de tellurite, dans lesquelles un élargissement spectral entre 1400 et 3000 nm a déjà pu être observé.