HAL
open science

Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm.

Quentin Coulombier

▶ **To cite this version:**

Quentin Coulombier. Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm.. Matériaux. Université Rennes 1, 2010. Français. NNT : . tel-00531237

HAL Id: tel-00531237

https://theses.hal.science/tel-00531237v1

Submitted on 2 Nov 2010

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.

N° d'ordre : 4202 **ANNÉE 2010**

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Quentin Coulombier

préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226
Sciences Chimiques de Rennes

Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 µm

Thèse soutenue à Rennes le 29 septembre 2010

devant le jury composé de :

Jean-Luc ADAM
Directeur de Recherches, Université Rennes 1 / *président*

Frédéric SMEKTALA
Professeur, LICB Dijon / *rapporteur*

Sébastien FEVRIER
Maître de conférence, XLIM Limoges / *rapporteur*

David PUREUR
Responsable R&D, Quantel Lannion / *examinateur*

Stéphan GUY
Professeur, UCBL Lyon / *examinateur*

Johann TROLES
Professeur, Université Rennes1 / *directeur de thèse*

Bruno DESRUELLE
Responsable Photonique, DGA / *membre invité*

Laurent BRILLAND
Ingénieur, PERFOS, Lannion /*membre invité*

A ma Grand-mère

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans l'équipe Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1, dirigée par Jean-Luc Adam. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au sein de son équipe durant ces trois années de thèse, et d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Sébastien Février, maître de conférences à l'Université de Limoges, et à Frédéric Smektala, professeur à l'Université de Dijon, pour tout l'intérêt qu'ils ont montré à mes travaux en acceptant d'être rapporteurs. Merci à Stephan Guy et à David Pureur d'avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. Merci à Bruno Desruelle, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et pour son intérêt tout au long de cette thèse.

Je tiens à exprimer les remerciements les plus grands à mon directeur de thèse Johann Trolès, Maître de conférences puis Professeur à l'Université de Rennes 1 pour sa grande disponibilité, pour ses conseils scientifiques et ses encouragements, aussi bien lors des manipulations que lors de la rédaction. Merci également pour sa connaissance du thème d'Herta, et pour sa « réussite » au scellage.

J'adresse un merci particulier à Laurent Brilland, ingénieur PERFOS au laboratoire Verres et Céramiques, pour ses éclairages sur l'optique, sa détermination, sa patience, ses encouragements. Merci pour ces longues discussions et nombreux débats scientifiques. Merci de m'avoir supporté pendant ces trois ans, presque quotidiennement, avec toujours autant de bonne humeur et de disponibilité.

Merci aux personnes qui ont contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit : Thierry Chartier, Nam, Monique Thual, Minh-Duc de l'ENSSAT, Nicholas Traynor, David Mechin, Achille Monteville, Denis Tregoat, Laurent Provino de PERFOS, Georges Boudebs et Kamil Fedus du laboratoire POMA d'Angers, Gilles Renversez de l'Institut Fresnel à Marseille, Olivier Vasseur, Guillaume Canat, Mathieu Duhant de l'ONERA, Michelle Sergent de l'Université d'Aix Marseille, Jean-Christophe Sangleboeuf, Patrick Houizot, Fabrice Célarié, Yann Guéguen, Hervé Orain du LARMAUR, Laurent Calvez, Frédéric Charpentier, Xiang-Hua Zhang, Perrine Toupin de l'équipe Verres et Céramiques pour leurs contributions et leurs savoirs.

Merci à Thierry Pain, toujours disponible et efficace, pour savoir souffler le verre de la meilleure des façons, son ingéniosité et sa passion, ainsi que pour sa maîtrise du badminton. Merci à Thierry Jouan pour sa disponibilité, son sourire, son combat syndical pas toujours facile à assumer. Je te dois un goupillon... Merci à Hervé Orain pour sa bonne humeur et sa disponibilité, ses idées et son ingéniosité.

Merci à Didier, Aline, Corinne pour leur sourire et leur efficacité. Merci à tous les membres permanents du laboratoire Verres et Céramiques pour la bonne humeur ambiante, qui permet de travailler sereinement, et pour les nombreux conseils et coups de main pendant ces trois années de thèse.

Merci particulièrement à Grand Fred, MuUut's, Ninie, P'ti Fred, Yaya, MLA, Patou la patoche, Gaëlle pour m'avoir montré la voie. Merci à Eric, Melinda, Jean-Claude et Shao de m'avoir supporté dans leur bureau. Merci à Supertêtu, Supersoufflette, Pine d'huître, Sallus Phraide pour les TP du vendredi aprèm. Merci à Clément, Mathieu H, Perrine de Torc, Marie-Laure, Fred C, tata Catherine,

Eric, Mélinda, Laurents, Jérémy-Christopher, Allison, Ellyn, Yinsheng, Guang, Changgui, Céline, Bo, Bai, Claire avec qui c'est toujours un plaisir de partager la paillasse.

Merci à Perrine pour son travail pendant ma rédaction, pour ses records en cours et à venir, et pour sa petite Se-H. Merci également à Radwan pour sa contribution.

Merci à Philippe et Yann, pour leur détermination à construire des murs, leur amitié profonde et les 2 années passées à vivre avec eux.

Merci à Li, Chloé, le Bubuland (Phil, Nounou, Olive, Bubu, Crazy, Lichette, Flo, Béa, Alex, Elise, Aurélie, Aline, Tony), H, Jojo et Laulau (et Marin), Flo la faisane, Pierre Biloute, Kevin, merci à Alex, Mamzelle Soleil, merci à Julien, Ella, Nolwenn, Antoine, Eric, Reclai, Dam, Fan, JC, Fif, David, Maud, Arnaud, merci à Mi, Dave, Ro, Kant, Petter Hansson, merci à Céline, merci à Jean-Pierre et au « groupe 10 » Alexis, Matthias, Sarah, Olivier, Livia, Sam et les autres, merci aux bouchers.

Merci à mes parents et à ma sœur qui ont tout de suite assimilé le concept des fibres microstructurées et ont su être visionnaires quant à leur intérêt. Merci pour leurs encouragements. Merci également à mes nombreux oncles, tantes et cousins, mes grands-mères.

Merci mention spéciale pour Mélinda qui a du me supporter presque plus de 24h/24 pendant les périodes les plus difficiles de la thèse. Et finalement aussi pour les meilleurs moments.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : Fibres optiques spéciales

I.1 Introduction 6
I.2 Intérêt des fibres spéciales (non silice).....8
2.1 Fenêtres de transmission en fonction de la composition.....8
2.2 Propriétés thermiques spécifiques.....8
2.3 Indices de réfraction linéaire et non linéaire.....9
2.4 Dispersion chromatique.....11
2.5 Introduction à l'optique non linéaire.....11
2.5.a) Origine de la non linéarité optique.....11
2.5.b) Effets non linéaires et génération de supercontinuum...12
I.3 Fibres microstructurées non silice.....14
3.1 Les fibres de silicates de plomb et de bismuth.....14
3.2 Les fibres de tellurites (oxydes de tellure).....23
3.3 Les fibres en verres de fluorures.....27
3.4 Les fibres en AgCl-AgBr.....28
3.5 Les fibres composites.....29
3.6 Les fibres en verres de chalcogénures.....31
I.4. Vers de nouvelles sources IR.....33
4.1 Sources supercontinuum IR.....33
4.2 Autres sources.....37
I.5. Conclusion.....39
I.6. Bibliographie.....41

CHAPITRE II : Matériaux, méthode « Stack and Draw » et ses limites

II.1 Introduction.....48

II.2 Propriétés physiques.....50

2.1 Température de transition vitreuse.....50

2.2 Température de cristallisation.....51

2.3 Coefficient de dilatation.....51

2.4 Viscosité.....53

II.3 Propriétés optiques.....53

3.1 Indice de réfraction linéaire.....54

3.1.a) Définition.....54

3.1.b) Mesures.....54

3.2 Gap optique.....58

3.3 Absorption multiphonon.....59

3.4 Bandes d'absorption.....59

3.5 Indice non linéaire.....60

II.4. Fabrication et purifications des verres de chalcogénures.....62

4.1 Fabrication d'une fibre en verre de chalcogénures.....62

4.1.a) Fabrication du verre.....62

4.1.b) Fibrage.....63

4.2 Purifications des verres au sélénium.....64

II.5. Fibres microstructurées par la méthode « Stack and Draw ».....66

5.1 Préparation d'un tube de verre.....66

5.2 Empilement ou « Stacking ».....67

5.3 Fibrage des fibres microstructurées.....69

5.4 Manchonnage.....70

II.6. Limites de cette méthode.....71

II.7. Conclusion.....74

II.8. Bibliographie.....75

CHAPITRE III : Fabrication de préformes microstructurées par moulage

III.1 Nouvelle méthode pour améliorer les pertes optiques.....78

III.2 Principe de la méthode, description.....80

2.1 Principe général du moulage d'un verre.....80

2.2 Préparation du moule.....81

III.3 Limites de cette méthode, et paramètres clés.....84

3.1 Températures.....84

3.2 Capillaires.....87

3.3 Fibrage en deux étapes.....90

III.4. Résultats.....92

4.1 $As_{38}Se_{62}$.....93

4.1.a) Intérêt de $As_{38}Se_{62}$.....93

4.1.b) Optique non linéaire : γ élevé.....93

4.1.c) Vers une fibre infiniment monomode.....95

4.1.d) Vers la détection du CO_2.....97

4.1.e) Effet du moulage sur le verre et vieillissement.....98

4.2 $Te_2As_3Se_5$.....100

4.2.a) Intérêt du $Te_2As_3Se_5$.....100

4.2.b) Résultats obtenus avec le $Te_2As_3Se_5$.....100

4.3 $GeSe_4$.....102

4.4 As_2S_3.....104

III.5. Conclusion.....106

III.6. Bibliographie.....107

CHAPITRE IV : Détermination de composition par plan d'expérience

IV.1 Introduction.....110
IV.2 Plan d'expériences et système étudié.....111
2.1 Le système étudié.....111
2.2 Le modèle.....113
2.3 Exemple de la Tg.....113
IV.3 Résultats et modélisations.....116
IV.4 Détermination de la composition optimale.....121
4.1 Critères de choix.....121
4.2 Composition choisie.....122
4.3 Fibrage.....123
IV.5 Conclusion.....124
IV.6 Bibliographie.....125

CHAPITRE V : Effets non linéaires observés

V.1 Introduction.....128
V.2 Automodulation de phase (SPM).....129
2.1 Fonctionnement et applications.....129
2.2 SPM dans les fibres microstructurées en chalcogénures.....131
V.3 Effet Raman.....134
3.1 Fonctionnement et applications.....134
3.2 Effet Raman dans les fibres microstructurées en chalcogénures..135
V.4 Conclusion.....139
V.5 Bibliographie.....140

CONCLUSION GENERALE 141
ANNEXE 143

Introduction générale

Introduction générale

Les fibres optiques ont fait leur apparition dans les années 1970. Depuis, elles ont été largement exploitées pour les télécommunications, et y sont pour beaucoup dans le développement rapide des réseaux internet à haut débit. Le transport d'information est en effet beaucoup plus rapide et plus propre par le biais de signaux lumineux comparés aux signaux électriques. Le domaine des télécommunications n'est pas le seul domaine d'exploitation des fibres. On peut citer les lasers fibrés, l'interférométrie, la spectroscopie comme autres exemples d'applications. Le rôle des fibres est généralement le transport passif de signal. De plus en plus, de nouvelles utilisations des fibres sont liées à l'optique non linéaire. Certains effets non linéaires peuvent être importants et être exploités pour la régénération de signal, pour la conversion en longueur d'onde, ou pour la génération de sources larges bandes.

Les fibres classiques sont composées de silice, qui peut être dopée au germanium ou aux terres rares. Hormis la silice, certains matériaux alternatifs présentent également les propriétés requises pour la fabrication de fibres optiques et offrent des caractéristiques différentes. Ces matériaux présentent des températures de ramollissement bien inférieures à la silice et sont très régulièrement désignés sous le terme de « soft materials ». Deux des avantages des « soft materials » sont notamment la transparence étendue dans l'infrarouge (les fibres silice ne transmettent pas au-delà de 2 µm) et les fortes non linéarités. Les fibres de polymères, de verres de fluorures, de tellurites, d'oxydes lourds, ou de chalcogénures sont de bons exemples de fibres transparentes au-delà de 2 µm, et jusqu'à 1000 fois plus non linéaires que la silice.

Les fibres silice et en « soft materials » sont généralement des fibres à saut d'indice, de géométrie cœur-gaine. Dans ces fibres, la lumière est guidée dans un cœur d'indice n_1, positionné au centre d'une gaine d'indice n_2, à condition que n_2 soit légèrement inférieur à n_1.

Depuis les années 1990, des fibres microstructurées, ou fibres à cristaux photoniques, présentant des géométries originales, sont l'objet de nombreux travaux. Ces fibres ont la particularité de posséder des canaux d'air sur toute la longueur de la fibre. Ces canaux permettent de modifier l'indice global d'une partie de la fibre et donc de guider la lumière au centre de l'arrangement de canaux. En fonction de la géométrie des fibres microstructurées, les applications sont diverses et variées. En effet, les fibres peuvent guider un signal monomode sur des très larges fenêtres de longueurs d'onde, et les géométries de fibres à petits cœurs permettent d'exacerber les effets non linéaires.

Des fibres microstructurées ont déjà été réalisées dans divers matériaux, notamment la silice et certains « soft materials ». Les fibres microstructurées en silice sont fabriquées par la technique du « stack and draw », qui consiste à empiler des capillaires de façon à obtenir la géométrie de trous voulue et de fibrer cet empilement. L'étape du fibrage permet d'obtenir une géométrie de fibre homothétique à l'empilement. Les « soft materials » permettent de varier les procédures de fabrication des fibres microstructurées, du fait de leurs plus basses températures de transition vitreuse, et d'élargir la gamme d'applications de ces fibres.

Les verres de chalcogénures font partie des « soft materials ». Ce sont des verres à base d'un ou plusieurs éléments chalcogènes, c'est-à-dire le soufre, le sélénium et le tellure. Ces

éléments sont associés à l'arsenic, au germanium, à l'antimoine, etc. pour former des verres. Ces verres ont deux particularités optiques remarquables : ils peuvent être transparents dans l'infrarouge, jusqu'à 25 µm, et ils ont de forts indices linéaires et non linéaires.

La combinaison des verres transparents dans l'infrarouge, fortement non linéaires, et de la géométrie microstructurée offre des possibilités pour des applications en optique, linéaire et non linéaire, dans l'infrarouge. Par exemple, les fibres monomodes microstructurées en verres de chalcogénures peuvent être utilisées pour la contre mesure optique, la chirurgie laser, l'interférométrie d'annulation spatiale, mais aussi pour la détection de polluants et d'espèces chimiques en spectroscopie. Des fibres de géométries exacerbant les effets non linéaires devraient permettre de générer des sources larges bandes dans l'infrarouge, qui sont utiles pour la spectroscopie, pour des applications militaires de tomographie, de métrologie.

Les effets non linéaires dépendent de plusieurs facteurs, dont en particulier la longueur d'interaction de la lumière avec le matériau, l'indice non linéaire du matériau et l'intensité du signal. L'indice non linéaire des verres de chalcogénures est jusqu'à 1000 fois plus important que celui de la silice. Les longueurs de fibres utilisées pour obtenir des effets non linéaires comparables sont donc théoriquement jusqu'à 1000 fois plus petites, à condition d'avoir des pertes optiques équivalentes. De plus, pour la génération d'effets non linéaires à des longueurs d'onde supérieures à la transparence de la silice (2 - 2,5 µm), celle-ci n'est plus utilisable. En revanche, les fibres microstructurées en verres de chalcogénures peuvent permettre d'obtenir des effets non linéaires importants, sur de courtes distances, dans l'infrarouge.

Les verres de chalcogénures sont donc de bons candidats pour les applications en optique non linéaire dans l'infrarouge. Cependant, ce ne sont pas les seuls verres qui sont étudiés, en particulier sous la forme de fibres microstructurées. On peut citer par exemple les verres d'oxydes de plomb et de bismuth, les fluorures, les tellurites. Dans le chapitre I, les effets non linéaires présents dans les verres sont décrits, puis les compositions utilisées pour la fabrication de fibres microstructurées en vue de génération de supercontinuum sont présentées. Différentes méthodes de fabrication des fibres microstructurées, en fonction des compositions vitreuses, sont abordées.

Le chapitre II présente la méthode de fabrication de fibres microstructurées en verres de chalcogénures la plus couramment utilisée pour l'instant, le Stack and Draw. Le Stack and Draw est utilisé pour les fibres silice et ne pose pas de problème notable. Lors de cette thèse, il a été démontré que dans le cas des verres de chalcogénures, les capillaires ne s'interpénètrent pas lors du fibrage et induisent de fortes pertes dans les fibres microstructurées. Les limites de cette méthode sont décrites en fin de chapitre.

En conséquence des fortes pertes induites dans les fibres par la méthode du Stack and Draw, une nouvelle méthode mise au point pendant cette thèse est décrite dans le chapitre III. Cette méthode, basée sur le principe du moulage, est appliquée à plusieurs compositions de verres, notamment des verres de séléniures. Pour le verre As-Se, différentes géométries de fibres sont obtenues, pour des applications en optique non linéaire, des fibres infiniment monomodes et d'autres pour la détection de CO_2. Le verre TAS dont la transmission s'étend jusqu'à 12 µm

dans l'infrarouge, donne des fibres monomodes dans la bande III (entre 8 et 12 µm). Des essais sur les compositions $GeSe_4$ et As_2S_3 sont également présentés.

Dans le chapitre IV, la recherche de verres pour des fibres non linéaires est abordée. Une méthode employée pour la première fois au laboratoire est testée pour la détermination de la composition la plus intéressante d'un système vitreux. Les propriétés optiques (indice, indice non linéaire, absorption non linéaire, band gap) et physiques (températures de transition vitreuse et de cristallisation, différence entre ces deux températures ΔT) du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI sont explorées grâce à un plan d'expériences. Des cartographies de ces propriétés en fonction de la composition vitreuse sont dressées et permettent la sélection d'une composition qui est le meilleur compromis pour obtenir une fibre qui soit fortement non linéaire. Les critères retenus pour la sélection du verre sont une basse Tg de façon à pouvoir mouler le verre pour en faire une fibre microstructurée, un fort ΔT pour assurer une stabilité au verre, et de bonnes propriétés non linéaires. Enfin, une fibre de cette composition a été réalisée et démontre la faisabilité d'une fibre fortement non linéaire à basse Tg dans le système GeS_2-Sb_2S_3-CsI.

Le dernier chapitre présente des résultats non linéaires obtenus dans les fibres microstructurées en verres de chalcogénures. En particulier, l'automodulation de phase a été observée dans plusieurs fibres. Certaines de ces fibres peuvent être utilisées dans le cadre de la régénération de signaux par le biais d'un régénérateur de Mamyshev. En second point, la diffusion Raman a été observée dans plusieurs fibres, et dans un « taper ». Une fibre à petit cœur a permis de générer une cascade Raman comprenant 3 ordres Stokes. Les fibres microstructurées en verres de chalcogénures fabriquées lors de cette thèse permettent donc de générer des effets non linéaires prometteurs en vue de la génération de supercontinuum.

Chapitre I :

Fibres optiques spéciales

Table des matières

I.1. Introduction 6
I.2. Intérêt des fibres spéciales (non silice) 8
I.2.1. Fenêtres de transmission en fonction de la composition 8
I.2.2. Propriétés thermiques spécifiques 8
I.2.3. Indices de réfraction linéaire et non linéaire 9
I.2.4. Dispersion chromatique 11
I.2.5. Introduction à l'optique non linéaire 11
2.5.a) Origine de la non linéarité optique 11
2.5.b) Effets non linéaires et génération de supercontinuum 12
I.3. Fibres microstructurées non silice 14
I.3.1. Les fibres de silicates de plomb et de bismuth 14
I.3.2. Les fibres de tellurites (oxydes de tellure) 23
I.3.3. Les fibres en verres de fluorures 27
I.3.4. Les fibres en AgCl-AgBr 28
I.3.5. Les fibres composites 29
I.3.6. Les fibres en verres de chalcogénures 31
I.4. Vers de nouvelles sources IR 33
I.4.1. Sources supercontinuum IR 33
I.4.2. Autres sources 37
I.5. Conclusion 39
I.6. Bibliographie 41

I.1. Introduction

Les technologies liées à la fibre optique concernaient récemment encore essentiellement les télécommunications. Les fibres optiques utilisées dans ce domaine sont en silice. Ce verre présente de nombreux avantages pour une utilisation à grande échelle : faible atténuation, tenue mécanique suffisante pour être déployé sur de grandes distances, dopage aux terres rares, une fenêtre de transmission qui s'étend de l'ultraviolet au proche infrarouge, et une forte industrialisation. Tous ces facteurs font que les fibres silice sont utilisées pour la télécommunication sur des dizaines de millions de kilomètres.

Les fibres en silice classiques sont composées d'un cœur et d'une gaine d'indices de réfraction différents afin de guider la lumière dans le cœur. D'autres fibres sont également étudiées, les fibres dites microstructurées, ou à cristaux photoniques, qui sont composées de trous disposés dans une géométrie hexagonale, et qui permettent le guidage de la lumière dans un cœur plein ou creux. En fonction de la géométrie des trous, ces fibres peuvent avoir deux avantages majeurs : elles permettent d'obtenir un guidage monomode large bande, et/ou d'exacerber les effets non linéaires dus au matériau, en l'occurrence la silice. Les fibres microstructurées en silice sont donc utilisées pour la génération de nombreux effets non linéaires, tels que l'automodulation de phase, les cascades Raman et la génération de supercontinuum par combinaison d'effets non linéaires (source large bande)…

Il existe d'autres verres qui sont utilisés pour la fabrication de fibres optiques, notamment microstructurées. Des verres à températures de transition vitreuse inférieures à celle de la silice (≈ 1200 °C), qui sont appelés « soft materials ». Ces faibles températures de transition vitreuse permettent d'envisager de nouvelles méthodes de fabrication des fibres, telles que l'extrusion ou le moulage. Les soft materials présentés dans ce chapitre sont les borosilicates de plomb, de bismuth, les tellurites, les fluorures et les chalcogénures. D'autres matériaux non vitreux seront également présentés, car ils peuvent également être mis sous forme de fibres microstructurées. Ces fibres microstructurées non silice sont appelées dans cette thèse les fibres spéciales.

Parmi les propriétés de ces soft materials, on peut citer notamment une fenêtre de transmission étendue vers l'infrarouge. Si celle de la silice s'arrête vers 4 µm sous forme de matériau massif, les soft materials peuvent transmettre jusqu'à 25 µm. La fenêtre de transparence élargie dans l'infrarouge peut être exploitée par de nombreuses applications qui concernent les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 µm.

Une autre de leurs propriétés intéressante est leur forte non linéarité, qui peut être jusqu'à 1000 fois plus importante que celle de la silice. Ces matériaux peuvent donc être utilisés pour des applications en optique non linéaire pour la réalisation de fonctions optiques compactes. La combinaison de ces propriétés avec celles des fibres microstructurées laisse entrevoir l'émergence de nouvelles applications, non seulement aux longueurs d'onde télécom, mais aussi dans le moyen infrarouge.

Les applications nécessitant des fibres microstructurées sont nombreuses : Certaines applications militaires de tomographie et de métrologie nécessitent des sources larges bandes,

qui peuvent être générées à partir d'effets non linéaires dans les fibres. Le transport de puissance est impliqué dans la découpe laser, la contre mesure optique, la chirurgie laser, l'interférométrie d'annulation spatiale. Des sources infrarouges cohérentes sont nécessaires pour la détection d'espèces chimiques et biologiques par spectroscopie. En effet, les sources actuellement développées, tels que les corps noirs, ne sont pas cohérentes. Pour la fabrication de sources infrarouges, les fibres microstructurées ne sont pas la seule solution envisagée. D'autres pistes sont explorées pour la génération de supercontinuum, comme par exemple des fibres effilées, des fibres monocristallines, ou des nanofils de verres. D'autre part, d'autres sources infrarouges, ne concernant pas les sources larges bandes, sont l'objet de nombreuses recherches. Citons par exemple les diodes ou les lasers à cascade quantique.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire l'intérêt des fibres microstructurées en soft materials, à l'exception des polymères, qui ne présentent pas d'intérêt pour cette thèse, puisque leur transmission s'étend peu dans l'infrarouge. Les fenêtres de transparence des différents matériaux et les effets non linéaires présents dans les fibres sont présentés. Ensuite, nous verrons l'état de l'art concernant les fibres microstructurées en soft materials déjà existantes, ainsi que les méthodes de fabrication utilisées pour la fabrication de ces fibres. Nous verrons également quelles sont les géométries envisagées en fonction des applications visées, que ce soit les sources larges bandes, ou les utilisations dans l'infrarouge moyen. Nous finirons par voir les méthodes alternatives pour obtenir un supercontinuum dans l'infrarouge et les moyens envisagés pour la fabrication de sources infrarouges.

I.2. Intérêt des fibres spéciales (non silice)

Les fibres spéciales, c'est-à-dire non-silice, ont pour principaux intérêts leurs fortes propriétés non linéaires et leur transmission étendue dans l'infrarouge.

I.2.1. Fenêtres de transmission en fonction de la composition

Les fenêtres de transmission des différentes familles de verres sont présentées *Figure I.1*.

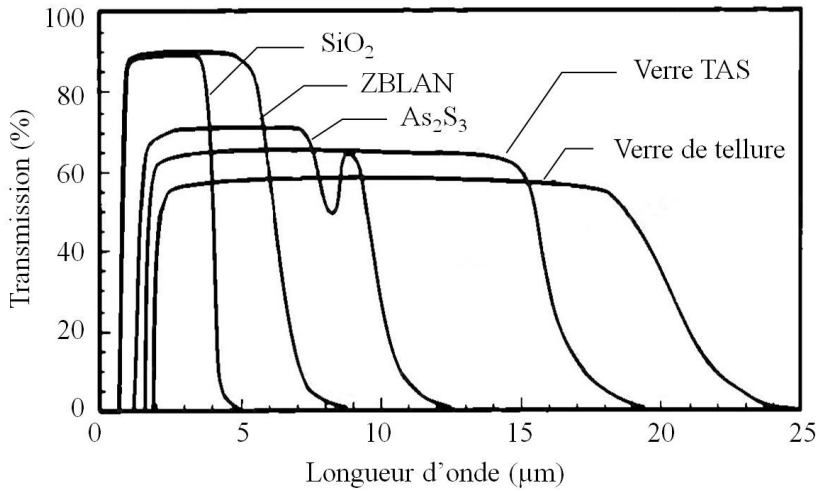


Figure I.1 : Fenêtres de transmission de différents verres de silice, fluorures, sulfures, séléniures et tellurures.

La silice transmet de l'UV jusqu'à 4 µm [1], le ZBLAN, qui est un verre de fluorozirconates, jusqu'à 7 µm [2], suivant l'épaisseur du matériau traversé. Les verres de chalcogénures permettent d'ouvrir des fenêtres optiques qui s'étendent jusqu'à 10 µm pour les verres au soufre, 15 µm pour les verres au sélénium et au-delà de 25 µm pour les verres au tellure [3]. Les verres Schott SF57 et SF6, à base de silice et d'oxydes de plomb, sont transparents de l'UV à 2,5 µm [4]. Cependant, certains silicates de plomb peuvent transmettre jusqu'à 4,5 µm [1]. Les verres de germanates commercialisés par Schott et Corning sont transparents jusqu'à 5,5 µm [1]. Les verres à base d'oxydes lourds, tels que les oxydes de bismuth, peuvent être transparents jusqu'à 8 µm [5]. Les tellurites sont transparents jusqu'à 5 µm [6].

I.2.2. Propriétés thermiques spécifiques

Une des propriétés caractéristiques des verres est leur température de transition vitreuse (Tg). Selon la famille ou la composition des verres, la Tg varie entre la température ambiante et 600 °C pour les « soft materials » (voir *Tableau I.1*). Cependant, les gammes de températures de travail sont plus étroites (typiquement 100°C alors que pour la silice c'est de l'ordre de 600°C [7]). Cette différence est directement liée au comportement en viscosité, beaucoup plus prononcé dans les verres spéciaux (*Figure I.2*). Néanmoins leurs relativement basses températures de transition vitreuse T_g comparées à celle de la silice (≈ 1200 °C) offrent la possibilité d'utiliser de nouveaux procédés pour la fabrication des fibres microstructurées, tel que l'extrusion ou le moulage. En effet, des fibres microstructurées ont été réalisées par extrusion [8, 9], mais aussi par la technique utilisée couramment pour la silice, le stack and draw [10, 11], par perçage [7], moulage [12] ou enroulement de couches [13]. Ces résultats sont présentés dans les prochains paragraphes.

Tableau I.1 : Températures de transitions vitreuses et points de ramollissement de différents verres non silice.

Verre	**T_g (°C)**	**T de ramollissement (°C)**
SF6	423	538
SF57 ($PbO-SiO_2$)	414	519
SF59 ($SiO_2-B_2O_3-PbO$)	362	400
Tellurite (TeO_2 – ZnO)	300	350
GLS ($Ga_2S_3-La_2S_3$)	550	600

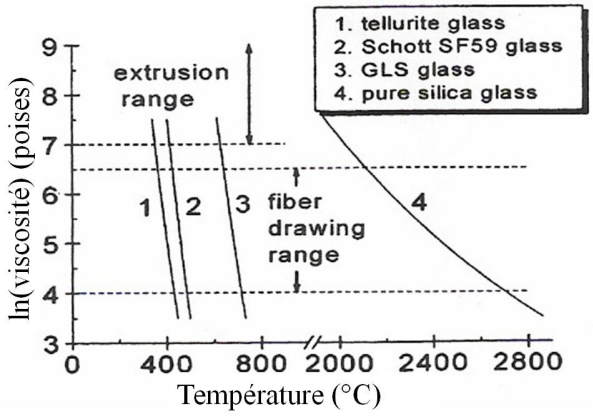


Figure I.2 : Viscosité de verres optiques typiques : 1) un tellurite ($75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$) fait en laboratoire, 2) un verre de la société Schott SF59 (SiO_2-B_2O_3-PbO), 3) GLS (65 Ga_2S_3-$32La_2S_3$-$3La_2O_3$) fait en laboratoire, 4) silice pure (SiO_2), [7]

T_g est la température au-dessus de laquelle les verres deviennent plus fluides. Elle correspond à une viscosité de 10^{13} poises. En dessous de cette température, le verre présente le comportement d'un corps solide élastique. Au-dessus il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique). La température de ramollissement correspond à une viscosité de $10^{7.6}$ poises [14], les températures de fibrage des verres correspondent à des viscosités inférieures ou égales.

I.2.3. Indices de réfraction linéaire et non linéaire

Les indices linéaires et non linéaires des verres dépendent de leur composition. Plus le verre est composé d'éléments lourds, plus l'indice de réfraction est élevé [15]. Ils dépendent également de la position du band gap par rapport à la longueur d'onde considérée [16].

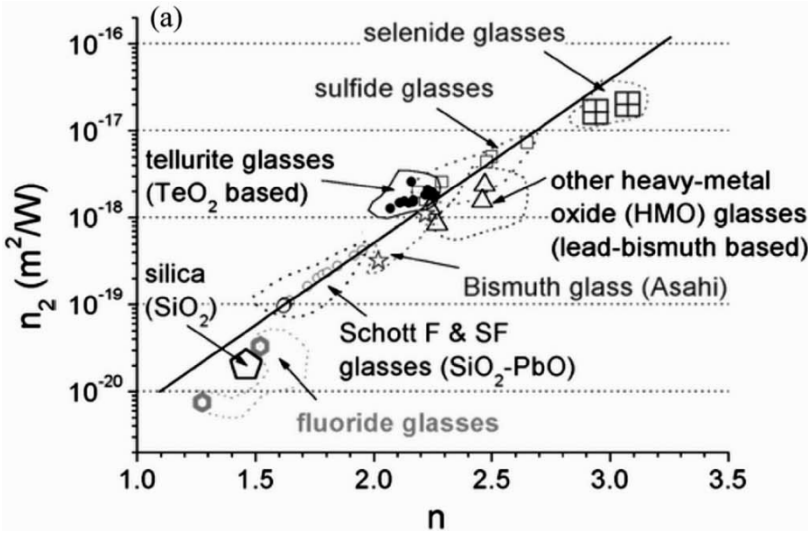


Figure I.3 : Indices linéaires et non linéaires de différentes familles de verres [15].

La silice présente les indices les plus faibles des verres référencés sur la *Figure I.3*, avec un indice proche de 1,5 et un indice non linéaire autour de 10^{-20} m²/W. Viennent ensuite les verres de fluorures, les verres d'oxydes de plomb qui ont des indices linéaires de l'ordre de 2, et des indices non linéaires de l'ordre de 10^{-19} m²/W. Les verres au bismuth, de tellurites et d'oxydes lourds ont des indices linéaires de l'ordre de 2,5 et non linéaires de l'ordre de 10^{-18} m²/W. Les verres les plus non linéaires sont les verres de séléniures et de sulfures (*Tableau I.2*), avec un indice non linéaire de l'ordre de 10^{-17} m²/W et des indices linéaires compris entre 2,2 et 3,2.

Tableau I.2 : Indices linéaires n_0 et non linéaires n_2 de différents verres [15-18].

Type de verre	**Composant principal**	**n_0**	**n_2*10^{20} (m^2W^{-1})**	**$n_2/n_{2Silice}$**
Silice (SiO_2)	SiO_2	1.45 à 1.06 µm	2.7 à 1.06 µm	1
Silicate de plomb (SF57)	$PbO-SiO_2$	1.81 à 1.06 µm	41 à 1.06 µm	15
Oxyde de bismuth	Bi_2O_3	2.02 à 1.55 µm	32 à 1.5 µm	12
Tellurite	$ZnO-TeO_2$	2.03 à 1.06 µm	51 à 1.06 µm	19
Chalcogénures :				
GLS	$Ga_2S_3-La_2S_3$	2.41 à 1.55 µm	216 à 1.55 µm	80
GLSO	$Ga_2S_3-La_2O_3$	2.25 à 1.55 µm	177 à 1.55 µm	66
As_2S_3		2.44 à 1.55µm	200 à 594 à 1.55 µm	74 à 220
As_2Se_3		2.81 à 1.55 µm	Entre 1100 et 2400 à 1.55 µm	400 à 900

Le *Tableau I.2* montre que les verres de tellurites, d'oxydes de bismuth et de silicates de plomb sont 10 à 20 fois plus non linéaires que la silice, et les verres de chalcogénures de 60 à 1000 fois. Ces verres ont donc vocation à être utilisés pour des applications non linéaires.

I.2.4. Dispersion chromatique

L'indice de réfraction d'un verre varie en fonction de la longueur d'onde. La vitesse de propagation d'une onde lumineuse varie donc également en fonction de la longueur d'onde. Un signal lumineux large en longueurs d'ondes en entrée de fibre s'élargit temporellement au fur et à mesure de sa progression dans la fibre. Ce phénomène est appelé dispersion chromatique, et peut être exprimée en $ps.nm^{-1}.km^{-1}$. La valeur de dispersion chromatique nulle (ZDW pour Zero Dispersion Wavelength) est caractéristique de chaque composition vitreuse (*Tableau I.3*). Elle peut également être liée par la géométrie de la fibre. Par exemple, pour les fibres microstructurées, plus le cœur est petit, plus la ZDW est décalée vers les courtes longueurs d'onde.

Tableau I.3 : Valeurs de longueurs d'ondes de dispersions nulles (ZDW) pour différents matériaux vitreux [15, 19, 20].

Matériau	ZDW (µm)
Silice	1,26
SF57	2,00
Oxydes de Bismuth	2,29
Tellurite	2,24
ZBLAN	1,62
GLSO	4,64
As_2S_3	4,81

Lorsque la dispersion est négative, c'est le régime de dispersion normale. Les courtes longueurs d'onde sont plus rapides. En régime de dispersion anormale (dispersion positive), les grandes longueurs d'onde sont les plus rapides.

I.2.5. Introduction à l'optique non linéaire

La fabrication du premier laser par Maiman en 1960 [21] a mis au jour de nouvelles propriétés des matériaux. Dès 1961, Franker [22] observe les premiers effets non linéaires dans un cristal de quartz à l'aide d'un laser à 694,3 nm. La réponse non linéaire du matériau s'est révélé être, dans ce cas, la génération d'une seconde harmonique à 347,2 nm. Par la suite, les études portant sur les effets non linéaires des matériaux, c'est-à-dire sur leur réponse diélectrique, ont été nombreuses.

2.5.a) Origine de la non linéarité optique

Dans le cas d'un matériau diélectrique parfait, sous l'action d'un champ électrique important, tel que celui d'un faisceau laser, les charges positives du matériau sont entraînées selon la direction du champ, et les charges négatives dans le sens inverse, générant des dipôles induits. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de considérer que seuls les électrons (les charges négatives) sont animés d'un mouvement, étant donné que les noyaux (les charges positives) ont des masses largement plus élevées que celle d'un électron.

Lorsque le champ électrique atteint des valeurs de l'ordre de l'attraction entre le noyau et les électrons, le dipôle oscille de façon anharmonique. La polarisation *P* résultante peut s'écrire en fonction des puissances croissantes du champ électrique E [23]

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} . E + \chi^{(2)} . EE + \chi^{(3)} . EEE + ... \right) \qquad \textit{Équation I.1}$$

$\chi^{(1)}$ est la susceptibilité d'ordre un. Les parties réelles et imaginaires de $\chi^{(1)}$ sont directement liées à l'indice linéaire (n_0) et à l'absorption linéaire (β) respectivement. $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités d'ordre 2 et 3, intervenant lorsque l'intensité lumineuse est grande. Ce sont les susceptibilités qui sont liées à l'indice non linéaire du milieu, et qui sont négligeables lorsque l'intensité lumineuse est faible.

Dans les milieux isotropes centrosymétriques, les susceptibilités d'ordres pairs sont nulles, car elles sont liées à la symétrie du milieu. On peut citer comme effets non linéaires d'ordre 2 la génération de seconde harmonique ou l'effet Pockels. Dans le cas des verres, qui sont des matériaux isotropes, les principaux effets non linéaires sont d'ordre 3. Nous nous intéresserons donc dans cette thèse uniquement aux effets non linéaires du troisième ordre.

2.5.b) Effets non linéaires et génération de supercontinuum

- L'effet Kerr optique

L'effet non-linéaire le plus important dans les fibres optiques est l'effet Kerr. Celui-ci apparait lorsque l'intensité du signal devient si importante qu'elle peut modifier l'indice de réfraction *n* de la fibre [24] :

$$n = n_0 + n_2 I \qquad \textit{Équation I.2}$$

Où n_0 est l'indice de réfraction linéaire, n_2 l'indice de réfraction non linéaire et I l'intensité du signal.

Cette dépendance de l'indice de réfraction à l'intensité du signal est à l'origine de certains effets non linéaires intéressants comme l'automodulation de phase (SPM pour self phase modulation) et la modulation de phase croisée [25]. La SPM sera développée dans le chapitre V, notamment au travers de l'application de régénération de signal télécom.

- L'effet Brillouin

La diffusion Brillouin résulte d'un couplage paramétrique entre une onde optique et une onde acoustique lorsque la puissance dépasse un certain seuil. Dans les fibres optiques, la diffusion Brillouin n'a lieu que dans la direction opposée à celle de l'onde incidente, et crée un décalage d'onde [23]. Les applications possibles de l'effet Brillouin sont des amplificateurs et lasers. L'effet Brillouin est également utilisé pour l'ODTR (Optical Time Domain Reflectometer) pour analyser les défauts des fibres télécom. Une autre application est la détection d'onde acoustique.

- L'effet Raman

La diffusion Raman est un processus à trois ondes couplées dans lequel l'onde de pompe génère une onde décalée en fréquence et une onde d'excitation vibrationnelle dans le milieu [23]. Ce phénomène apparait lorsque la puissance optique dépasse un certain seuil. A la différence de la diffusion Brillouin, la diffusion Raman a lieu dans les deux directions de propagation de la fibre. Le décalage en fréquence par diffusion Raman est beaucoup plus important que dans le cas de la diffusion Brillouin. Dans le cas de la diffusion Raman, on parle également d'ondes Stokes et anti-Stokes. Les ondes Stokes sont un décalage vers les grandes longueurs d'onde alors que les ondes anti-Stokes sont un décalage vers les courtes longueurs d'onde. La génération de l'effet Raman est représentée *Figure I.4*. Avec l'effet Raman, on peut mettre au point des amplificateurs et lasers par effet Raman stimulé.

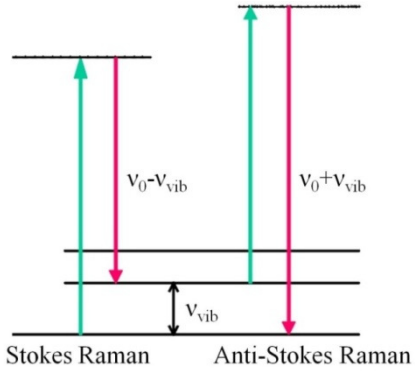


Figure I.4 : Schéma des transitions électroniques de la diffusion Raman. Destruction d'un photon de fréquence ν_0 et création d'un photon à la fréquence $\nu_0 \pm \nu_{vib}$.

Quelques exemples de valeurs de décalage Raman sont donnés dans le *Tableau I.4* pour plusieurs matériaux.

Tableau I.4 : Exemples de décalages Raman pour différents verres

Matériau	Décalage Raman
Silice	440 cm^{-1} [26]
Oxydes lourds	400 cm^{-1} [27]
As_2S_3	344 cm^{-1} [28]
As_2Se_3	240 cm^{-1} [29]

- Mélange à quatre ondes

Le processus de mélange à quatre ondes (ou FWM pour Four Wave Mixing) peut être décrit comme l'annulation de deux photons de même fréquence ou non, et la création de deux photons à des fréquences différentes (*Figure I.5*) [23]. Le mélange à quatre ondes est à la base de l'amplification paramétrique ou du phénomène d'instabilité de modulation.

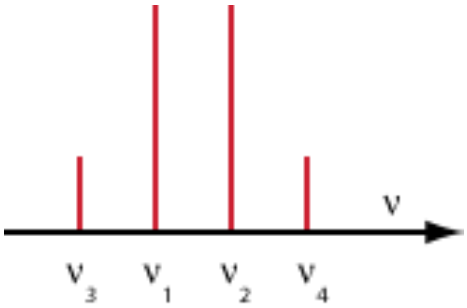


Figure I.5 : Mélange à quatre ondes : pour des ondes incidentes ν_1 et ν_2, le mélange à quatre ondes donne des ondes émises ν_3 et ν_4.

Les quelques effets non linéaires décrits ci-dessus ne représentent pas une liste exhaustive des effets non linéaires rencontrés dans les fibres. Cependant, ils sont les plus couramment rencontrés et les plus intéressants pour des applications de type génération de sources larges bandes ou régénération de signal télécom.

- Génération de supercontinuum

Le supercontinuum est un élargissement spectral généré par un milieu non linéaire à l'aide d'un signal lumineux cohérent. Il est dû à la combinaison de plusieurs effets non linéaires cités précédemment et notamment de soliton self frequency shift. Le premier supercontinuum date de 1970 [30]. Ils s'étendent dans les fibres microstructurées silice de 400 nm à 1500 nm [31]. La génération de supercontinuum est favorisée si la longueur d'onde de pompe correspond à la ZDW du milieu rencontré. En effet, à la ZDW, les vitesses de groupe sont proches et on se retrouve avec un meilleur regroupement énergétique de toutes les longueurs d'onde.

I.3. Fibres microstructurées non silice

Dans cette partie, nous reprenons les fibres microstructurées qui ont déjà été fabriquées, en précisant les différents modes de fabrication et les éventuelles générations de supercontinuum rencontrées dans ces fibres. Les fibres sont répertoriées en fonction de leur famille de verre. Les fibres microstructurées de polymères et de silice ne seront pas abordées.

I.3.1. Les fibres de silicates de plomb et de bismuth

Les verres à base d'oxydes de plomb et d'oxydes de bismuth sont généralement des silicates ou borosilicates. On peut noter que plusieurs de ces verres sont disponibles commercialement, tels que le SF57 ($42PbO-54SiO_2-2K_2O-2Na_2O$), le SF59 ($55PbO-45SiO_2$) ou le SF6 ($42PbO-54SiO_2-2,5K_2O-1,5Na_2O$).

Les coupures multiphonons de différents verres de silicates de plomb sont présentées *Figure I.6*. Ces verres ont une transmission dans l'infrarouge qui s'étend jusqu'à 4,5 µm.

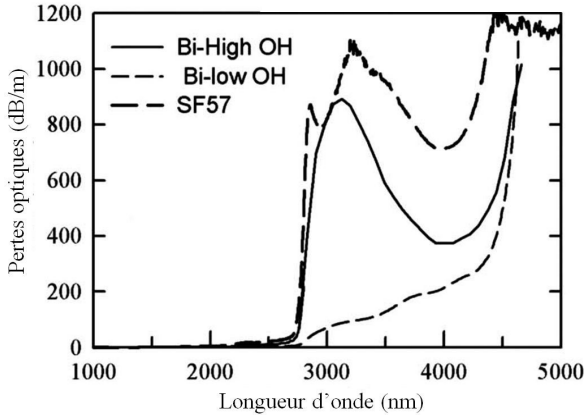


Figure I.6 : Spectres de pertes optiques de différents verres de borosilicates et de silicates de plomb. [15]

Les purifications sur les verres de silicates de plomb, visant en particulier à éliminer la bande d'absorption liée aux liaisons O-H, permettent d'élargir la fenêtre de transmission au-delà de 4 µm.

-Silicates de plomb

* L'extrusion

L'extrusion est une technique adaptée aux matériaux à basse T_g avec une gamme de température de travail faible ou aux verres qui ont une forte tendance à cristalliser. L'extrusion se fait à plus basse température que le fibrage, la température d'extrusion correspond à une viscosité comprise entre 10^9 et 10^7 poises, et permet donc de ne pas approcher la température de cristallisation. Ce procédé est spécialement adapté à la réalisation de fibres microstructurées à cœur suspendu (ou géométrie Wagon Wheel), il permet également l'accès à des structures non réalisables par stack and draw. Il s'agit d'un procédé par lequel le verre, porté au dessus de sa température de transition vitreuse (T_g), mis sous pression est contraint de traverser une filière possédant la géométrie appropriée. La *Figure I.7* illustre ce procédé.

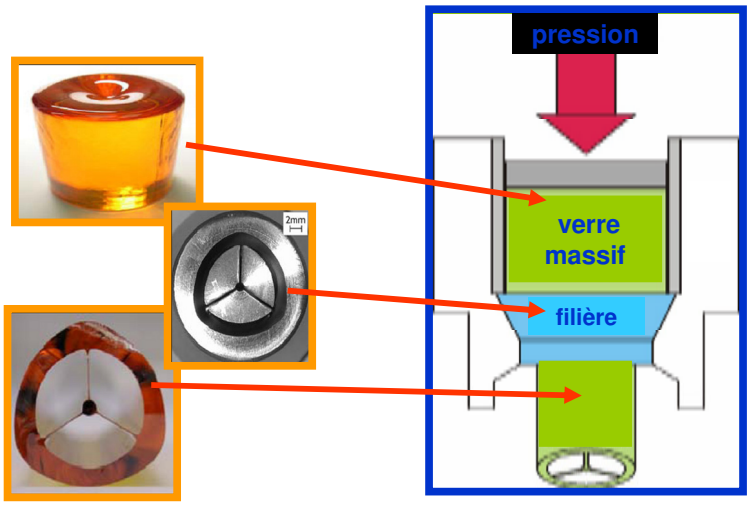


Figure I.7 : Schéma du procédé d'extrusion [32].

Cette méthode est également utilisée pour les fibres en polymères [32]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour fabriquer des préformes microstructurées en silicates de plomb. En 2002, V. Kumar publie des résultats sur des fibres microstructurées de SF6 fabriquées par extrusion [9] (*Figure I.8*).

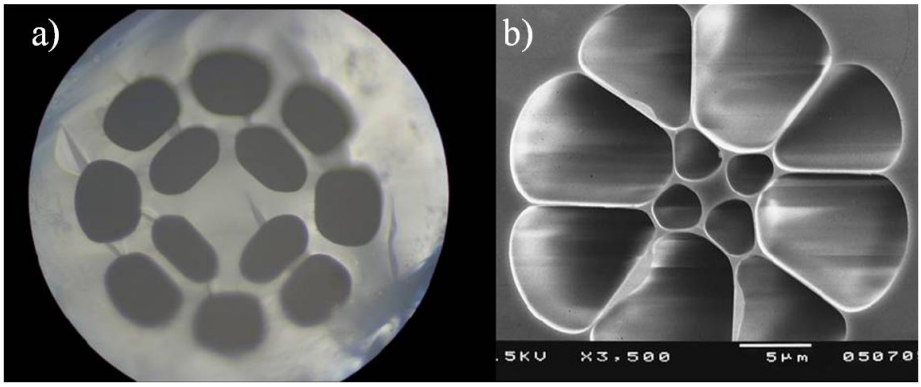


Figure I.8 : a) Photo au microscope d'une préforme microstructurée de SF6 réalisée par extrusion. La préforme fait 1 mm de diamètre et a été gainée de façon à obtenir une fibre dont le cœur est présenté en b) Photo MEB du cœur de la fibre. Le cœur a un diamètre de 2,6 µm.[9]

La fibre présentée sur la *Figure I.8* guide la lumière dans le cœur, dont l'illustration du mode est *Figure I.9*. Les pertes du cœur sont légèrement supérieures à celles du matériau, avec un minimum de 2 dB/m à 1,2 µm (*Figure I.9*).

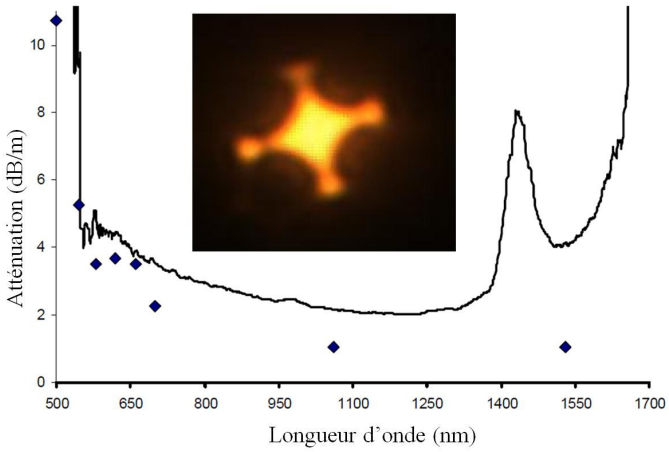


Figure I.9 : Pertes observées entre 500 et 1700 nm dans le cœur de la fibre en SF6 présentée Figure I.8 b). Les points sont les pertes du matériau. En médaillon, une image en champ proche du mode guidé dans le cœur [9].

La dispersion du mode fondamental a été mesurée dans cette fibre en fonction du diamètre du cœur (*Figure I.10*). La ZDW est atteinte pour un cœur de 2,6 µm à λ = 1,3 µm, pour un cœur de 4,0 µm à λ = 1,4 µm et autour de λ = 1,57 µm pour un cœur de 5,0 µm. Cette figure illustre bien à quel point la taille du cœur influe sur la dispersion. Plus le cœur est petit, plus la ZDW est décalée vers les courtes longueurs d'onde.

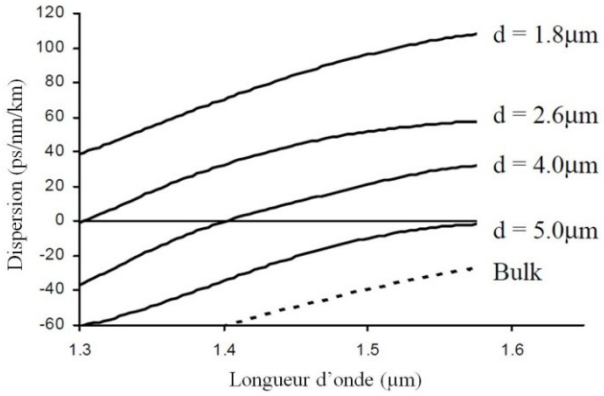


Figure I.10 : Dispersion mesurée sur le matériau (bulk) et sur la fibre de SF6, en fonction du diamètre du cœur. [9]

V. Kumar montre qu'il est possible de générer un supercontinuum dans cette fibre (*Figure I.11*), en injectant à 1,55 µm des impulsions de 100 fs à une fréquence de 80MHz et une puissance moyenne de 200 mW. Le tronçon de fibre utilisé fait 75 cm de long et a un diamètre de cœur de 2,6 µm, et donc une dispersion de l'ordre de 55 ps/nm/km à λ = 1,55 µm.

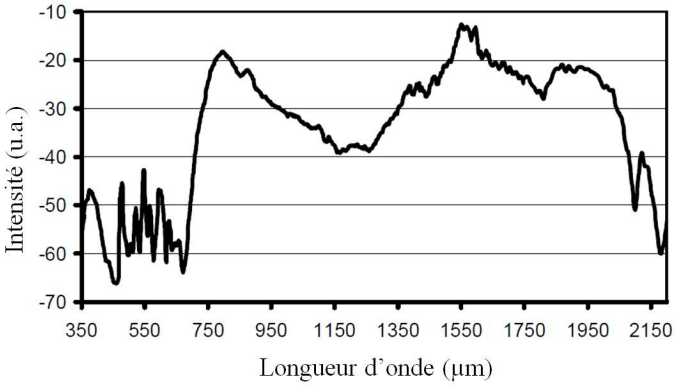


Figure I.11 : Spectre observé à la sortie d'un tronçon de 75 cm d'une fibre de SF6 de diamètre de cœur 2,6 µm. [9]

Sur le même type de fibre, un supercontinuum a été généré sur 30 cm de fibre [33], en pompant à 1,56 µm avec des impulsions de 60 fs et un taux de répétition de 59 MHz. Le continuum s'étend de 750 à plus de 1700 nm.

Encore dans ce même type de fibre, de géométrie identique, F. Onemetto a obtenu un supercontinuum sur seulement 5,7 mm de longueur [34], en pompant à 1,55 µm à l'aide d'un OPO (pour Optical Parametric Oscillator) atténué par un jeu de lame ¼ d'onde et de polariseurs. Le continuum s'étend de 350 nm à plus de 3 µm dans une fibre en SF6, de diamètre de cœur 2,5 µm et d'aire effective 9,4 µm².

De meilleures pertes optiques dans des fibres microstructurées en silicate de plomb à cœur suspendu ont été obtenues [35]. Ces fibres ont été réalisées par extrusion. Une photo d'une fibre à cœur suspendu en silicates de plomb est présentée sur la *Figure I.12a)*. Les meilleures pertes obtenues dans ces fibres à 1,55 µm sont de 2,6 dB/m. La modélisation du mode guidé donne un guidage monomode (*Figure I.12b*).

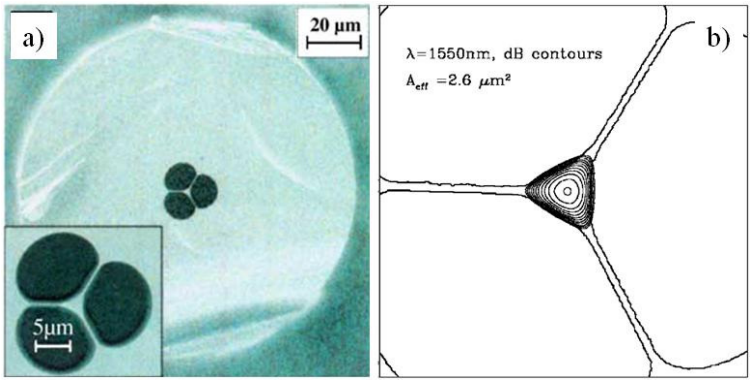


Figure I.12 : a) Photo MEB d'une fibre en SF57 obtenue par extrusion. Modélisation du profil du mode dans le cœur de la fibre à 1,55 µm. [35, 36]

Une de ces fibres à cœur suspendu en SF57 a permis d'obtenir des solitons Raman avec un laser à 1,556 µm de puissance moyenne maximale 110 mW, une durée d'impulsion de 2 ps et une fréquence de 1,25 ou 2,5 GHz [36]. La longueur de la fibre utilisée pour les solitons Raman est 2,2 m, et les pertes sont de 9 dB/m.

Ensuite, une fibre avec un cœur de diamètre inférieur au micron a été fabriquée [37]. Une photo de cette fibre, ainsi que le mode guidé sont illustrés *Figure I.13*.

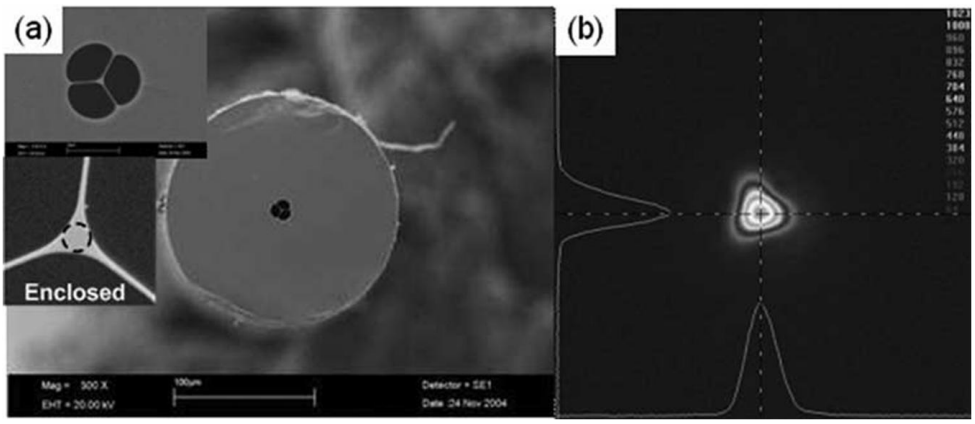


Figure I.13 : a) Photo MEB d'une fibre microstructurée en verre SF57 obtenue par extrusion. Le diamètre du cœur est d'environ 0,95 µm. b) Profil du mode guidé à 1,047 µm. [37]

Cette fibre a permis la génération d'un supercontinuum en pompant à 1,06 µm des pulsations de 300 fs à une fréquence de 80 MHz et à différentes puissances crête dans 60 cm de fibre. Le supercontinuum généré avec une longueur d'onde de pompe de 1,06 µm s'étend de 600 nm pour les petites longueurs d'onde à 1600 nm dans le proche infrarouge (*Figure I.14*).

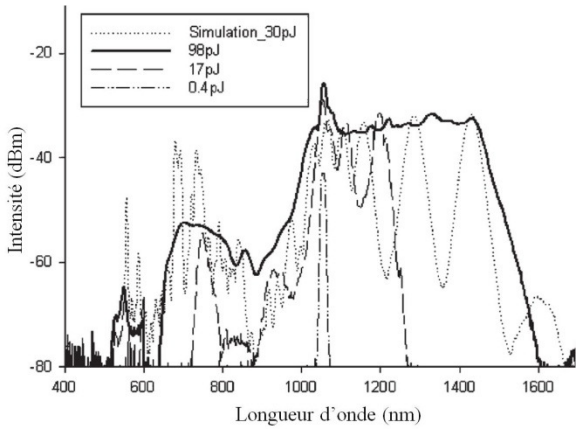


Figure I.14 : Spectres simulé et expérimentaux obtenus à différentes puissances d'injection dans la fibre microstructurée en SF57 de la Figure I.13. [37]

Ensuite, des fibres à géométries plus complexes ont été obtenues par extrusion [38] (*Figure I.15*). Cet exemple montre que des structures plus complexes peuvent être obtenues par extrusion. En effet, la préforme a 7 couronnes de trous, soit 162 trous, alors que les exemples précédents présentent 1 à 2 couronnes, soit 3 à 12 trous. Les principaux intérêts de ces fibres sont la démonstration de la gestion des formes des trous, dans un souci de contrôle de la polarisation, et le confinement de modes grâce aux nombreuses couronnes de trous.

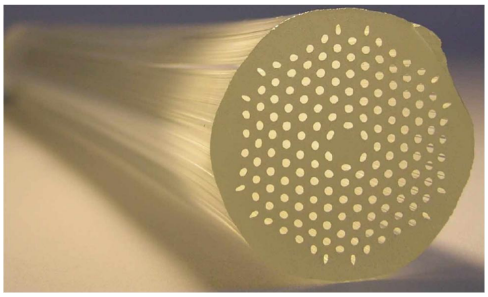


Figure I.15 : Préforme extrudée en silicate de plomb.[38]

Un autre type de fibre fait l'objet de nombreuses recherches dans les fibres microstructurées en silicates de plomb : les fibres à cœur nanométrique [39]. Des fibres avec des cœurs de diamètre inférieur au micron ont été fabriquées par extrusion (*Figure I.16*). Le fibrage a lieu en plusieurs étapes, en passant par la fabrication d'une baguette qui est ensuite fibrée dans un tube de verre, de façon à réduire la taille du cœur.

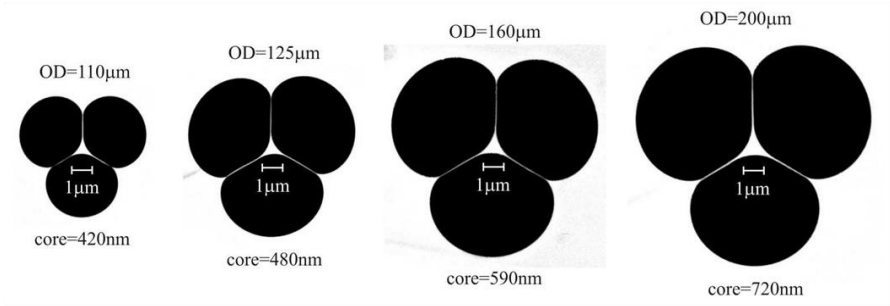


Figure I.16 : Diamètres des cœurs obtenus sur des fibres microstructurées en silicates de plomb. OD est la valeur du diamètre extérieur de la fibre. [39]

Les pertes des fibres obtenues ont été mesurées et sont présentées *Figure I.17*. Les pertes des fibres sont proches de celles du matériau pour des cœurs supérieurs à 0,61 µm. En revanche, pour des cœurs plus petits, les pertes augmentent, particulièrement aux plus grandes longueurs d'onde. Les pertes augmentent significativement dès que le cœur est de taille sub-longueur d'onde. L'interface verre-air peut être mise en cause pour expliquer ce phénomène.

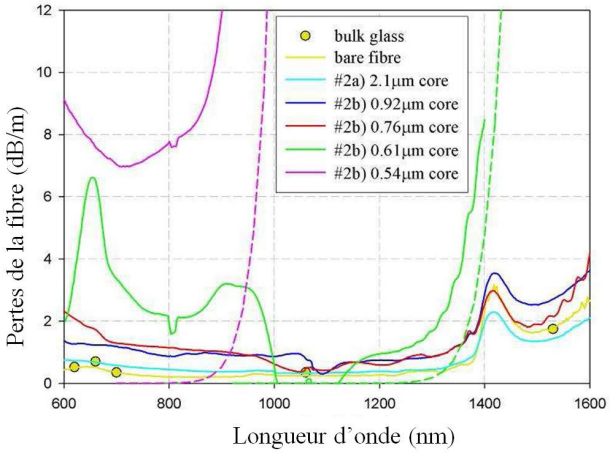


Figure I.17 : Pertes du matériau, de la fibre monoindice et des fibres à très petit cœur, toutes en silicates de plomb, en fonction de la taille du cœur. [39]

D'autres méthodes ont été utilisées pour fabriquer des fibres microstructurées en silicates de plomb. X. Feng montre qu'il est possible d'utiliser le stack and draw, mais aussi le perçage ultrasonique (*Figure I.18* [7]).

* Le Stack and Draw

Comme pour la silice, il est possible d'employer la technique du Stack and Draw pour préparer une fibre microstructurée avec les verres non silice. Cette méthode consiste à empiler des capillaires creux et à les fibrer de façon à garder la géométrie obtenue. Elle est décrite et développée dans le chapitre II de cette thèse.

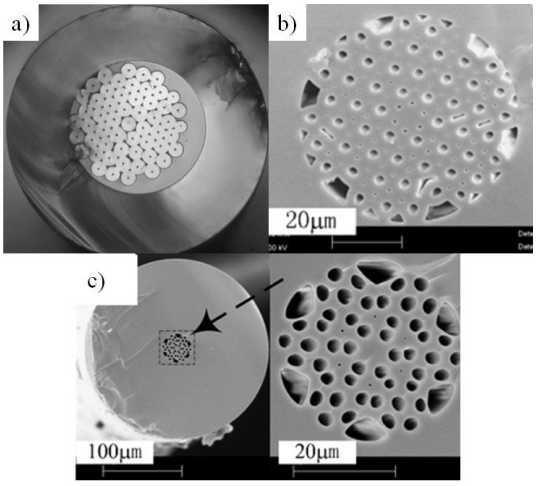


Figure I.18 : (a) Préforme de fibre de SF7 obtenue par Stack and Draw. Le cœur est dopé à 3% par du NdO. (b) Photo MEB de la fibre en SF7 fabriquée par Stack and Draw. c) Photo MEB d'une fibre en SF6 fabriquée par Stack and Draw. [7]

Les fibres microstructurées de silicates de plomb fabriquées par Stack and Draw présentées sur la *Figure I.18* sont monomodes à 1,047 µm avec une aire effective de 30 µm². [7]

* Le perçage ultrasonique

Le perçage ultrasonique a également été utilisé pour la fabrication de préforme microstructurées en SF6 [7]. Des photos de ces préformes sont présentées sur la *Figure I.19*.

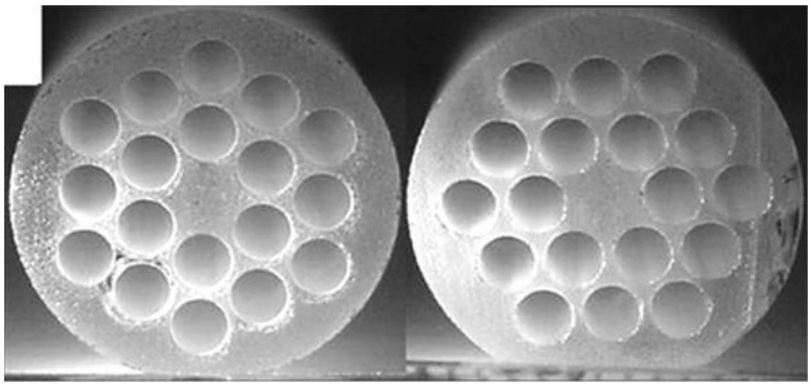


Figure I.19 : Photos de préformes en verre SF6 réalisées par perçage ultrasonique. [7]

Les trous font 2,4 mm de diamètre et 6 cm de profondeur. Ils sont espacés par des ponts de matière de 400 µm.

* Le moulage

Z. Guiyao a mis au point une méthode de moulage qui s'applique aux silicates de plomb [40]. Le verre SF6 est coulé sur un moule en acier résistant aux hautes températures et à l'oxydation. Le moule est composé d'aiguilles de 24 mm de diamètre et de 30 cm de long. Elles sont guidées par deux disques du même acier qui sont percés selon la géométrie désirée. Le moulage a lieu sous vide, 70 °C au-dessus de la Tg. La *Figure I.20b)* est un exemple des fibres microstructurées en SF6 fabriquées par moulage.

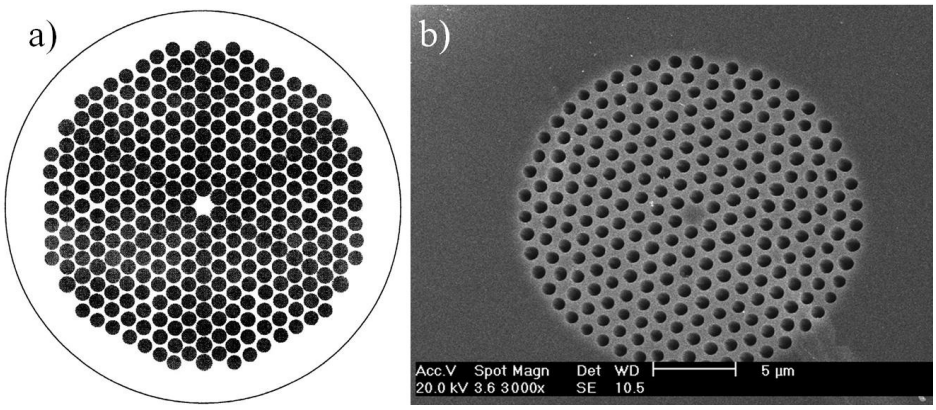


Figure I.20 : a) Schéma du moule utilisé pour le moulage des préformes de SF6. En noir les aiguilles métalliques, et en blanc l'espace dans lequel est moulé le verre. b) Photo MEB d'une fibre obtenue par moulage. [40]

Cette fibre, dont le cœur a un diamètre de l'ordre de grandeur du micron, a des pertes comprises entre 5 et 1 dB/m entre 450 et 900 nm [40-42]. L'injection d'un faisceau pulsé à 35 fs à 803 nm avec une puissance moyenne de 400 mW dans 30 cm de fibre a permis d'observer un supercontinuum de 400 nm à 1400 nm (*Figure I.21*).

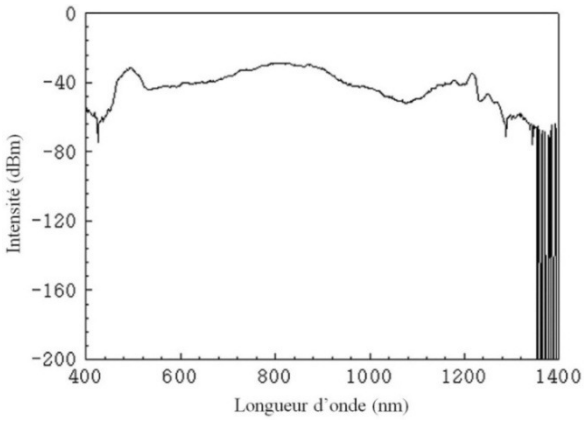


Figure I.21 : Génération de supercontinuum dans une fibre microstructurée en SF6 obtenue par moulage. [40]

Les silicates de plomb sont des matériaux qui peuvent être mis sous forme de fibres microstructurées de diverses façons, telles que l'extrusion, le Stack and Draw ou le moulage. Les pertes optiques des fibres et fibres à nano-cœurs sont de l'ordre du dB/m. Ces matériaux ont des propriétés non linéaires qui permettent la génération de supercontinuum. Cependant, leur transparence dans l'infrarouge est limitée.

- Silicates de plomb et de bismuth

Les fibres en silicate de bismuth ont une transmission qui s'étend de 600 nm à 2 µm [38]. Des fibres microstructurées en silicates de bismuth ont été fabriquées par extrusion [38, 43]. Une des fibres fabriquées par extrusion est présentée *Figure I.22*. La fibre n'est pas monomode en théorie. Cependant, comme il est possible d'exciter le mode fondamental plus facilement et/ou comme les modes d'ordre supérieurs ont des pertes élevées, le signal en sortie de fibre est celui du mode fondamental, et la fibre présente donc un caractère monomode en pratique.

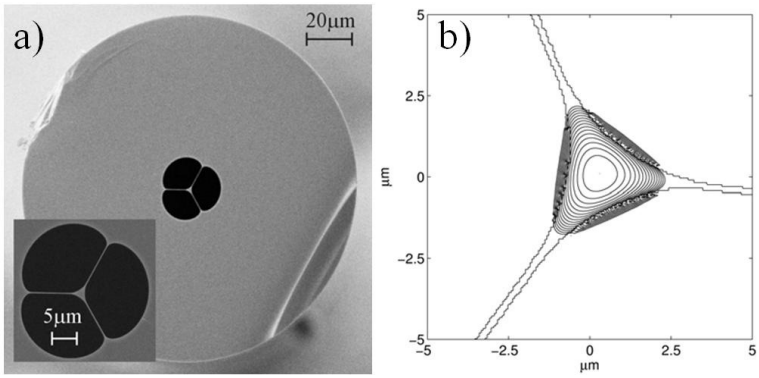


Figure I.22 : a) Photo MEB d'une fibre de silicate de bismuth obtenue par extrusion. Le cœur a un diamètre de 2,1 µm. b) Profil simulé du mode guidé dans une fibre de géométrie similaire et de diamètre de cœur 2,7 µm. [43]

Une fibre similaire a permis d'obtenir de la diffusion Raman en régime solitonique dans 53 cm de fibre, avec des impulsions de 2 ps à 1,556 µm et 9,95 GHz. Le spectre de sortie de fibre est présenté *Figure I.23* avec 3 énergies d'injection différentes.

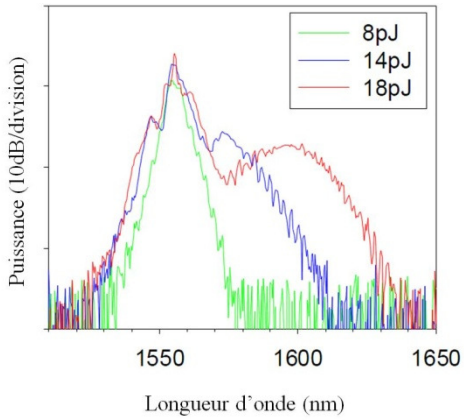


Figure I.23 : Spectre Raman en régime solitonique observé dans 53 cm de fibre microstructurée de silicate de bismuth obtenue par extrusion, de diamètre de cœur 1,8 µm, à plusieurs puissances d'injection. [43]

En 2007, des fibres à géométries plus complexes sont réalisées en silicates de bismuth par extrusion [38]. En effet, des fibres à 3 couronnes de trous (soit 36 trous) ont été fabriquées. Ce type de fibre a des pertes qui sont inférieures à 2 dB/m entre 800 et 1400 nm (*Figure I.24*).

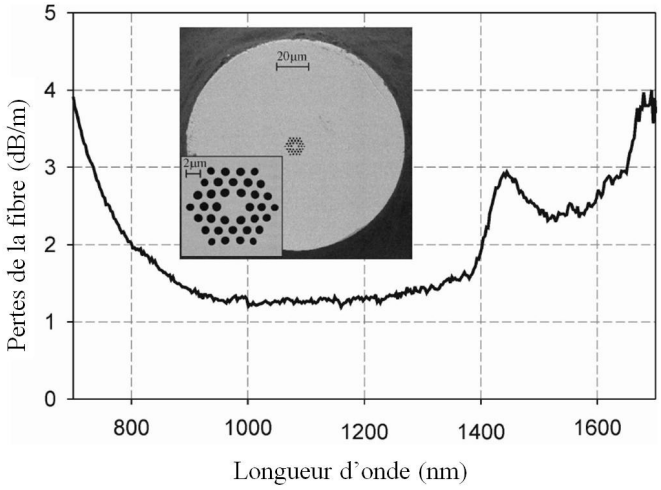


Figure I.24 : Pertes du mode guidé dans la fibre à 3 couronnes de trous présentée en médaillon. [38]

I.3.2. Les fibres de tellurites (oxydes de tellure)

Les verres d'oxyde de tellures, ou tellurites, sont principalement composés d'oxydes de tellures TeO_2 associés à d'autres oxydes tels que Na_2O, ZnO, PbO ou WO_3 [10]. Comme on l'a vu précédemment, parmi les verres d'oxydes, les tellurites présentent d'intéressantes propriétés optiques avec une transparence étendue dans l'infrarouge, *Figure I.25*, ainsi que des paramètres n_0 et n_2 élevés comparés à la silice. Ils possèdent également une meilleure solubilité des terres rares que la silice [10] ou les verres de chalcogénures [44].

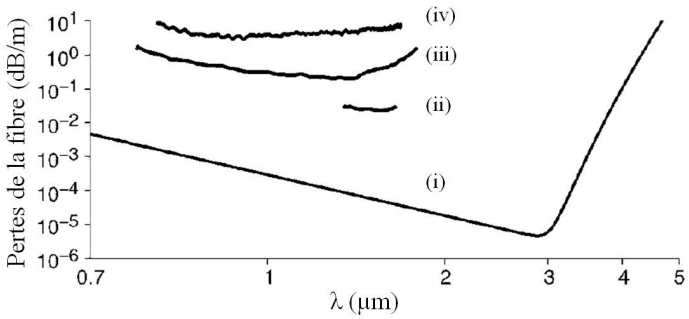


Figure I.25 : Pertes optiques d'une fibre de tellurites : (i) pertes intrinsèques de $75TeO_2$-20ZnO-$5Na_2O$ (mol.%) [45] (ii)Dans le cadre d'une fibre pour l'amplification Raman [46] (iii) Fibre à trous [47] (iv) Fibre microstructurée [6]

Même s'il est possible de fabriquer des fibres microstructurées par Stack and Draw, cette méthode est peu employée pour les tellurites car il n'existe pas de tube disponible commercialement. Cependant, E. Chillcce [10] a conçu des fibres microstructurées en tellurites par la méthode du Stack and Draw (*Figure I.26*).

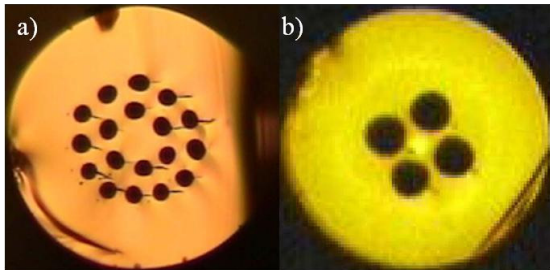


Figure I.26 : Photos de fibres tellurites obtenues par Stack and Draw [10]. Les fibres ont un diamètre de l'ordre de 125 μm. La fibre de (b) est co-dopée Er-Tm.

Mais la méthode la plus répandue pour fabriquer des fibres microstructurées en tellurites est l'extrusion. T. Monro et V. Kumar utilisent ce procédé pour la fabrication de fibres microstructurées en tellurites [6, 8, 9]. Les *Figure I.27* et *Figure I.28* sont des photos de fibres microstructurées en tellurites réalisées par extrusion.

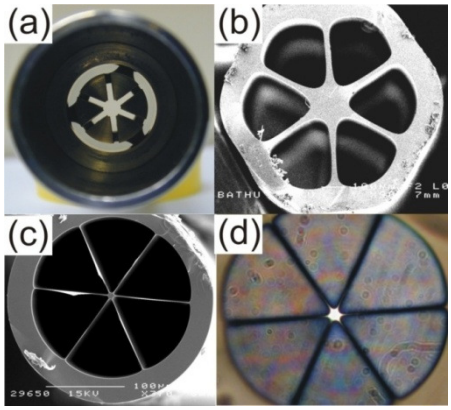


Figure I.27 : (a) Photo d'une filière utilisée pour l'extrusion de fibres microstructurées en tellurites, (b) Photo MEB d'une préforme de tellurite, de diamètre extérieur 1 mm, (c) Photo MEB d'une fibre microstructurée en tellurite, (d) Vue en transmission au microscope d'une fibre microstructurée en tellurite. [44]

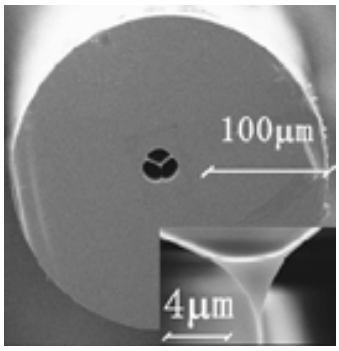


Figure I.28 : Photos MEB d'une fibre microstructurée en tellurite et vue grossie sur le cœur. [6]

Des effets non linéaires dans des fibres microstructurées en tellurites ont été observés par plusieurs équipes. En premier lieu, de la diffusion Raman a été observée dans une fibre de tellurite présentée *Figure I.27* [44], en pompant avec un laser Nd :YAG pulsé à 1,064 µm. La diffusion Raman obtenue dans cette fibre est présentée *Figure I.29*.

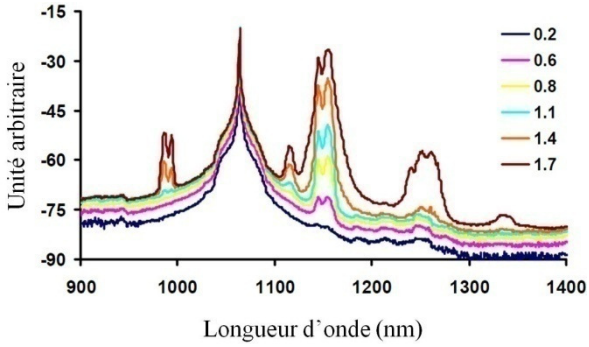


Figure I.29 : Spectre Raman stimulé dans une fibre microstructurée en tellurite d'un mètre de longueur. Les énergies figurant sur la droite du graphique sont en µJ.[44]

En 2008, Domachuk a généré un supercontinuum dans 8 mm de fibre de tellurite [48]. Le supercontinuum a été généré dans 8 mm de la fibre de la *Figure I.30* à l'aide d'un OPO à 1,55 µm. La fibre a une aire effective de 1,7 µm², un indice non linéaire de $2{,}5.10^{-19} m^2 W^{-1}$, ce qui donne un coefficient non linéaire $\gamma = 596\ W^{-1}km^{-1}$. La longueur d'onde de zéro de dispersion (ZDW pour Zero Dispersion Wavelength) de la fibre est 1380 nm, ce qui est proche de la longueur d'onde de pompe.

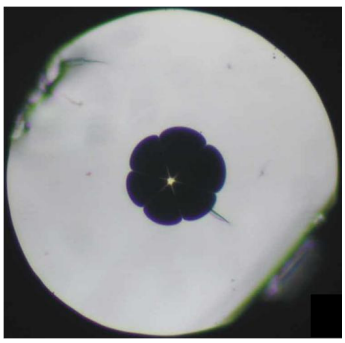


Figure I.30 : Photo de la fibre en tellurite utilisée pour la génération de supercontinuum dans [48]. Le cœur a un diamètre de 3 µm.

Le supercontinuum s'étend de 789 à 4870 nm, comme l'illustre la *Figure I.31a).*

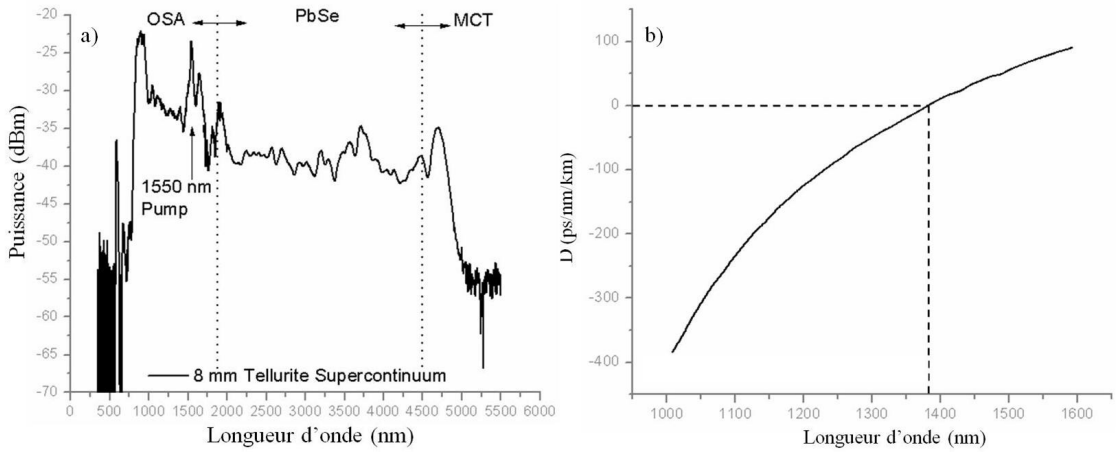


Figure I.31 : a) Réponse spectrale du supercontinuum généré par la fibre microstructurée de tellurite de 8 mm. En fonction de la longueur d'onde, le détecteur est un analyseur de spectre (OSA), un monochromateur au PbSe ou un détecteur MCT. La longueur d'onde de pompe est 1550 nm. b) Courbe de dispersion de la fibre microstructurée en tellurite. La valeur de la ZDW est 1380 nm. [48]

La ZDW de la fibre a été adaptée grâce à la géométrie de la fibre de façon à pouvoir utiliser une longueur d'onde télécom comme longueur d'onde de pompe directement en régime de dispersion anormale et proche de la ZDW (*Figure I.31b*). Cependant, dans [48], le pompage se fait à l'aide d'un OPO, qui n'est pas un composant télécom.

Parallèlement, une fibre en tellurite à 3 couronnes de trous a été fabriquée [49] (*Figure I.32a*). Cette fibre a une grande aire effective (3000 µm²), et est monomode grâce à un rapport d/Λ = 0,4 (*Figure I.32b)*. Avec une longueur d'onde de pompe à 2,15 µm et une ZDW à 2,15 µm, un supercontinuum de largeur supérieure à 1,6 µm a été observé à plusieurs puissances d'injection (*Figure I.32*c).

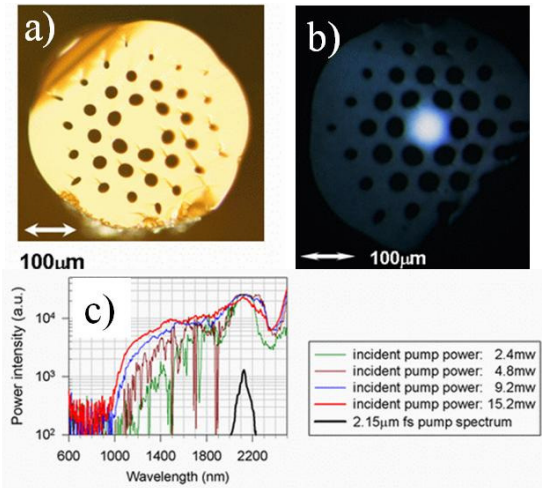


Figure I.32 : a) Photo d'une fibre en tellurite obtenue par extrusion. b) Mode guidé dans le cœur de la fibre à 2,15 µm. c) Supercontinuum généré dans 9 cm de fibre avec une longueur de pompe à 2 µm. [49]

Dernièrement, Liao a utilisé des méthodes combinées pour fabriquer une fibre microstructurée en verre de tellurite [50, 51]. La composition utilisée pour la fabrication de ces fibres microstructurées est $76.5TeO_2$-$6Bi_2O_3$-$11.5Li_2O$-6ZnO. Ces fibres sont fabriquées par insertion d'un cœur à six branches moulé dans un tube préparé par « rotational casting », qui fait ensuite partie d'un empilement de capillaires. La combinaison du moulage et du Stack and Draw permet d'obtenir des fibres comme celle présentée sur la *Figure I.33*. Les pertes liées à la diffusion aux interfaces verre-verre autour du cœur sont ainsi évitées, tout en conservant 4 couronnes et en diminuant el temps et le coût de préparation des fibres.

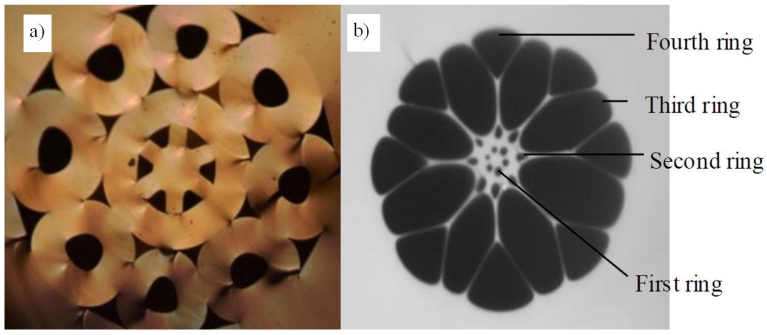


Figure I.33 : a) Photo au microscope d'une fibre en tellurite obtenue sous faible pression. b) Photo MEB d'une fibre en tellurite obtenue avec une plus forte pression dans les trous. [50]

Bien que les pertes soient de l'ordre de 5 à 7 dB/m, un supercontinuum a été observé entre 900 et 2400 nm en pompant avec un laser femtoseconde à 1557 nm.

Les tellurites sont donc des matériaux qui peuvent être mis sous forme de fibres microstructurées par extrusion et par Stack and Draw. Ils présentent l'avantage de pouvoir être mis en forme de façon à avoir une ZDW proche des longueurs d'onde télécom, gamme à laquelle de nombreuses sources laser sont disponibles pour la génération d'effets non linéaires. On peut noter cependant un point limitant des tellurites : ils ne sont pas transparents au-delà de 4,5 µm dans l'infrarouge.

I.3.3. Les fibres en verres de fluorures

Les verres de fluorures peuvent être transparents de l'UV jusqu'à 7 µm environ. Dans les cas des fibres microstructurées, les verres utilisés sont transparents de 210 nm à 6,82 µm [52]. Dans [52], les préformes sont fabriquées par extrusion horizontale, mais les trous sont arrondis par perçage. La fibre contient une couronne de 8 trous (*Figure I.34*).

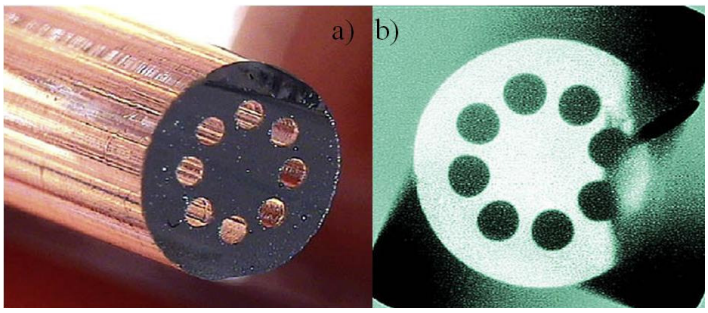


Figure I.34 : a) Photo d'une préforme de fluorure obtenue par extrusion puis perçage. b) Vue de coupe d'une fibre obtenue par cette méthode. [52]

Les pertes obtenues dans ces fibres sont de 1,8, 1,7 et 3,9 dB/m à 2,13, 4 et 4,7 µm respectivement. La *Figure I.35* illustre les profils de modes obtenus dans ces fibres.

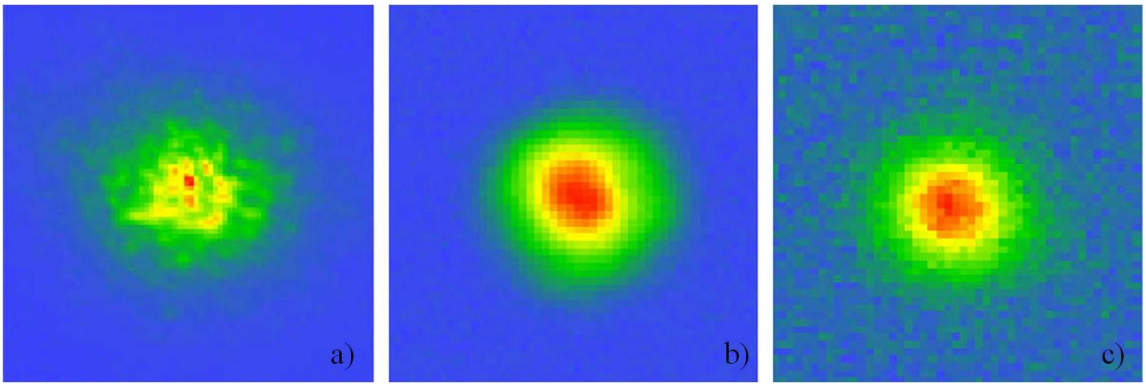


Figure I.35 : Profils de modes dans les fibres microstructurées en verres de fluorures à a) 2,13 µm, b) 4 µm, c) 4,7 µm. [52]

Il n'y a pas eu de mesures de non linéarités sur ces fibres.

Une autre méthode de fabrication des fibres microstructurées en verres de fluorures est exploitée : l'extrusion [53]. Une fibre de ZBLAN a été fabriquée à partir d'une préforme extrudée présentée *Figure I.36a)*. La fibre fabriquée, illustrée *Figure I.36b)*, contient 7 trous et a un cœur de diamètre 95 µm. Une image du mode guidé à 4 µm dans la fibre de ZBLAN est présentée sur la *Figure I.36c*). La photo a été prise après 2 m de fibre, dont les pertes sont estimées à 3,2 dB/m à 4 µm, et l'aire effective à 4 µm est calculée à 6600 µm². Le guidage observé dans la fibre à 4 µm ne semble pas monomode, bien que le mode fondamental soit prédominant.

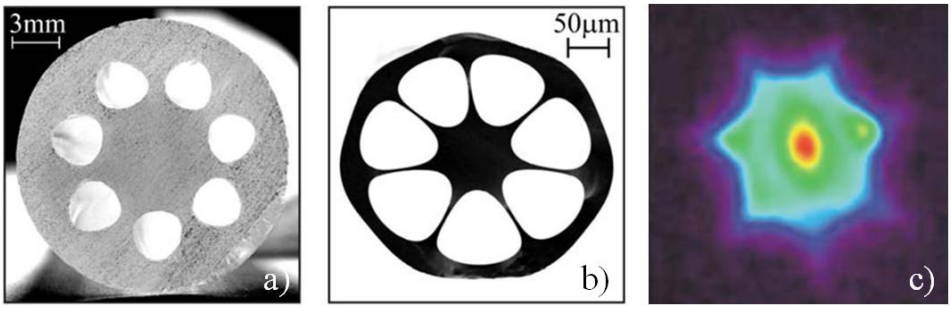


Figure I.36 : a) Préforme de ZBLAN extrudée. b) Photo MEB de la fibre microstructurée obtenue par extrusion. c) Photo du profil du mode à 4 µm. [53]

Les fibres microstructurées en verres de fluorures sont intéressantes pour leur transparence dans l'infrarouge et leurs faibles pertes. Deux méthodes ont été exploitées pour la fabrication de fibres microstructurées en fluorures, le perçage et l'extrusion.

I.3.4. Les fibres en AgCl-AgBr

Les fibres AgCl-AgBr ont été développées par L. Butvina [54] et E. Rave [55]. Un avantage principal de ces fibres est leur transmission jusqu'à 20 µm. Les fibres peuvent être fabriquées à partir de tubes ou de barreaux de AgCl, AgBr et AgCl-AgBr qui sont extrudés. L'indice de chaque tube ou barreau dépend de sa composition, et croit linéairement avec x pour

$AgCl_xBr_{(1-x)}$. Pour un cœur d'indice supérieur, il suffit donc d'augmenter x dans la composition. Les tubes ou barreaux sont empilés autour d'un cœur plein d'indice supérieur et l'ensemble est extrudé pour obtenir une fibre. Un procédé alternatif est le perçage [54] (*Figure I.37a*)

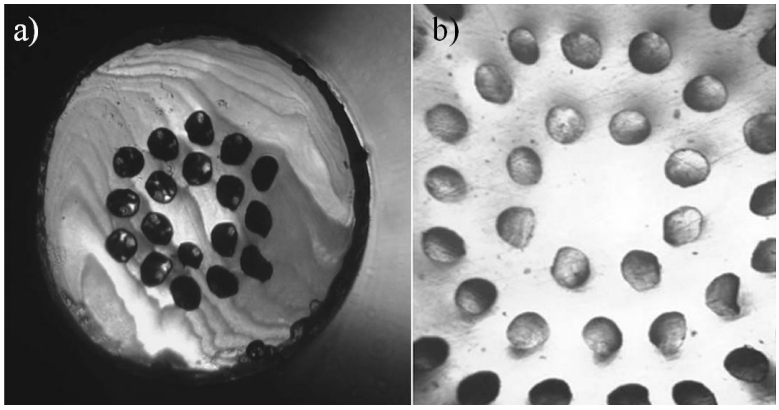


Figure I.37 : a) Photo au microscope d'une fibre microstructurée polycristalline AgCl-AgBr.[54] b) Photo au microscope du cœur d'une fibre microstructurée à géométrie octogonale en halogénure d'argent. [56]

Ces fibres en halogénures d'argent ont permis d'obtenir un guidage monomode à 10,6 µm. La géométrie octogonale présentée *Figure I.37b)* permet d'avoir des pertes de confinement inférieures théoriquement. Ces fibres ont un fort potentiel pour le transport de puissance et le guidage monomode, en raison de leurs larges cœurs (53 µm pour celle de la *Figure I.37a)* et 106 µm pour celle de la *Figure I.37b*).

I.3.5. Les fibres composites

Une équipe japonaise a travaillé pour mettre au point une fibre composite hautement non linéaire, à base de verres de tellurite et de chalcogénure [57, 58]. Une baguette de verre As_2S_3 est insérée dans un tube de tellurite ($76.5TeO_2$-$6Bi_2O_3$-$11.5Li_2O$-6ZnO). Le tube de tellurite est ensuite entouré de capillaires de tellurite et le tout est fibré dans un tube, en tellurite également. La fibre obtenue est présentée *Figure I.38*.

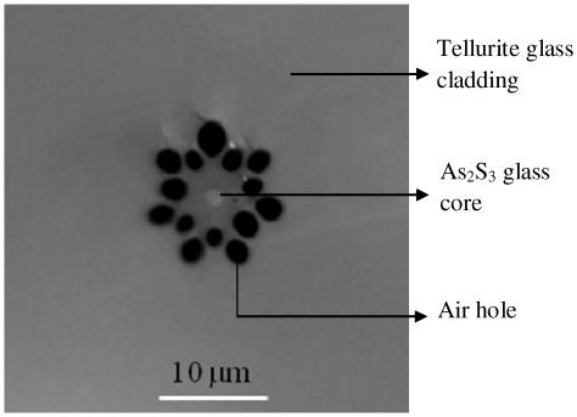


Figure I.38 : Photo d'une fibre composite tellurite-chalcogénure avec un cœur en As_2S_3. [57]

Cette fibre a permis de générer un supercontinuum en pompant à 1,85 µm avec un laser femtoseconde dans 1 cm de fibre (*Figure I.39*).

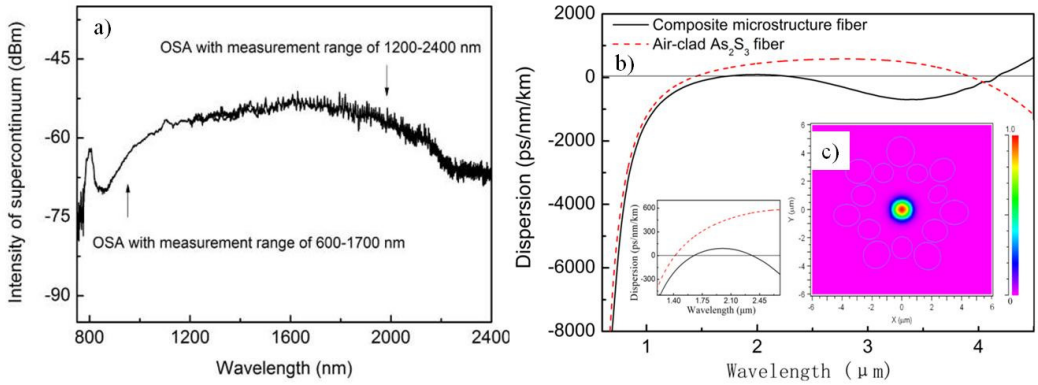


Figure I.39 : a) Supercontinuum obtenu dans 1 cm de fibre composite As_2S_3-tellurite avec un laser femtoseconde à 1,85 µm comme pompe. b) Dispersions chromatiques du mode fondamental dans la fibre composite et dans une fibre à saut d'indice As_2S_3. c) Image calculée du mode à 1,55 µm. [57]

La longueur d'onde de pompe correspond à un zéro de dispersion calculé pour le mode fondamental dans la fibre composite. Le profil de la dispersion dans ce type de fibre est influencé par la géométrie de la fibre, mais surtout par la contribution de deux matériaux différents. Le guidage modélisé dans la fibre à 1,55 µm montre un guidage monomode. Le point faible actuel de ces fibres est l'importance des pertes optiques, qui sont de l'ordre de 20 dB/m.

Un autre de type de fibres composites a été exploré par Temelkuran [13], les fibres composites As_2Se_3-PolyEtherSulfone (PES) gainées dans de l'époxy. Ces fibres ont une géométrie très différente et sont appelées « hollow core » ou cœur creux, de part l'absence de cœur solide au centre de la fibre. Elles permettent le guidage à certaines longueurs d'onde, en fonction de la géométrie, de la taille du cœur. Une couche de verre de chalcogénure est déposée sur un film de PES, qui est ensuite enroulé pour obtenir un tube dont les parois sont formées par des couches de PES et As_2Se_3 alternativement (*Figure I.40*).

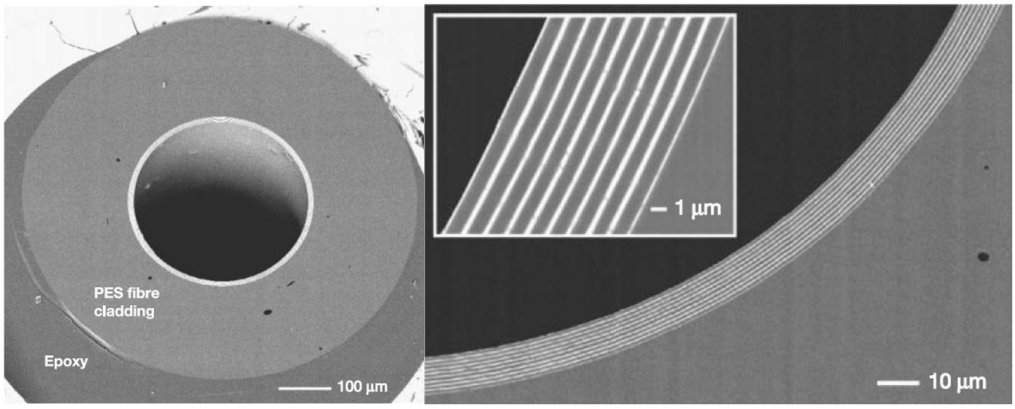


Figure I.40 : Photos MEB des fibres obtenues par des couches de PES et As_2Se_3. Le cœur de la fibre est creux (en noir), le PES apparait en gris clair et l'As_2Se_3 en blanc. [13]

Cette fibre a des pertes optiques d'1 dB/m, et son intérêt annoncé est le transport de puissance à 10,6 µm, pour les laser CO_2.

I.3.6. Les fibres en verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures peuvent être transparents du visible à 25 µm, en fonction de leur composition. Leurs propriétés non linéaires sont particulièrement intéressantes, puisque leurs indices non linéaires peuvent atteindre jusqu'à 1000 fois celui de la silice [18]. Les propriétés des verres de chalcogénures sont détaillées dans les chapitres suivants. De nombreuses simulations montrent l'intérêt de ces matériaux pour l'optique non linéaire et en particulier l'élargissement spectral dans l'infrarouge [59-65]

Les fibres microstructurées en verres de chalcogénures ont vu le jour en 2000 [11]. La première fibre (*Figure I.41a*), de composition $65Ga_2S_3$-$32La_2S_3$-$3La_2O_3$ (GLS), fabriquée par Stack and Draw, ne guide pas la lumière. Ensuite, des fibres en verres de chalcogénures fabriquées par extrusion ont été fabriquées [7] (*Figure I.41b*), mais la méthode de fabrication la plus couramment utilisée jusqu'à maintenant est le Stack and Draw [66-68].

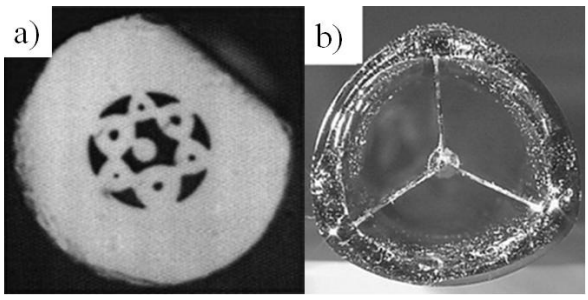


Figure I.41 : a) Photo de la fibre microstructurée en GLS obtenue par Stack and Draw, non guidante. [11] b) Photo d'une fibre en GLSO obtenue par extrusion. [7]

Plusieurs fibres en verres de chalcogénures ont permis d'obtenir des effets non linéaires importants.

Par exemple, dans une fibre fabriquée par Stack and Draw, à partir d'un barreau au centre, de 6 capillaires creux qui forment une couronne, et de plusieurs couronnes de barreaux, un élargissement spectral s'étend de 2,1 à 3,2 µm, pour une longueur d'onde de pompe centrée sur 2,5 µm [68, 69] (*Figure I.42*). Le cœur a un diamètre final de l'ordre de 10 µm.

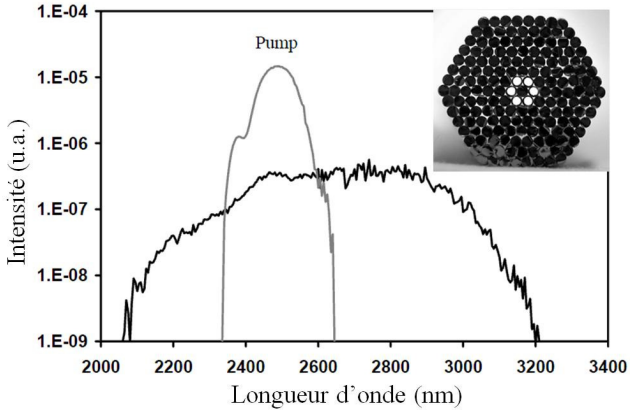


Figure I.42 : Spectre d'un supercontinuum infrarouge généré dans un mètre de fibre microstructurée en As-Se, et photo de la préforme utilisée pour faire la fibre. [69]

D'autre part, de la diffusion Raman et Brillouin ont été observées dans des fibres microstructurées en verres de chalcogénures. Des fibres en verre 2S1G (pour $Ge_{15}Sb_{20}S_{65}$) fabriquées par Stack and Draw ont été testées pour obtenir de la diffusion Brillouin et Raman [70] (*Figure I.43*).

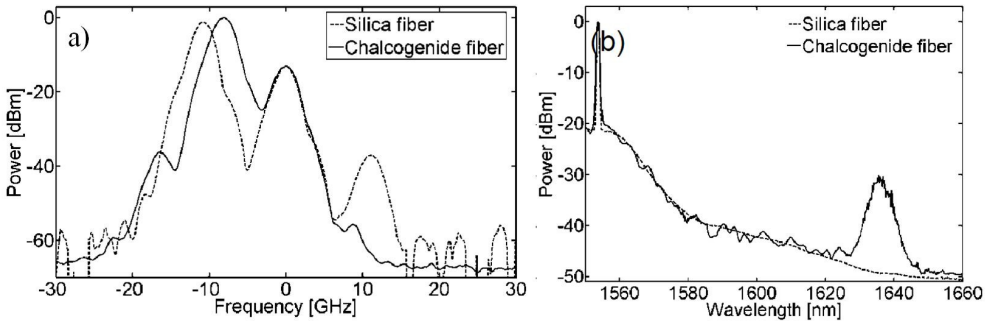


Figure I.43 : a) Spectres Brillouin expérimentaux d'une fibre silice de 7,9 km (en pointillés) et d'une fibre 2S1G de 2m (en noir). b) Diffusions Raman spontanées en sortie de 7,9 km de fibre silice (en pointillés) et de fibre 2S1G (en noir).[70]

Dans un autre article, les propriétés non linéaires de fibres microstructurées en verres de chalcogénures sont explorées. L'automodulation de phase, les diffusions Raman et Brillouin sont observées sur des fibres en 2S1G et AsSe [71].

D'autre part, des fibres microstructurées avec des fenêtres de transmission étendues vers l'infrarouge sont monomodes à 3,39 µm et à 9,3 µm [67]. Les pertes sont de 9 dB/m à 3,39 µm et de 6 dB/m à 9,3 µm. Ces fibres sont également fabriquées par Stack and Draw [72]. Des fibres à petit cœur, de l'ordre de 4 µm, sont fabriquées en deux étapes : d'abord une baguette est fibrée d'après une préforme obtenue par Stack and Draw, puis la baguette est insérée dans une tube de verre de façon à réduire la taille du cœur de la fibre finale. Les pertes sont élevées (>10 dB/m) et les fibres sont monomodes [66].

Les fibres microstructurées en verres de chalcogénures sont pour l'instant fabriquées essentiellement par Stack and Draw. Mais, dernièrement, la première fibre à cœur suspendu en verre de chalcogénures a été fabriquée en utilisant le perçage pour fabriquer la préforme [73]. Cette fibre en As_2S_3 a permis d'obtenir un élargissement spectral (*Figure I.44*). Cette fibre a des pertes de 0,35 dB/m à 1,55 µm.

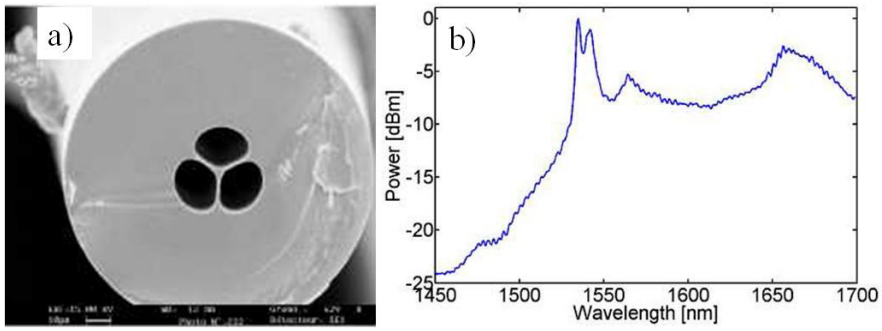


Figure I.44 : a) Photo MEB d'une fibre à cœur suspendu en As_2S_3 et de diamètre de cœur 2,3 µm. b) Spectre expérimental enregistré après 45 m de fibre et une longueur d'onde de pompe de 1,55 µm en régime picoseconde.[73]

Les premiers effets non linéaires ont été observés dans ces fibres, mais il n'y a pas encore de supercontinuum étendu, notamment à cause de la forte dispersion négative de ces matériaux. En effet, pour le moment, tous les élargissements spectraux et supercontinuum ont été obtenus avec des longueurs d'onde de pompe très largement dans le régime de dispersion normale. Il faut réussir à fabriquer des fibres à très petit cœur pour augmenter la fraction d'air et décaler la ZDW vers des longueurs d'onde plus courtes, dans le but d'arriver à de meilleures conditions pour la génération d'un supercontinuum. En effet, la ZDW des chalcogénures est située entre 5 et 7 µm [60, 62, 73].

La méthode du Stack and Draw pour les verres de chalcogénures est développée dans le chapitre II, ainsi que les raisons qui poussent à se tourner vers des méthodes alternatives.

Les fibres microstructurées non silice connaissent un essor depuis les dix dernières années. Cet intérêt croissant peut être expliqué par les multiples applications potentielles qui concernent la non linéarité et les fenêtres infrarouges des différents matériaux présentés dans ce paragraphe. Les fibres microstructurées permettent d'exacerber les non linéarités déjà élevées des matériaux vitreux à haut indice non linéaire et donc d'obtenir une source large bande dans l'infrarouge.

I.4. Vers de nouvelles sources IR

Les fibres microstructurées sont une des voies explorées afin obtenir des sources supercontinuum dans l'infrarouge. Cependant, d'autre solutions sont explorées pour la génération de sources larges bandes dans l'infrarouge.

I.4.1. Sources supercontinuum IR

Bien que certains matériaux soient exploités sous forme de fibres microstructurées pour la génération de supercontinuum, d'autres géométries s'avèrent également efficaces. Il est en effet possible de générer un supercontinuum dans des fibres d'oxydes de bismuth qui ont un très petit cœur. En 2007, Gopinath génère un élargissement spectral dans une fibre d'oxyde de bismuth non microstructurée [74]. L'élargissement s'étend de 1200 à 1900 nm (*Figure I.45*) après injection par un OPO accordable entre 1450 et 1540 nm dans 2 cm de fibre. La fibre utilisée a un cœur de 1,7 µm et une aire effective de 3,3 µm². La géométrie de la fibre est cœur-gaine avec une différence d'indice de 10^{-1}.

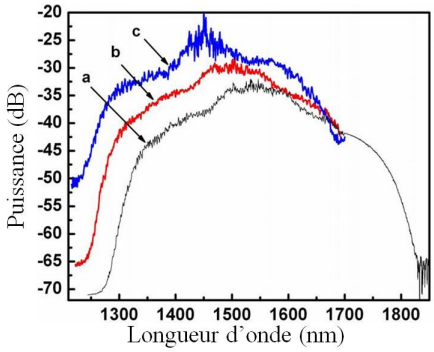


Figure I.45 : Supercontinua observés après 2 cm de fibre d'oxyde de bismuth et en pompant à a) 1540 nm, b) 1500 nm et c) 1450 nm. [74]

Une autre géométrie pour les verres à base d'oxyde de bismuth a été explorée : les « tapers ». Un « taper » est une fibre dont le diamètre diminue, tout en gardant une géométrie homothétique (*Figure I.46*).

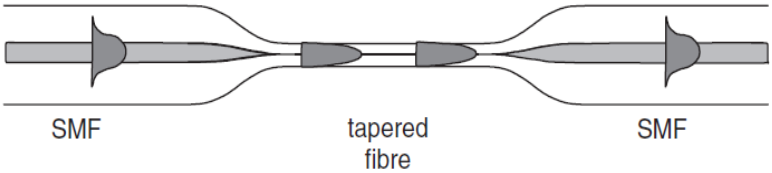


Figure I.46 : Schéma d'une fibre effilée.

Dans le cas présenté par Brambilla [75], la fibre a été préparée par Asahi Glass au Japon et a un diamètre de cœur de 6,9 µm. Un « taper » d'une vingtaine de centimètres a été réalisé sur cette fibre, pour obtenir un cœur de diamètre 3,35 µm. Les pertes du « taper » s'élèvent à 13 dB.

En injectant avec un OPA (Optical Parametric Amplifier) dans le « taper », un supercontinuum a été observé de 1200 nm à 2000 nm (*Figure I.47*).

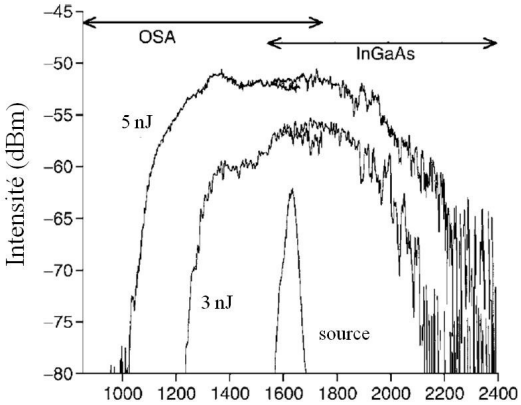


Figure I.47 : Spectres obtenus en sortie de la source, et en sortie de « taper » pour des impulsions de 3 et 5 nJ. [75]

Un autre matériau a été utilisé pour générer de l'élargissement spectral : les fibres en saphir monocristallin [76]. Le saphir est transparent de 800 nm à 5 µm et présente l'avantage d'être résistant en température. Les fibres de diamètre 60 µm et de longueurs 1 à 3 cm sont fabriquées par LHPG (pour Laser Heated Pedestal Growth). Un laser femtoseconde centré à 784 nm, à un taux de répétition de 1 kHz et ayant des impulsions de 150 fs est utilisé comme pompe dans des fibres de longueurs 1 et 3 cm. En sortie de fibre, différents élargissement spectraux sont observés (*Figure I.48*).

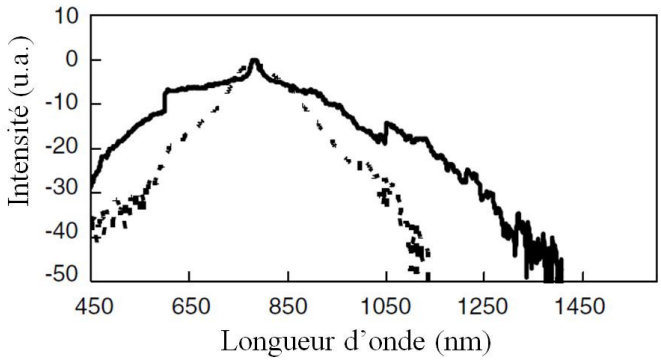


Figure I.48 : Spectres supercontinuum obtenus en sorties de fibres de saphir de 1 cm (trait continu) et 3 cm (pointillés) à une puissance de 290 GW/cm². [76]

A l'aide du même OPO accordé à 2,5 µm et à une puissance de 9,6 MW, ainsi que de fibres de 35 cm de longueur, le supercontinuum s'étend de 2 µm à 3,2 µm [77].

Une méthode très utilisée pour la génération de supercontinuum est de pomper dans des fibres de fluorures. L'avantage des fluorures est qu'ils ont des ZDW proches de 1,55 µm, qui est la longueur d'onde télécom, à laquelle les sources pulsées sont nombreuses et facilement disponibles. Avec un ZBLAN qui a une ZDW à 1630 nm, et une longueur d'onde de pompe à 1550 nm, un supercontinuum allant de 1,8 µm à 3,2 µm a été obtenu en 2006 [78]. La même année, une autre équipe a publié des résultats sur la génération de supercontinuum de 0,8 µm à 4,4 µm [79, 80] dans quelques mètres de fibres de ZBLAN (*Figure I.49*).

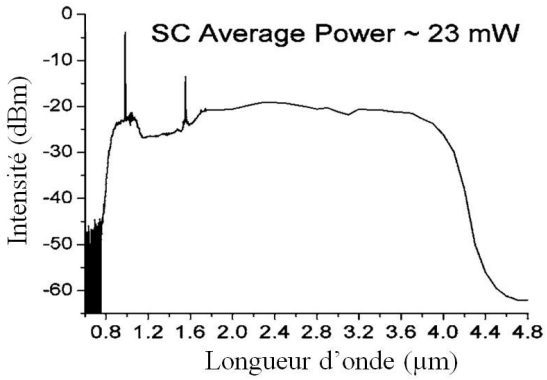


Figure I.49 : Spectre supercontinuum obtenu après 1 m de SMF de silice et 7m de fibre ZBLAN. [79]

Ces fibres ont été mises en forme jusqu'à obtenir un système compact, qui contient une source laser à diode à 1542 nm, des amplificateurs et des fibres ZBLAN dans une tige métallique flexible. En sortie des fibres, un spectre large bande, de 0,8 à 4,5 µm est généré à une puissance de 10,5 W [81]. Le produit est fabriqué par Omniscience et commercialisé par IRPhotonics au Canada.

Plus récemment, un supercontinuum a été généré dans 2 m de fibre de ZBLAN à saut d'indice, pompé à 1,6 µm à l'aide d'impulsions courte amplifiées (chirp pulse amplification) [82]. Le supercontinuum s'étend de 1 à 3,2 µm.

Les sources supercontinuum dans les verres de chalcogénures présentent l'avantage potentiel d'être étendues sur toute la bande 3-5 µm qui est intéressante pour les applications infrarouges sur terre. Différentes mises en forme des verres de chalcogénures ont permis de générer des élargissements spectraux.

En premier lieu, un guide d'onde photoinscrit de 8,4 mm de long dans un verre $79GeS_2$-$15Ga_2S_3$-6CsI, pompé par un OPA à 1500 nm à un taux de répétition de 1kHz et une durée d'impulsion de 70 fs a permis un élargissement spectral présenté sur la *Figure I.50 [83]*.

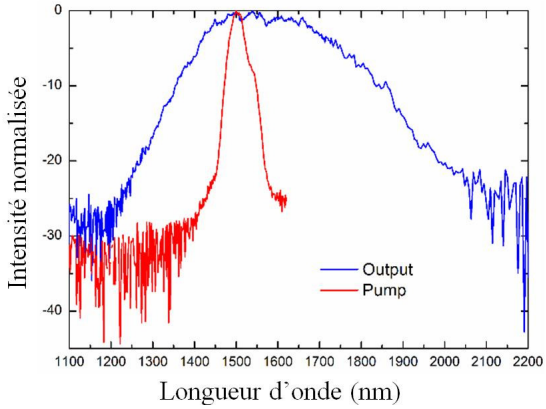


Figure I.50 : Spectres de la pompe (en rouge) et du signal en sortie de guide en chalcogénure (en bleu). [83]

Etant donné que la ZDW est plutôt de l'ordre de 5 µm dans les verres de sulfures, il est peu probable que la lumière se propage dans le guide d'onde avec une dispersion anormale. L'élargissement spectral serait donc dû à une combinaison d'automodulation de phase, de diffusion Raman et de modulation de phase croisée, dans un guide largement multimode.

Dans un guide d'onde en As_2S_3 monomode à 1,55 µm [84], fabriqué par évaporation (*Figure I.51a*), un supercontinuum est généré de 1,2 à plus de 1,7 µm (*Figure I.51b*), ce qui correspond aux modélisations effectuées (*Figure I.51c*).

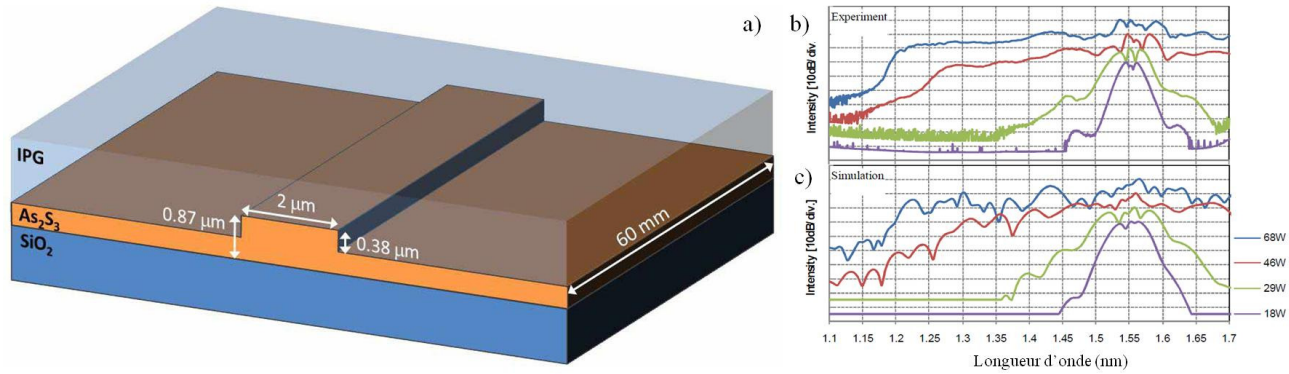


Figure I.51 : a) Schéma du guide d'onde utilisé et supercontinuum b) expérimental et c) simulé. [84]

Le laser utilisé est un laser fibré à 1,55 µm avec un taux de répétition de 10 MHz et une durée d'impulsion de 610 fs. La petite taille du guide permet de ramener la ZDW à 1530 nm, et le pompage se fait donc en dispersion anormale.

Enfin, des nanofils d'As_2Se_3, obtenus par effilement d'une fibre cœur gaine [85], d'une longueur de 22 cm, dont une partie a un diamètre de 0,95 µm (*Figure I.52a*), ont été fabriqués. Ces nanofils ont une ZDW qui est beaucoup plus proche de 1,55 µm, en fonction du diamètre de cœur (ZDW à 1,55 µm pour un diamètre de cœur de 1,2 µm environ). En injectant dans ces « taper » avec un laser ayant une durée d'impulsion de 1,2 ps et un taux de répétition de 9 MHz, un supercontinuum allant de 1150 à 1800 nm a été généré (*Figure I.52b* et *c*). Il faut noter que les nanofils sont difficilement manipulables, étant donné leur taille extrêmement petite.

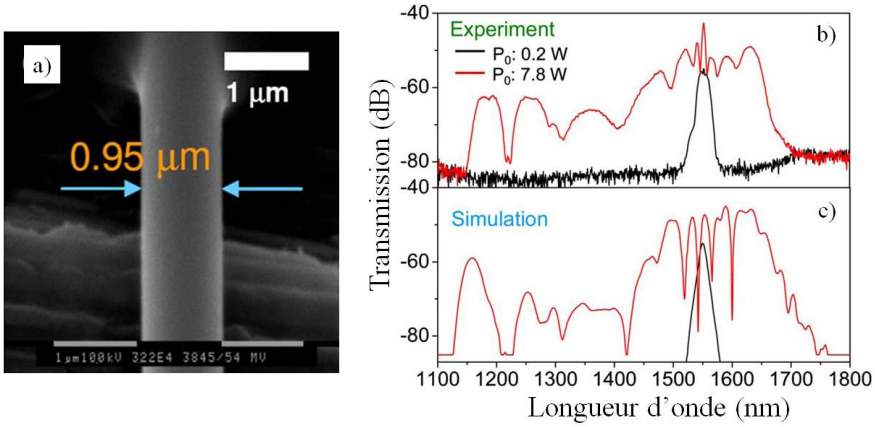


Figure I.52 : a) Photo MEB d'un nanofil en As_2Se_3. Supercontinuum b) observé en sortie de « taper », et c) simulé (en rouge) et spectre de la pompe (en noir). [85]

Les principaux moyens d'obtenir une source large bande dans l'infrarouge de type supercontinuum ont été présentés dans ce paragraphe. Les largeurs de spectres obtenus ne couvrent pas encore la bande atmosphérique 3-5 µm, mais les méthodes présentées dans ce chapitre permettent de penser que des avancées prochaines offriront cette couverture spectrale.

I.4.2. Autres sources

Les principales autres sources infrarouges large bande sont rapidement présentées dans ce paragraphe.

En premier lieu, le corps noir est un objet théorique dont des corps proches sont des sources infrarouges larges bandes. Un corps noir est un corps qui absorbe toutes les radiations qu'il reçoit. Une partie de cette énergie est réémise et le spectre électromagnétique émis ne dépend que de sa température (*Figure I.53*). Plus un corps noir est chaud, plus son spectre d'émission est centré sur les courtes longueurs d'onde, plus énergétiques, et plus l'intensité lumineuse est importante.

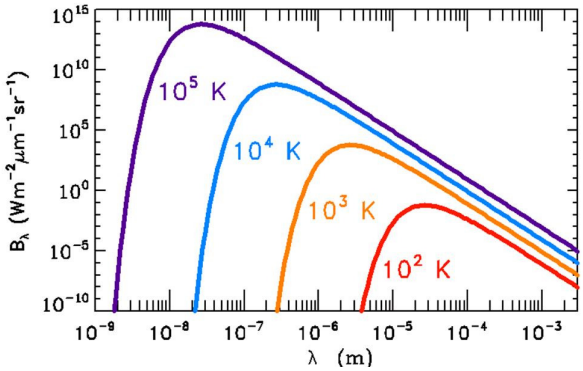


Figure I.53 : Spectres d'émission du corps noir en fonction de sa température.

De nombreux « corps noirs » sont utilisés pour la spectrophotométrie, mais aussi tous les jours puisque les lampes à incandescence peuvent être considérées comme un corps noir. D'autres exemples sont les étoiles, qui sont les corps noirs les plus chauds, et qui émettent dans l'ultraviolet et au-delà.

Un oscillateur optique paramétrique (OPO) est un outil qui permet de convertir un faisceau laser en un signal accordable. Les premiers OPO sont apparus rapidement après l'invention du laser [86]. Ils étaient alors constitués d'un laser Ar à 514 nm et de niobate de lithium comme matériau non linéaire. Depuis, il est possible d'accorder le signal dans la bande 3-5 µm [87] et des OPO à fibres microstructurée ont vu le jour [88]. Ces derniers permettent une meilleure accordabilité et ont une puissance de sortie supérieure. Les OPO sont des dispositifs assez encombrants qui ne permettent pas un transport facile et dont la qualité de faisceau est peu souvent monomode.

Les diodes infrarouges sont développées depuis de nombreuses années, et devaient au départ être refroidies pour émettre de la lumière [89]. Depuis peu, les diodes infrarouges émettent à température ambiante [90] dans la bande atmosphérique 3-5 µm. Elles sont utilisées pour fabriquer des laser à diode à différentes longueurs d'onde.

En 1994, une autre source IR est imaginée, ce sont les lasers à cascade quantique (QCL) [91]. Ces lasers sont modulables dans l'infrarouge [92] et ont déjà été utilisés pour des applications dans la détection d'espèces chimiques [93, 94].

Ces sources ne sont pas une liste exhaustive des sources lumineuses dans l'infrarouge. Il existe notamment des lasers conçus dans des matériaux variés, et qui émettent dans l'infrarouge. On peut citer en particulier le laser CO_2 qui émet à 9,3 µm ou à 10,6 µm, le laser HeNe qui émet à 3,39 µm (bien que ce ne soit pas la raie d'émission la plus couramment utilisée, qui est 633 nm) ou le laser CO à 5,5 µm. Dans le proche IR, proches des longueurs d'onde télécom, on dénombre de nombreux systèmes laser à base de YAG (grenat d'yttrium-aluminium) ou de fibre silice dopés terres rares (Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}…).

I.5. Conclusion

Les fibres microstructurées non silice ont un intérêt important pour les applications infrarouges, telles que la découpe laser, la contre mesure optique, la chirurgie laser, l'interférométrie d'annulation spatiale, mais aussi pour la génération de sources larges bandes afin de répondre aux besoins liés à la spectroscopie, la détection de polluants, et à des applications militaires liées à la tomographie et à la métrologie.

En effet, les verres dits « soft materials » ont trois particularités : ils sont transparents dans l'infrarouge, possèdent de fortes propriétés en optique non linéaire, et ont des températures de transition vitreuse basses comparées à celle de la silice. Ces matériaux ont permis de fabriquer des fibres microstructurées selon différentes méthodes, telles que l'extrusion, le perçage, le stack and draw, le moulage, voire la combinaison de plusieurs méthodes. Les matériaux utilisés sont variés, des silicates et borosilicates de plomb et de bismuth, des tellurites, des fluorures, des halogénures d'argent, des chalcogénures et des combinaisons de ces matériaux.

Le *Tableau I.5* résume les méthodes utilisées en fonction du type de verre pour la fabrication de fibres microstructurées.

Tableau I.5 : Récapitulatif des méthodes utilisées pour la fabrication de fibres microstructurées en fonction de la famille de verres.

Famille de verre	Méthodes utilisées
Oxydes de plomb	Extrusion [9, 35-38] Stack and Draw [7] Perçage ultrasonique [7] Moulage [40]
Oxydes de plomb et bismuth	Extrusion [38, 43]
Tellurites	Extrusion [44, 48, 49] Stack and Draw [10] Méthodes combinées (moulage + Stack and Draw) [50, 51]
Fluorures	Perçage [52] Extrusion [53]
Halogénures d'argent	Extrusion [54, 55]
Chalcogénures	Extrusion [7] Stack and Draw [11, 66-72] Perçage [73]
Fibres composites	Méthodes combinées (moulage + Stack and Draw) [57, 58] Enroulement [13]

La plupart de ces fibres ont pour objectif la génération de supercontinuum dans l'infrarouge. Ceux-ci peuvent être générés dans les fibres microstructurées grâce à la combinaison de forts indices non linéaires des soft materials présentés dans ce chapitre et à la géométrie microstructurée qui exacerbe les effets non linéaires. Le point clé de la génération de supercontinuum dans les fibres microstructurées en soft materials est cependant la gestion de la ZDW, en fonction de la taille du cœur de la fibre et du matériau utilisé.

Il faut noter que les fibres microstructurées ont également un fort intérêt pour le transport de signal monomode dans l'infrarouge, notamment dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 µm, mais aussi sur toute la gamme de longueurs d'onde du moyen infrarouge pour l'interférométrie d'annulation spatiale.

Enfin, la génération de sources larges bandes dans l'infrarouge ne se réduit pas au domaine des fibres microstructurées en soft materials, puisque des solutions alternatives, telles que les « tapers », les fibres monocristallines, les nanofils et les guides d'ondes planaires sont des exemples d'outils utilisés pour la génération de supercontinuum dans l'infrarouge.

Etant données les applications qui nous intéressent, c'est-à-dire la génération de supercontinuum dans la bande 3-5 µm et le transport de puissance dans la bande 8-12 µm, le choix des verres de chalcogénures pour la fabrication de fibres microstructurées a paru naturel, du fait de leur transparence dans le moyen infrarouge, et de la maîtrise de ces matériaux acquise au laboratoire Verres et Céramiques. Le développement d'une nouvelle méthode de fabrication des fibres microstructurées en verres de chalcogénures et les premiers résultats d'optique non linéaire dans ces fibres sont présentés dans cette thèse.

I.6. Bibliographie

1. P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials* (M. Dekker, New York, 1991).
2. C. M. Baldwin, R. M. Almeida, and J. D. Mackenzie, "Halide glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **43**, 309-344 (1981).
3. S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel, X. H. Zhang, F. Smektala, and J. Lucas, "A Family of Far-Infrared-Transmitting Glasses in the Ga-Ge-Te System for Space Applications," Advanced Functional Materials **16**, 1847-1852 (2006).
4. Schott, www.schott.com.
5. W. Dumbaugh, H., *Heavy metal oxide glasses containing Bi_2O_3* (Society of Glass Technology, Sheffield, ROYAUME-UNI, 1986).
6. X. Feng, T. M. Monro, V. Finazzi, R. C. Moore, K. Frampton, P. Petropoulos, and D. J. Richardson, "Extruded singlemode, high-nonlinearity, tellurite glass holey fibre," Electronics Letters **41**, 835-837 (2005).
7. X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, and T. M. Monro, "Nonsilica Glasses for Holey Fibers," J. Lightwave Technol. **23**, 2046 (2005).
8. T. M. Monro, K. M. Kiang, J. H. Lee, K. Frampton, Z. Yusoff, R. Moore, J. Tucknott, D. W. Hewak, H. N. Rutt, and D. J. Richardson, "High nonlinearity extruded single-mode holey optical fibers," in *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit*(2002).
9. V. V. Kumar, A. George, W. Reeves, J. Knight, P. Russell, F. Omenetto, and A. Taylor, "Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation," Optics express **10**, 1520-1525 (2002).
10. E. F. Chillcce, C. M. B. Cordeiro, L. C. Barbosa, and C. H. Brito Cruz, "Tellurite photonic crystal fiber made by a stack-and-draw technique," Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 3423-3428 (2006).
11. T. M. Monro, Y. D. West, D. W. Hewak, N. G. R. Broderick, and D. J. Richardson, "Chalcogenide holey fibres," Electronics Letters **36**, 1998-2000 (2000).
12. Y. Zhang, K. Li, L. Wang, L. Ren, W. Zhao, R. Miao, M. C. J. Large, and M. A. van Eijkelenborg, "Casting preforms for microstructured polymer optical fibre fabrication," Opt. Express **14**, 5541-5547 (2006).
13. B. Temelkuran, S. D. Hart, G. Benoit, J. D. Joannopoulos, and Y. Fink, "Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO_2 laser transmission," Nature **420**, 650-653 (2002).
14. H. Zarzicky, "Les verres et l'état vitreux," (Masson, Paris, 1982).
15. J. H. V. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, and G. Brambilla, "Mid-IR Supercontinuum Generation From Nonsilica Microstructured Optical Fibers," IEEE Journal of selected topics in quantum electronics **13**, 738-749 (2007).
16. 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 As_2Se_3 chalcogenide fibers," J. Opt. Soc. Am. B **21**, 1146-1155 (2004).
17. J. H. V. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, V. Finazzi, J. Y. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla, X. Feng, and D. J. Richardson, "Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 µm - 5 µm," in *Fiber Lasers III: Technology, Systems, and Applications*(SPIE, San Jose, CA, USA, 2006), pp. 61020A-61015.
18. J. S. Sanghera, C. M. Florea, L. B. Shaw, P. Pureza, V. Q. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, and I. D. Aggarwal, "Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers," Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 462-467 (2008).

19. S. Fujino, and K. Morinaga, "Material dispersion and its compositional parameter of oxide glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **222**, 316-320 (1997).
20. France, W. P, Carter, F. S, Moore, W. M, Day, and R. C, *Progress in fluoride fibres for optical communications* (British Telecom Research Laboratories, Martlesham Heath, ROYAUME-UNI, 1987).
21. T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," Nature **187**, 493-494 (1960).
22. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics," Physical Review Letters **7**, 118 (1961).
23. G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics* (Academic Press, San Diego, 2001).
24. G. P. Agrawal, *Fiber-optic communication systems* (Wiley-Interscience, New York, 2002).
25. T. N. NGuyen, "Etude de composants optiques à base de fibres optiques non linéaires," (Rennes 1, Lannion, 2008).
26. R. H. Stolen, C. Lee, and R. K. Jain, "Development of the stimulated Raman spectrum in single-mode silica fibers," J. Opt. Soc. Am. B **1**, 652-657 (1984).
27. A. E. Miller, K. Nassau, K. B. Lyons, and M. E. Lines, "The intensity of Raman scattering in glasses containing heavy metal oxides," Journal of Non-Crystalline Solids **99**, 289-307 (1988).
28. M. Asobe, T. Kanamori, K. Naganuma, H. Itoh, and T. Kaino, "Third-order nonlinear spectroscopy in As_2S_3 chalcogenide glass fibers," Journal of Applied Physics **77**, 5518-5523 (1995).
29. P. A. Thielen, L. B. Shaw, P. C. Pureza, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Small-core As-Se fiber for Raman amplification," Opt. Lett. **28**, 1406-1408 (2003).
30. R. R. Alfano, and S. L. Shapiro, "Emission in the Region 4000 to 7000 Å Via Four-Photon Coupling in Glass," Physical Review Letters **24**, 584 (1970).
31. 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," Opt. Lett. **25**, 25-27 (2000).
32. H. Ebendorff-Heidepriem, T. M. Monro, M. A. van Eijkelenborg, and M. C. J. Large, "Extruded high-NA microstructured polymer optical fibre," Optics communications. **273**, 133 (2007).
33. H. Hundertmark, D. Kracht, D. Wandt, C. Fallnich, V. V. R. K. Kumar, A. George, J. Knight, and P. Russell, "Supercontinuum generation with 200 pJ laser pulses in an extruded SF6 fiber at 1560 nm," Opt. Express **11**, 3196-3201 (2003).
34. F. G. Omenetto, N. A. Wolchover, M. R. Wehner, M. Ross, A. Efimov, A. J. Taylor, V. V. R. K. Kumar, A. K. George, J. C. Knight, N. Y. Joly, and P. S. J. Russell, "Spectrally smooth supercontinuum from 350 nm to 3 µm in sub-centimeter lengths of soft-glass photonic crystal fibers," Opt. Express **14**, 4928-4934 (2006).
35. H. Ebendorff-Heidepriem, P. Petropoulos, R. Moore, K. Frampton, D. J. Richardson, and T. M. Monro, "Fabrication and optical properties of lead silicate glass holey fibers," Journal of Non-Crystalline Solids **345-346**, 293-296 (2004).
36. P. Petropoulos, H. Ebendorff-Heidepriem, V. Finazzi, R. Moore, K. Frampton, D. Richardson, and T. Monro, "Highly nonlinear and anomalously dispersive lead silicate glass holey fibers," Opt. Express **11**, 3568-3573 (2003).
37. J. Y. Y. Leong, P. Petropoulos, J. H. V. Price, H. Ebendorff-Heidepriem, S. Asimakis, R. C. Moore, K. E. Frampton, V. Finazzi, X. Feng, T. M. Monro, and D. J. Richardson, "High-nonlinearity dispersion-shifted lead-silicate holey fibers for efficient 1-µm pumped supercontinuum generation," Lightwave Technology, Journal of **24**, 183-190 (2006).

38. H. Ebendorff-Heidepriem, and T. M. Monro, "Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers," Opt. Express **15**, 15086-15092 (2007).
39. H. Ebendorff-Heidepriem, S. C. Warren-Smith, and T. M. Monro, "Suspended nanowires: fabrication, design and characterization of fibers with nanoscale cores," Opt. Express **17**, 2646-2657 (2009).
40. Z. Guiyao, H. Zhiyun, L. Shuguang, and H. Lantian, "Fabrication of glass photonic crystal fibers with a die-cast process," Appl. Opt. **45**, 4433-4436 (2006).
41. X. Feng, W. H. Loh, and D. J. Richardson, "Comment on the reported fiber attenuations in the visible regime in "Fabrication of glass photonic crystal fibers with a die-cast process"," Appl. Opt. **47**, 5078-5080 (2008).
42. Z. Guiyao, H. Zhiyun, L. Shuguang, and H. Lantian, "Reply to comment on the reported fiber attenuations in the visible regime in "Fabrication of glass photonic crystal fibers with a die-cast process"," Appl. Opt. **47**, 5081-5081 (2008).
43. H. Ebendorff-Heidepriem, P. Petropoulos, S. Asimakis, V. Finazzi, R. Moore, K. Frampton, F. Koizumi, D. Richardson, and T. Monro, "Bismuth glass holey fibers with high nonlinearity," Opt. Express **12**, 5082-5087 (2004).
44. V. V. R. K. Kumar, A. George, J. Knight, and P. Russell, "Tellurite photonic crystal fiber," Opt. Express **11**, 2641-2645 (2003).
45. J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," Optical Materials **3**, 187-203 (1994).
46. A. Mori, H. Masuda, K. Shikano, K. Oikawa, K. Kato, and M. Shimizu, "Ultra-wideband tellurite-based Raman fibre amplifier," Electronics Letters **37**, 1442-1443 (2001).
47. A. Mori, K. Shikano, K. Enbutsu, K. Oikawa, K. Nagamura, M. Kato, and S. Aozasa, "1.5µm band zero-dispersion shifted tellurite photonic crystal fibre with a nonlinear coefficient of 675 $W^{-1}km^{-1}$," in *ECOC*(Stockholm, Sweden, 2004).
48. P. Domachuk, N. A. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. M. Cordeiro, J. C. Knight, and F. G. Omenetto, "Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs," Optics express **16**, 7161-7168 (2008).
49. 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, H. N. Rutt, and D. J. Richardson, "Single-mode tellurite glass holey fiber with extremely large mode area for infrared nonlinear applications," Opt. Express **16**, 13651-13656 (2008).
50. 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," Opt. Express **17**, 15481-15490 (2009).
51. M. Liao, C. Chaudhari, G. Qin, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Tellurite microstructure fibers with small hexagonal core for supercontinuum generation," Opt. Express **17**, 12174-12182 (2009).
52. P. McNamara, D. G. Lancaster, R. Bailey, A. Hemming, P. Henry, and R. H. Mair, "A large core microstructured fluoride glass optical fibre for mid-infrared single-mode transmission," Journal of Non-Crystalline Solids **355**, 1461-1467 (2009).
53. H. Ebendorff-Heidepriem, T.-C. Foo, R. C. Moore, W. Zhang, Y. Li, T. M. Monro, A. Hemming, and D. G. Lancaster, "Fluoride glass microstructured optical fiber with large mode area and mid-infrared transmission," Opt. Lett. **33**, 2861-2863 (2008).
54. L. N. Butvina, O. V. Sereda, E. M. Dianov, N. V. Lichkova, and V. N. Zagorodnev, "Single-mode microstructured optical fiber for the middle infrared," Opt. Lett. **32**, 334-336 (2007).
55. E. Rave, P. Ephrat, M. Goldberg, E. Kedmi, and A. Katzir, "Silver Halide Photonic Crystal Fibers for the Middle Infrared," Appl. Opt. **43**, 2236-2241 (2004).

56. A. Millo, L. Lobachinsky, and A. Katzir, "Single-mode octagonal photonic crystal fibers for the middle infrared," APPLIED PHYSICS LETTERS **92**, 021112-021113 (2008).
57. M. Liao, C. Chaudhari, G. Qin, X. Yan, C. Kito, T. Suzuki, Y. Ohishi, M. Matsumoto, and T. Misumi, "Fabrication and characterization of a chalcogenide-tellurite composite microstructure fiber with high nonlinearity," Opt. Express **17**, 21608-21614 (2009).
58. X. Yan, C. Chaudhari, G. Qin, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Ultraflat supercontinuum generation in an As_2S_3 based chalcogenide core microstructure fiber," in *Photonic West*(San Francisco, 2010).
59. S. Roy, and P. Roy Chaudhuri, "Supercontinuum generation in visible to mid-infrared region in square-lattice photonic crystal fiber made from highly nonlinear glasses," Optics Communications **282**, 3448-3455 (2009).
60. B. Ung, and M. Skorobogatiy, "Chalcogenide microporous fibers for linear and nonlinear applications in the mid-infrared," Opt. Express **18**, 8647-8659 (2010).
61. J. Hu, C. R. Menyuk, L. B. Shaw, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Maximizing the bandwidth of supercontinuum generation in As_2Se_3 chalcogenide fibers," Opt. Express **18**, 6722-6739 (2010).
62. G. Renversez, M. Szpulak, M. El-Amraoui, J. C. Jules, G. Gadret, L. Brilland, J. Troles, I. Skripatchev, C. F. Polacchini, Y. Messadeq, and F. Smektala, "As_2S_3 suspended core microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation: modeling and experimental results," in *Photonic West*(San Francisco, 2010).
63. G. Renversez, F. Bordas, and B. T. Kuhlmey, "Second mode transition in microstructured optical fibers: determination of the critical geometrical parameter and study of the matrix refractive index and effects of cladding size," Opt. Lett. **30**, 1264-1266 (2005).
64. A. V. Husakou, and J. Herrmann, "Supercontinuum generation in photonic crystal fibers made from highly nonlinear glasses," Applied Physics B: Lasers and Optics **77**, 227-234 (2003).
65. M. Szpulak, and S. Fevrier, "Chalcogenide As_2S_3 Suspended Core Fiber for Mid-IR Wavelength Conversion Based on Degenerate Four-Wave Mixing," Photonics Technology Letters, IEEE **21**, 884-886 (2009).
66. F. Désévédavy, G. Renversez, L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor, and J.-L. Adam, "Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared," Appl. Opt. **47**, 6014-6021 (2008).
67. F. Désévédavy, G. Renversez, J. Troles, L. Brilland, P. Houizot, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor, and J.-L. Adam, "Te-As-Se glass microstructured optical fiber for the middle infrared," Appl. Opt. **48**, 3860-3865 (2009).
68. L. Shaw, J. Sanghera, I. Aggarwal, P. Thielen, and F. Kung, "IR supercontinuum source," (USA, 2006).
69. B. Shaw, P. A. Thielen, F. Kung, V. Nguyen, J. S. Sanghera, and I. Aggarwal, "IR Supercontinuum Generation in As-Se Photonic Crystal Fiber," in *Advanced Solid-State Photonics*(Optical Society of America, 2005), p. TuC5.
70. C. Fortier, J. Fatome, S. Pitois, F. Smektala, G. Millot, J. Troles, F. Desevedavy, P. Houizot, L. Brilland, and N. Traynor, "Experimental investigation of Brillouin and Raman scattering in a 2SG sulfide glass microstructured chalcogenide fiber," Opt. Express **16**, 9398-9404 (2008).
71. J. Fatome, C. Fortier, T. Nguyen, T. Chartier, F. Smektala, K. Messaad, B. Kibler, S. Pitois, G. Gadret, C. Finot, J. Troles, F. Désévédavy, P. Houizot, G. Renversez, L. Brilland, and N. Traynor, "Linear and Nonlinear Characterizations of Chalcogenide Photonic Crystal Fibers," Journal of Lightwave Technology **27**, 1707 (2009).

72. F. Desevedavy, "Fibres optiques microstructurées à base de verres de chalcogénures pour applications dans le domaine des télécommunications et le moyen IR," (Rennes 1, Rennes, 2008).
73. M. El-Amraoui, J. Fatome, J. C. Jules, B. Kibler, G. Gadret, C. Fortier, F. Smektala, I. Skripatchev, C. F. Polacchini, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland, M. Szpulak, and G. Renversez, "Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers," Opt. Express **18**, 4547-4556 (2010).
74. J. Gopinath, H. Shen, H. Sotobayashi, E. Ippen, T. Hasegawa, T. Nagashima, and N. Sugimoto, "Highly nonlinear bismuth-oxide fiber for smooth supercontinuum generation at 1.5 µm," Opt. Express **12**, 5697-5702 (2004).
75. G. Brambilla, F. Koizumi, V. Finazzi, and D. J. Richardson, "Supercontinuum generation in tapered bismuth silicate fibres," Electronics Letters **41**, 795-797 (2005).
76. S. S. Yin, J. Kim, C. Zhan, J. An, J. Lee, P. Ruffin, E. Edwards, C. Brantley, and C. Luo, "Supercontinuum generation in single crystal sapphire fibers," Optics Communications **281**, 1113-1117 (2008).
77. J. H. Kim, M.-K. Chen, C.-E. Yang, J. Lee, S. Yin, P. Ruffin, E. Edwards, C. Brantley, and C. Luo, "Broadband IR supercontinuum generation using single crystal sapphire fibers," Opt. Express **16**, 4085-4093 (2008).
78. C. L. Hagen, J. W. Walewski, and S. T. Sanders, "Generation of a continuum extending to the midinfrared by pumping ZBLAN fiber with an ultrafast 1550-nm source," Photonics Technology Letters, IEEE **18**, 91-93 (2006).
79. C. Xia, M. Kumar, O. P. Kulkarni, M. N. Islam, J. F. L. Terry, M. J. Freeman, M. Poulain, and G. Mazé, "Mid-infrared supercontinuum generation to 4.5 µm in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping," Opt. Lett. **31**, 2553-2555 (2006).
80. C. Xia, M. Kumar, M.-Y. Cheng, R. S. Hegde, M. N. Islam, A. Galvanauskas, H. G. Winful, J. F. L. Terry, M. J. Freeman, M. Poulain, and G. Mazé, "Power scalable mid-infrared supercontinuum generation in ZBLAN fluoride fibers with up to 1.3 watts time-averaged power," Opt. Express **15**, 865-871 (2007).
81. C. Xia, Z. Xu, M. N. Islam, F. L. Terry, M. J. Freeman, A. Zakel, and J. Mauricio, "10.5 W Time-Averaged Power Mid-IR Supercontinuum Generation Extending Beyond 4 µm With Direct Pulse Pattern Modulation," Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of **15**, 422-434 (2009).
82. N. Ducros, A. Labruyère, S. Février, F. Morin, F. Druon, M. Hanna, and P. Georges, "Mid-IR Supercontinuum in a Fluorozirconate Fiber Pumped by a Femtosecond CPA System at 1.6µm," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*(Optical Society of America, 2010), p. CPDB7.
83. N. D. Psaila, R. R. Thomson, H. T. Bookey, S. Shen, N. Chiodo, R. Osellame, G. Cerullo, A. Jha, and A. K. Kar, "Supercontinuum generation in an ultrafast laserinscribed chalcogenide glass waveguide," Opt. Express **15**, 15776-15781 (2007).
84. M. R. Lamont, B. Luther-Davies, D.-Y. Choi, S. Madden, and B. J. Eggleton, "Supercontinuum generation in dispersion engineered highly nonlinear (γ = 10 /W/m) As_2S_3 chalcogenide planar waveguide," Opt. Express **16**, 14938-14944 (2008).
85. D.-I. Yeom, E. C. Mägi, M. R. E. Lamont, M. A. F. Roelens, L. Fu, and B. J. Eggleton, "Low-threshold supercontinuum generation in highly nonlinear chalcogenide nanowires," Opt. Lett. **33**, 660-662 (2008).
86. R. L. Byer, M. K. Oshman, J. F. Young, and S. E. Harris, "Visible CW Parametric Oscillator," Applied Physics Letters **13**, 109-111 (1968).
87. P. A. Budni, L. A. Pomeranz, M. L. Lemons, C. A. Miller, J. R. Mosto, and E. P. Chicklis, "Efficient mid-infrared laser using 1.9-µm-pumped Ho:YAG and ZnGeP2 optical parametric oscillators," J. Opt. Soc. Am. B **17**, 723-728 (2000).

88. J. E. Sharping, "Microstructure Fiber Based Optical Parametric Oscillators," Lightwave Technology, Journal of **26**, 2184-2191 (2008).
89. Z. Feit, D. Kostyk, R. J. Woods, and P. Mak, "Single-mode molecular beam epitaxy grown PbEuSeTe/PbTe buried-heterostructure diode lasers for CO_2 high-resolution spectroscopy," Applied Physics Letters **58**, 343-345 (1991).
90. A. Gassenq, L. Cerutti, A. N. Baranov, and E. Tournié, "MBE growth of mid-IR diode lasers based on InAs/GaSb/InSb short-period superlattice active zones," Journal of Crystal Growth **311**, 1905-1907 (2009).
91. J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, and C. Sirtori, "Quantum Cascade Laser," Science, 553 (1994).
92. M. Pushkarsky, M. Weida, T. Day, D. Arnone, R. Pritchett, D. Caffey, S. Crivello, X. T. Solid State Lasers, and Devices, "High-power tunable external cavity quantum cascade laser in the 5-11 micron regime," Proc SPIE Int Soc Opt Eng Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering **6871** (2008).
93. A. A. Kosterev, and F. K. Tittel, "Chemical sensors based on quantum cascade lasers," Quantum Electronics, IEEE Journal of **38**, 582-591 (2002).
94. Y. A. Bakhirkin, A. A. Kosterev, C. Roller, R. F. Curl, and F. K. Tittel, "Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection," Applied optics **43**, 2257-2266 (2004).

Chapitre II :

Matériau, Méthode « Stack and Draw » et ses limites

Table des matières

II.1. Introduction 48
II.2. Propriétés physiques 50
II.2.1. Température de transition vitreuse 50
II.2.2. Température de cristallisation 51
II.2.3. Coefficient de dilatation 51
II.2.4. Viscosité 52
II.3. Propriétés optiques 52
II.3.1. Indice de réfraction linéaire 53
3.1.a) Définition 53
3.1.b) Mesures 53
II.3.2. Gap optique 57
II.3.3. Absorption multiphonon 58
II.3.4. Bandes d'absorption 58
II.3.5. Indice non linéaire 59
II.4. Fabrication et purifications des verres de chalcogénures 61
II.4.1. Fabrication d'une fibre en verre de chalcogénures 61
4.1.a) Fabrication du verre 61
4.1.b) Fibrage 62
II.4.2. Purifications des verres au sélénium 63
II.5. Fibres microstructurées par la méthode « Stack and Draw » 65
II.5.1. Préparation d'un tube de verre 65
II.5.2. Empilement ou « Stacking » 66
II.5.3. Fibrage des fibres microstructurées 68
II.5.4. Manchonnage 69
II.6. Limites de cette méthode 70
II.7. Conclusion 73
II.8. Bibliographie 74

II.1. Introduction

Le verre est par définition un liquide figé. Par opposition à un cristal, un verre n'a pas d'organisation atomique à grande échelle. C'est un matériau qui a des propriétés thermiques qui lui sont propres : la température de transition vitreuse (Tg), la température de cristallisation (Tx) et la température de fusion (Tf).

Les verres de chalcogénures sont, par définition, des verres à base d'au moins un des trois éléments suivants : soufre, sélénium et tellure. Ces éléments font partie de la colonne VIA du tableau périodique. Ils sont généralement mélangés à des éléments des colonnes IIIA, IVA et VA, tels que le gallium, le germanium, l'arsenic, l'antimoine etc. Ils peuvent être également associés à des halogénures d'alcalins, c'est-à-dire KCl, RbCl, CsCl, RbI, CsI etc. En fonction des éléments entrant dans la composition du verre, la fenêtre de transparence du verre varie.

Dans ce chapitre, nous verrons en premier lieu certaines propriétés physiques et optiques des verres. La température de transition vitreuse, température caractéristique des verres, la température de cristallisation, le coefficient de dilatation thermique et la viscosité, fonction de la température, seront décrits. Ces propriétés physiques sont particulièrement importantes pour la suite de la thèse. Les propriétés optiques exploitées et mesurées lors de cette thèse sont l'indice de réfraction, le gap optique, l'absorption multiphonon, les bandes d'absorption et l'indice non linéaire. Le gap optique limite la transmission dans les courtes longueurs d'onde et l'absorption multiphonon limite la transmission dans les grandes longueurs d'onde. Les bandes d'absorption sont généralement dues à des impuretés, elles absorbent dans la fenêtre de transmission des verres.

Nous continuerons ce chapitre par la fabrication et le fibrage des verres de chalcogénures. Ces verres requièrent une méthode de synthèse sous vide, afin de limiter au maximum la présence d'oxygène et d'eau dans les verres. D'autre part, les éléments impliqués dans les matrices vitreuses des verres de chalcogénures ont pour la plupart des tensions de vapeur élevées. Les éléments doivent par conséquent être fondus et mélangés dans une ampoule fermée. Le procédé de fibrage est décrit à la suite de la synthèse d'un barreau de verre. Afin d'obtenir des fibres de haute qualité optique, il existe des méthodes de purification des verres. Dans le paragraphe II.4.2, les méthodes de purifications des verres de séléniures par distillations successives, afin d'éliminer les impuretés, seront décrites.

Ensuite, la fabrication des fibres microstructurées en verres de chalcogénures par la méthode stack and draw est abordée. Cette méthode est la méthode utilisée pour la fabrication de la plupart des fibres microstructurées, notamment en silice, et elle a été utilisée pour les verres de chalcogénures au laboratoire verres et céramiques jusqu'au début de cette thèse. Le principe de la méthode est de fabriquer des capillaires de verre et de les empiler. L'empilement est ensuite inséré dans un tube de verre de diamètre largement supérieur, et l'ensemble est fibré. Afin de contrôler la géométrie de la fibre, un système de pression différentielle est utilisé.

Le dernier paragraphe montre les limites de la méthode stack and draw et explique pourquoi il est important de trouver une méthode alternative. En effet, la fabrication de fibres

microstructurées en verres de chalcogénures par la méthode stack and draw induit des pertes optiques importantes. Un des objectifs de cette thèse est de diminuer les pertes dues à la méthode de fabrication des fibres microstructurées.

II.2. Propriétés physiques

Différentes propriétés des verres sont présentées dans ce paragraphe. En particulier, la Tg, la Tx et la différence Tx-Tg qui est un critère de stabilité du verre. Le coefficient de dilatation thermique et la viscosité sont également décrits. 5 verres et système de verres de chalcogénures ont été réalisés pendant cette thèse, et sont présentés dans le *Tableau I.1*.

Tableau I.1 : Compositions vitreuses fabriquées lors de cette thèse.

Composition	Utilisation lors de cette thèse
$As_{38}Se_{62}$	Fibres microstructurées, Purifications
$Te_2As_3Se_5$	Fibres microstructurées, Purifications
As_2S_3	Fibres microstructurées
$GeSe_4$	Fibres microstructurées
Système GeS_2-Sb_2S_3-CsI	Etude par plan d'expérience

Le verre $As_{38}Se_{62}$ est utilisé pour la mise au point d'une nouvelle méthode de fabrication des fibres microstructurées, chapitre III. Ce verre est également utilisé lors de la génération d'effets non linéaires, présentés dans le chapitre V. Les verres $Te_2As_3Se_5$, As_2S_3 et $GeSe_4$, ont permis de démontrer que cette méthode de fabrication est adaptable à d'autres compositions, chapitre III. Le système vitreux GeS_2-Sb_2S_3-CsI a permit de faire un travail amont de recherche de composition par le biais d'un plan d'expériences, présenté dans le chapitre IV.

II.2.1. Température de transition vitreuse

Le verre possède une température caractéristique, la température de transition vitreuse. Cette température marque le passage de l'état solide à l'état liquide. C'est à cette température que le verre commence à devenir « mou ». La température de transition vitreuse équivaut à une viscosité de 10^{13} poises. La Tg varie en fonction de la composition du verre. Plus les liaisons interatomiques sont fortes et nombreuses, plus la Tg est élevée. Les verres de chalcogénures abordés dans cette thèse sont des verres à basse Tg (< 400 °C). La température de transition vitreuse d'un verre est déterminée par analyse calorimétrique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry). Le *Tableau II.2* présente des exemples de valeurs de températures de transitions vitreuses.

Tableau II.2 : Valeurs de températures de transitions vitreuses pour différentes compositions de verres.

Composition	Tg (°C)
SiO_2	~1200 [1]
ZBLA (fluorures)	310 [2]
As_2Se_3	180 [3]
$Te_2As_3Se_5$	125 [4], 137 [5]
As_2S_3	170 [6], 195 [2]
$10(GeS_2)60(Sb_2S_3)30(CsI)$	222 [7]
$90(GeS_2)10(Sb_2S_3)$	387 [7]
$GeSe_4$	161 [8]

II.2.2. Température de cristallisation

L'état vitreux est un état métastable. L'état stable de la matière solide est la phase cristallisée. La transition verre-cristal est possible notamment lorsqu'on est proche de la température de cristallisation (Tx). Cette température caractéristique correspond au moment où le verre est suffisamment peu visqueux pour que les atomes puissent être mobiles et s'organisent en cristal. La Tx est également déterminée par DSC. Les valeurs des Tx de différents verrs sont présentées dans le *Tableau II.3*.

Tableau II.3 : Valeurs de températures de cristallisation pour différentes compositions de verres.

Composition	Tg (°C)
ZBLA (fluorures)	400 [9]
$10(GeS_2)60(Sb_2S_3)30(CsI)$	347 [7]
$90(GeS_2)10(Sb_2S_3)$	509 [7]

Les températures de transition vitreuse et de cristallisation permettent de définir un paramètre de stabilité du verre. La différence entre Tx et Tg est appelée ΔT. Plus la valeur du ΔT est élevée, plus le verre est stable. Pour pouvoir fibrer un verre, le ΔT doit être généralement supérieur à 100°C.

II.2.3. Coefficient de dilatation

Quand un matériau est chauffé, ses dimensions changent. En général, la taille d'un matériau augmente lorsque la température augmente. Le coefficient de dilatation (α) est une mesure de la variation de longueur d'un échantillon donné proportionnellement à un changement de température de 1 K. α est en K^{-1}, ce qui correspond par exemple à des µm/m/K. α est défini par l'*Équation II.1*.

$$\alpha = \frac{1}{L}\frac{\Delta L}{\Delta T} \qquad \textit{Équation II.1}$$

ΔL est la variation de longueur sur l'intervalle de température ΔT. L est la longueur de l'échantillon avant la mesure, en m.

Les verres de chalcogénures ont un coefficient de dilatation élevé, notamment en comparaison avec la silice (*Tableau II.4*).

Tableau II.4 : Coefficients de dilatation thermique de la silice et de différents verres de chalcogénures.

Composition	Coefficient de dilatation thermique (α) (µm/m/K)
SiO_2	0,52 [10]
As_2S_3	24,6 [2]
$GeSe_3$	22 [2]
$Te_2As_3Se_5$	23 [11]

II.2.4. Viscosité

La viscosité (ν) est la mesure de la résistance qu'un fluide oppose à l'écoulement. Plus la viscosité est élevée, plus le fluide est solide. Et plus la viscosité est faible, plus le fluide est liquide. Pour ce qui est des verres, ils ont une viscosité quasiment infinie au-delà de la température de transition vitreuse (Tg), et dépendante de la température en dessous de Tg. Plusieurs valeurs de viscosité sont typiques des verres. Par exemple, la Tg correspond à une viscosité de 10^{13} poises, le verre peut être moulé à une viscosité de 10^{9} poises et il s'écoule de lui-même à sa température de ramollissement (ou point de Littleton) à une viscosité de $10^{7,6}$ poises. En deçà d'une viscosité de $10^{7,6}$ poises, le verre s'écoule. La *Figure II.1* représente la courbe de viscosité d'As_2Se_3 en fonction de la température.

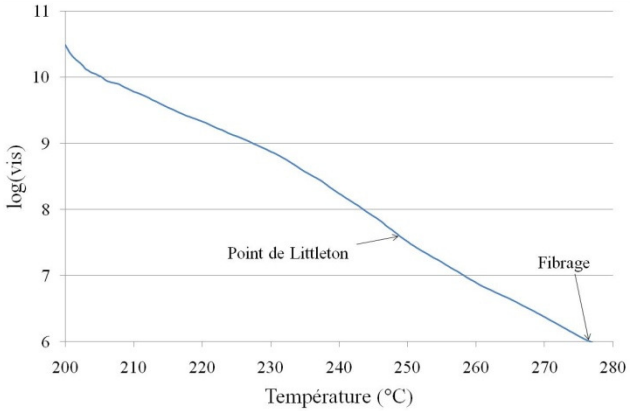


Figure II.1 : Courbe de viscosité du verre As_2Se_3 en fonction de la température.

II.3. Propriétés optiques

Les verres de chalcogénures sont intéressants en particulier pour leur transparence dans l'infrarouge et leurs forts indices linéaire et non linéaire. La fenêtre de transparence d'un verre est limitée aux courtes longueurs d'onde par le gap optique, et aux grandes longueurs d'onde

par la coupure multiphonon. Elle peut être diminuée ou altérée par des bandes d'absorption dues à des impuretés présentes dans le verre. Toutes ces propriétés optiques sont décrites dans ce paragraphe.

II.3.1. Indice de réfraction linéaire

3.1.a) Définition

L'indice de réfraction *n* d'un milieu est égal au rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide *c* sur la vitesse de la lumière dans le matériau *v* (*Équation II.2*).

$$n = \frac{c}{v} \qquad \textit{Équation II.2}$$

L'indice de réfraction peut également faire intervenir un facteur lié au coefficient d'extinction du milieu (absorption). *n* s'écrit alors :

$$n^* = n - ik \qquad \textit{Équation II.3}$$

Avec

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \textit{Équation II.4}$$

Et α le coefficient d'extinction et λ la longueur d'onde utilisée. L'indice de réfraction est déterminé par radiation monochromatique, et dépend de la longueur d'onde, comme l'explique la relation de Cauchy (*Équation II.5*).

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \qquad \textit{Équation II.5}$$

L'indice de réfraction linéaire augmente généralement avec la masse molaire des éléments qui composent le verre. Plus la densité électronique des éléments présents dans le milieu est importante, plus n est élevé. L'indice dépend ainsi de la polarisabilité des éléments et de la densité du matériau. L'indice des verres à base de soufre est donc plus faible que celui des verres à base de sélénium, qui est lui-même plus faible que celui des verres à base de tellure.

3.1.b) Mesures

La mesure des indices de réfraction des verres est importante pour la suite de la thèse. L'indice de réfraction linéaire peut être mesuré par plusieurs méthodes. Dans cette thèse, nous avons choisi de mesurer les indices de la plupart des verres à quelques longueurs d'ondes dans le proche infrarouge, par couplage de l'échantillon à un prisme d'indice connu. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et se pratique sur des échantillons de petites tailles, sous forme de simples disques. Les indices des deux verres principaux ($As_{38}Se_{62}$ et $Te_2As_3Se_5$) sont mesurés en utilisant une méthode qui permet de mesurer l'indice de réfraction linéaire sur une large gamme de longueurs d'onde, par réfractométrie, selon la méthode de Littrow. Cette mesure s'effectue sur des prismes de verre de grande taille et avec un polissage très pointu, et la taille maximale des défauts de surface est ici de l'ordre de 80 nm (*Figure II.2*). Une face du prisme est dorée par PVD, pour obtenir un effet miroir.

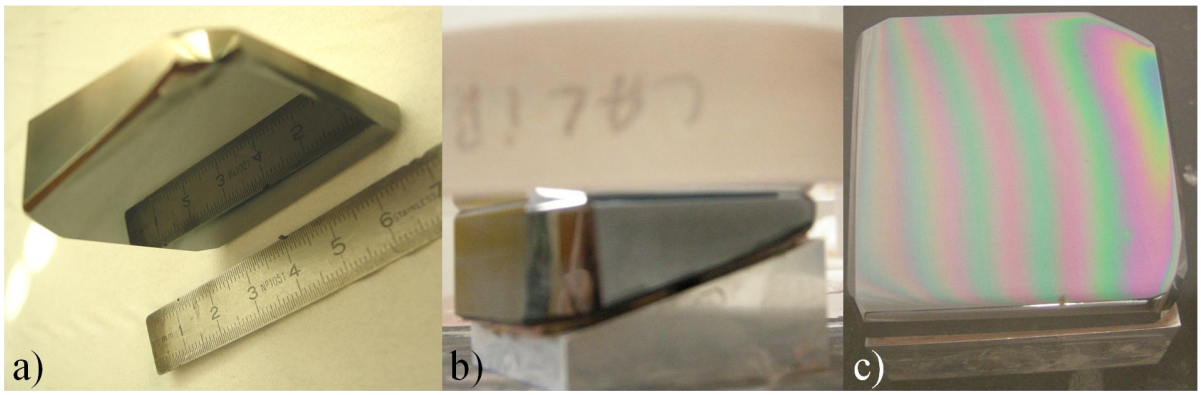


Figure II.2 : Photos du prisme d'$As_{38}Se_{62}$. En b), le prisme est posé sur une cale pour le polissage et sous un calibre pour déterminer la qualité du polissage. En c), les franges mesurées par le biais du calibre.

La mesure d'indice à l'aide du Métricon est présentée sur la *Figure II.3*. L'échantillon à analyser (généralement une pastille de verre d'épaisseur de l'ordre du millimètre) est placé entre un prisme d'indice connu (n_p) et une tête pivotante.

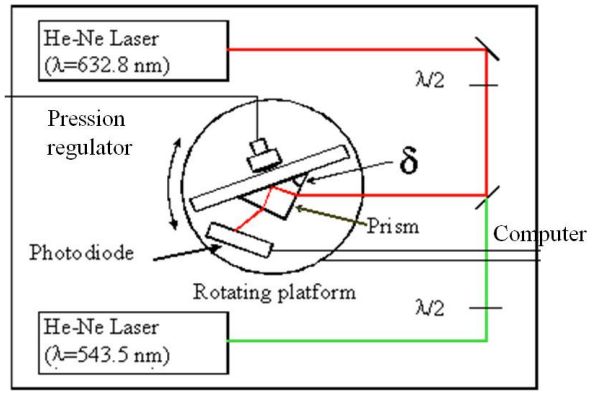


Figure II.3 : Schéma de principe du Métricon.

Le faisceau incident émis par la source laser pénètre dans le prisme en contact avec l'échantillon à analyser. Après réflexion à l'interface prisme-verre, le faisceau sort du prisme et est recueilli par un photodétecteur. Le faisceau est ainsi totalement réfléchi jusqu'à ce que l'angle d'incidence θ atteigne la valeur de l'angle critique θ_c donné par l'*Équation II.6*.

$$\theta_c = \arcsin\frac{n}{n_p} \qquad \textit{Équation II.6}$$

La valeur de l'angle critique θ_c peut alors être mesurée sur la courbe représentant l'intensité lumineuse enregistrée par le photodétecteur en fonction de l'angle d'incidence. On peut déterminer l'indice de réfraction à l'aide de l'*Équation II.6* connaissant l'indice de réfraction du prisme n_p.

Concernant la mesure de l'indice par la méthode de Littrow (*Figure II.4*), elle a lieu longueur d'onde par longueur d'onde. La longueur d'onde voulue est sélectionnée au moyen d'un monochromateur placé en sortie d'une source chaude. Le faisceau est envoyé sur un miroir puis sur un miroir parabolique de façon à arriver sur le prisme. Le goniomètre permet de

tourner le prisme jusqu'à ce que le faisceau lumineux soit renvoyé par la face métallisée du prisme. Lorsque la lumière est à la perpendiculaire de la face arrière métallisée, elle fait le chemin inverse et arrive jusqu'au détecteur. L'angle du prisme est mesuré et permet de déterminer l'indice du prisme par l'*Équation II.8* en utilisant l'*Équation II.7*.

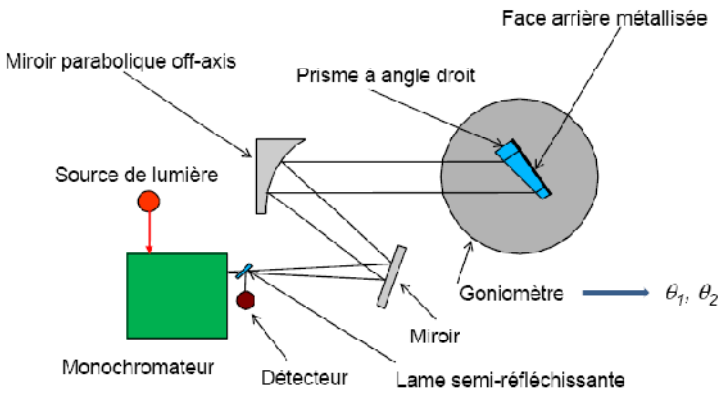


Figure II.4 : Schéma du montage optique utilisé pour la détermination de l'indice dans la configuration de Littrow.

$$D = \theta_2 - \theta_1 - 180° \qquad \textit{Équation II.7}$$

Où θ_2 et θ_1 sont les positions d'autocollimation, c'est-à-dire les angles auxquels la lumière est réfléchie par la face métallisée, soit directement (θ_1) ou en passant dans le prisme (θ_2). *n* est déterminé par l'équation *Équation II.8*.

$$n = \frac{\sin(A + D)}{\sin(A)} \qquad \textit{Équation II.8}$$

Avec A l'angle du prisme.

La méthode de mesure d'indice dans la configuration de Littrow nécessite un prisme de côté supérieur à 35 mm, et dont l'angle dépend de l'indice.

Dans notre étude, nous nous intéressons à deux compositions particulières, intéressantes pour leurs propriétés physiques et optiques (voir chapitre III) : $As_{38}Se_{62}$ et $Te_2As_3Se_5$. Un des verres dont nous voulons connaître l'indice est donc $As_{38}Se_{62}$, proche d'As_2Se_3. Donc nous nous sommes basés sur l'indice connu d'As_2Se_3 [12] pour déterminer l'angle du prisme. L'angle du prisme est calculé par l'*Équation II.9*.

$$\hat{A} = \arcsin(\frac{1}{n}\sin 50) \qquad \textit{Équation II.9}$$

Le second verre qui nous intéresse pour cette étude est le $Te_2As_3Se_5$, et son indice a été mesuré dans la thèse de F. Désévédavy [13].

Les indices des verres $Te_2As_3Se_5$ et $As_{38}Se_{62}$ en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur les *Figure II.5* et *Figure II.6*. Le *Tableau II.5* présente les indices de réfraction linéaires de

différentes familles de verres, issus de la littérature. On remarque que les verres de chalcogénures ont des indices particulièrement élevés.

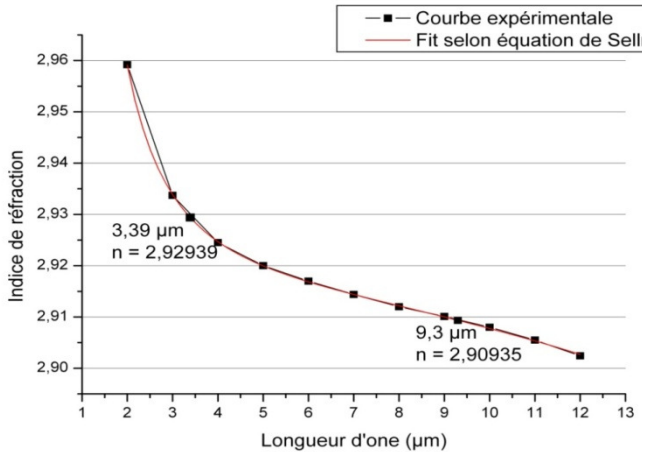


Figure II.5 : Evolution de l'indice de réfraction expérimental du $Te_2As_3Se_5$ et le fit de la courbe selon l'équation de Sellmeier [13].

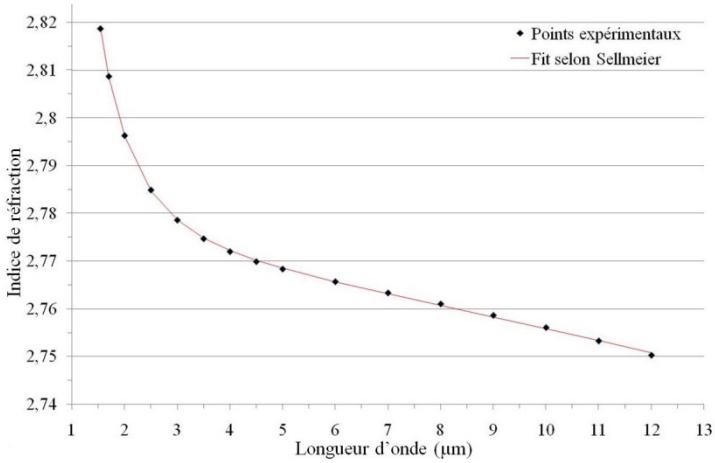


Figure II.6 : Evolution de l'indice de réfraction expérimental du verre $As_{38}Se_{62}$ et le fit de la courbe selon l'équation de Sellmeier.

L'équation de Sellmeier qui correspond à la variation de l'indice en fonction de la longueur d'onde est la suivante :

$$n^2 = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{(\lambda^2 - C_1)} + \frac{B_2\lambda^2}{(\lambda^2 - C_2)} + \frac{B_3\lambda^2}{(\lambda^2 - C_3)} \qquad \textit{Équation II.10}$$

B_i et C_i, $1 < i < 3$, sont des coefficients qui dépendent de chaque verre. n est l'indice du verre et λ la longueur d'onde de la mesure.

Tableau II.5 : Mesures d'indices de réfraction de différents verres issues de la littérature.

Verre	n	Référence
Silice (SiO_2)	1.45 à 1.06 µm	[14]
SF57 (SiO_2-PbO_2)	1.81 à 1.06 µm	[15]
As_2S_3	2.44 à 1.55 µm	[16-18]
90(GeS_2)10(Sb_2S_3)	2,1 à 1,31µm	[7]
10(GeS_2)90(Sb_2S_3)	2,8 à 1,31 µm	[7]
GLSO (65Ga_2S_3-32La_2S_3-3La_2O_3)	2.41 à 1.52 µm	[16]
$GeSe_4$	2.444 à 1,55 µm	[19]
$Ge_{30}As_{11}Se_{49}Te_{10}$	2.5 à 10.6 µm	[20]
As_2Se_3	2.81 à 1.55 µm	[21]

II.3.2. Gap optique

La fenêtre de transparence d'un verre de chalcogénures peut s'étendre du visible au moyen infrarouge, jusqu'à 25 µm. La transmission dans les courtes longueurs d'onde est limitée par l'absorption optique due aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction du verre. La différence d'énergie entre ces deux niveaux correspond à la bande interdite (band-gap). La conversion entre la longueur d'onde du band-gap et son énergie est donnée par l'*Équation II.11*.

$$Eg = \frac{hc}{\lambda g} = \frac{1{,}24}{\lambda g} \qquad \textit{Équation II.11}$$

avec Eg : gap en eV
h : constante de Planck en $eV.s^{-1}$
c : vitesse de la lumière en $\mu m.s^{-1}$
λg : longueur d'onde en µm

Le gap optique est mesuré par spectrométrie. La transmission d'un échantillon d'épaisseur *e* est mesurée sur un spectromètre UV-Visible-NIR (CARY500). Cette courbe nous donne la valeur de la transmission en fonction de la longueur d'onde. On mesure alors le gap à partir de la courbe α = f(λ), avec l'*Équation II.12*.

$$\alpha = \frac{1}{e} ln \frac{T_{max}}{T} \qquad \textit{Équation II.12}$$

Avec *e* l'épaisseur de l'échantillon, T_{max} la valeur maximale de transmission de l'échantillon, et *T* la valeur de la transmission à la longueur d'onde donnée.
Par convention, le gap est estimé pour une valeur de $\alpha = 10\ cm^{-1}$.

II.3.3. Absorption multiphonon

La transmission vers les grandes longueurs d'onde est limitée par l'absorption multiphonon. Celle-ci varie en fonction de la constante de force des liaisons (k) et de la masse réduite (μ) des atomes constituants de masses m_1, m_2, et m_x selon [22] :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_x} \qquad \textit{Équation II.13}$$

La *Figure II.7* présente les fenêtres de transmission de différentes familles de verres. SiO_2 est le verre de silice, le ZBLAN est un verre de fluorures, As_2S_3 est un verre à base de soufre, et le TAS est un verre à base de sélénium. Le décalage progressif de la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'onde se fait pour des verres qui contiennent des éléments de masses molaires plus en plus importantes. M(O) < M(F) < M(S) < M(Se) < M(Te)

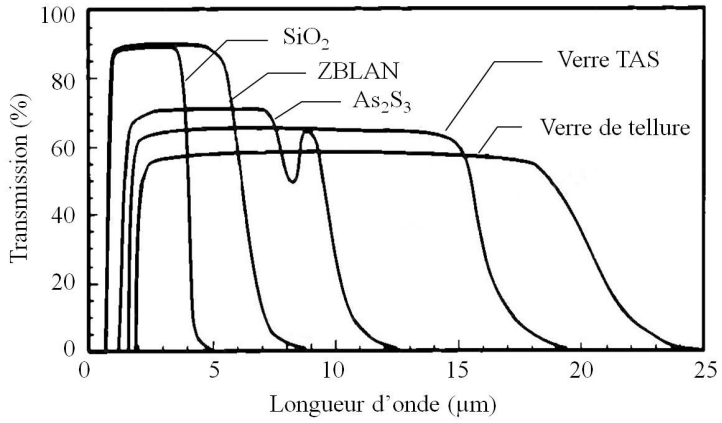


Figure II.7 : Fenêtres de transmission de différentes familles de verres. Le ZBLAN est un verre de fluorures. Les verres As_2S_3, TAS et de tellure sont des verres de chalcogénures.

II.3.4. Bandes d'absorption

Des bandes d'absorption peuvent être présentes dans la fenêtre de transmission des verres. Elles sont dues à des impuretés, présentes dans les éléments de départ et qui restent dans la matrice vitreuse lors de la fabrication du verre. Chaque impureté a une vibration propre et absorbe la longueur d'onde correspondante. Les principales bandes d'absorption rencontrées dans les fenêtres des verres de chalcogénures sont dues à l'eau (H_2O), aux liaisons Se-H, aux liaisons des oxydes As-O, Se-O, Te-O ou encore à la présence de carbone. Le *Tableau II.6* présente les longueurs d'onde des bandes d'absorption des principales impuretés rencontrées.

Tableau II.6 : Positions des principales bandes d'absorption dans les verres AsSe et TeAsSe entre 1 et 11 µm [23].

Type de vibration	Longueur d'onde (µm) d'absorption
O-H	2,92
Se-H	3,55 4,15 4,57
H_2O	2,29 6,30
CS_2	4,94 6,68
CO_2	4,26
As-O	7,5 7,9 9,5
Si-O	9,1-9,6
Se-O	10,4

II.3.5. Indice non linéaire

La lumière guidée dans une fibre peut être vue comme un champ électrique et un champ magnétique. La réponse d'un milieu traversé par une lumière intense est non linéaire et est due à un mouvement anharmonique des électrons. La polarisation totale **P** induite par les dipôles électriques n'est pas linéaire dans le champ électrique **E**, et elle est traduite par l'*Équation II.14* [14].

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} . E + \chi^{(2)} . EE + \chi^{(3)} . EEE + \dots \right) \qquad \textit{Équation II.14}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, $\chi^{(i)}$ (i = 1, 2, …) est le ième ordre de susceptibilité. La susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ est la contribution dominante de **P**. Les susceptibilités d'ordres pairs, tels que $\chi^{(2)}$, sont nulles dans les milieux isotropes, car elles sont liées à la symétrie du milieu. Dans les verres, $\chi^{(2)}$ est donc nulle. $\chi^{(3)}$ est la partie la plus importante de la non linéarité dans les fibres. C'est $\chi^{(3)}$ qui provoque différents phénomènes non linéaires, tels que la génération de troisième harmonique ou le mélange à quatre ondes. Mais $\chi^{(3)}$ est surtout à l'origine de l'indice non linéaire, n_2. n_2 contribue à l'indice de réfraction du milieu selon l'*Équation II.15* [14].

$$n_{tot} = n_0 + n_2 I \qquad \textit{Équation II.15}$$

Où I est l'intensité du signal lumineux dans la fibre. n_2 est lié à $\chi^{(3)}$ par la relation *Équation II.16* [14].

$$n_2 = \frac{3}{8n} Re(\chi^{(3)}) \qquad \textit{Équation II.16}$$

Où $Re(\chi^{(3)})$ est la partie réelle de $\chi^{(3)}$. La partie imaginaire de $\chi^{(3)}$ est appelée β et est le coefficient d'absorption non linéaire du matériau. Ces deux facteurs ont été mesurés par la méthode du Z-scan [24, 25] au laboratoire POMA à Angers, pour plusieurs compositions de verres utilisés lors de cette thèse [7]. Ils permettent de calculer le facteur de mérite $n_2/\beta\lambda$.

Comme l'indice de réfraction linéaire, l'indice de réfraction non linéaire varie en fonction de la composition du verre. Il augmente avec la masse atomique des éléments qui composent le verre. Par rapport aux oxydes et aux fluorures, les éléments chalcogènes ont une masse molaire plus importante. Il en résulte un indice non linéaire plus important pour les verres de chalcogénures que pour les verres d'oxydes et de fluorures. L'indice non linéaire des verres à base de soufre est donc inférieur à celui des verres à base de sélénium qui est lui-même inférieur à celui des verres à base de tellure. La méthode utilisée pour mesurer les indices non linéaires des verres de cette thèse est celle du Z-scan, utilisée pour la première fois par Sheik Bahae [25]. D'autre méthodes sont utilisées pour mesurer l'indice non linéaire d'un matériau, telles que l'interférométrie ou l'ellipsométrie.

Tableau II.7 : Indices linéaires et non linéaires de différents verres issus de la littérature.

Verre	n	n_2 (10^{-18} m^2/W)	Référence
Silice	1.45 à 1.06 µm	0.027 à 1.06 µm	[14, 15]
SF57 (SiO_2-PbO_2)	1.81 à 1.06 µm	0.41 à 1.06 µm	[15]
As_2S_3	2.44 à 1.55 µm	14 à 1.06 µm	[16-18]
		2.5 à 5.94 à 1.5 µm	[15]
90(GeS_2)10(Sb_2S_3)	2,1 à 1,31µm	1,5 à 1,06 µm	[7]
10(GeS_2)90(Sb_2S_3)	2,8 à 1,31 µm	11 à 1,06 µm	[7]
GLSO (65Ga_2S_3-32La_2S_3-3La_2O_3)	2.41 à 1.52 µm	2.16 à 1.52 µm	[16]
$As_{24}S_{38}Se_{38}$		1.75 à 1.55 µm	[18, 20]
$GeSe_3$		10 à 1.06 µm	[26]
$GeSe_4$	2,444 à 1,55 µm	13 à 1.06 µm	[19, 26, 27]
Ge_5Se_{95}		17 à 1.06 µm	[26]
$Ge_{25}Se_{65}Te_{10}$		7.3 à 1.55 µm	[18]
$Ge_{30}As_{11}Se_{49}Te_{10}$	2.5 à 10.6 µm	1.4 à 1.3 µm	[20]
		1.1 à 1.55 µm	
As_2Se_3	2.81 à 1.55 µm	11 à 24 à 1.55 µm	[21]

Le *Tableau II.7* présente différentes valeurs d'indices non linéaires mesurés sur différentes familles de verres.

Un des effets non linéaires dû à l'indice non linéaire les plus étudiés est l'automodulation de phase (SPM pour Self-Phase Modulation). Des études de SPM dans les fibres microstructurées ont eu lieu lors de cette thèse au laboratoire FOTON de l'ENSSAT à Lannion, spécialisé dans les fonctions télécom. L'objectif de la SPM dans les fibres microstructurées en verres de chalcogénures est la mise en œuvre d'un régénérateur de signaux.

On peut également citer la diffusion Raman, qui est utilisée notamment pour la conversion de longueur d'onde. Ces deux effets non linéaires ont été étudiés dans les fibres microstructurées en verres de chalcogénures, et les résultats sont présentés dans le chapitre V.

II.4. Fabrication et purifications des verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures nécessitent un procédé de fabrication sous vide, de façon à éviter les impuretés qui provoquent des bandes d'absorption dans la fenêtre de transmission. Mais la synthèse sous vide n'est pas suffisante pour obtenir des verres de haute qualité optique. Les verres sont donc purifiés avant d'être mis en forme.

II.4.1. Fabrication d'une fibre en verre de chalcogénures

Le principe général de fabrication d'une fibre en verre de chalcogénures est décrit dans cette partie. Les purifications des verres afin d'obtenir des fibres de haute qualité optique sont décrites dans la partie II.4.2.

4.1.a) Fabrication du verre

Les verres de chalcogénures contiennent par définition, au moins un chalcogène. Les trois éléments chalcogènes sont le soufre, le sélénium et le tellure, éléments de la colonne VIA du tableau périodique de Mendeleïev. Chacun de ces trois éléments peut être un élément de base d'un verre de chalcogénures, et ils peuvent aussi être combinés. Seul le sélénium peut vitrifier en étant pur, mais les chalcogènes sont généralement associés à des éléments proches dans le tableau périodique, tels que les éléments des colonnes IIIA, IVA et VA. On associe souvent l'arsenic, l'antimoine, le germanium, le gallium etc. aux chalcogènes dans les verres. Il est également possible d'insérer des halogénures d'alcalins dans la matrice vitreuse, tels que CsI, CsCl, RbI…

La procédure de fabrication d'un verre de chalcogénure utilisée au sein de l'équipe verres et céramiques est la suivante : en premier lieu, les éléments composant le verre sont insérés dans une ampoule de silice, qui est scellée sous vide. La *Figure II.8* est l'illustration du montage utilisé. Le piège à vide est plongé dans l'azote liquide pour éviter les retours d'huile de pompe dans le tube et pour piéger les vapeurs qui viennent des éléments et peuvent nuire à la pompe et à l'utilisateur. Après scellage, les éléments sont fondus et mélangés à haute température (800 - 900 °C) pour obtenir un bain fondu. Le bain fondu est refroidi rapidement et figé par trempe dans l'eau ou à l'air. Le verre est ensuite recuit à une température proche de sa Tg pour relaxer les contraintes qui se forment lors de la trempe. Le barreau de verre formé est amené en plusieurs heures à température ambiante et sorti de la silice pour être mis en forme. La mise en forme peut être variée : disques polis, lentilles, prismes, fibres, etc.

On utilise des ampoules de silice car la silice est peu réactive avec les éléments utilisés dans les verres de chalcogénures. De plus, c'est un matériau qui peut être scellé facilement et qui ne se déforme pas aux températures de synthèse des verres de chalcogénures. La silice ayant un coefficient de dilatation très faible en comparaison des verres de chalcogénures, le barreau de verre formé à la trempe est légèrement plus petit que le diamètre l'intérieur de l'ampoule.

L'utilisation de la silice comme ampoule de synthèse est donc avantageuse pour démouler le barreau de verre.

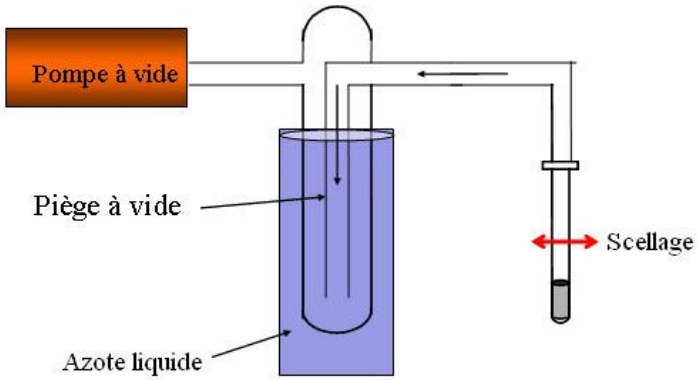


Figure II.8 : Montage utilisé pour la fabrication sous vide d'un verre de chalcogénures. Il comprend une pompe à vide, un piège à vide plongé dans l'azote liquide, un robinet et un tube de silice qui contient les éléments.

Les verres de chalcogénures doivent être synthétisés sous vide pour limiter au maximum la présence d'oxygène et d'eau dans l'ampoule. L'eau et l'oxygène sont des molécules qui peuvent interagir avec les éléments à haute température et diminuer les propriétés optiques des verres. De plus, la synthèse en système ouvert est rendue difficile par la forte volatilité des éléments, et notamment du soufre, du sélénium et de l'arsenic.

4.1.b) Fibrage

L'étape de fibrage correspond à la mise en forme du barreau de verre en fibre optique. Le fibrage a lieu sur une tour de fibrage, comme illustré sur la *Figure II.9*. La tour de fibrage du laboratoire verres et céramiques est spécifiquement conçue pour les verres de chalcogénures. A la différence d'une tour conçue pour la silice, on notera plus particulièrement des températures de fibrage plus basses (300 °C pour les chalcogénures et 1700 °C pour la silice) et des tensions de fibrage plus faibles (15g pour les chalcogénures et 200g pour la silice).

Durant tout le fibrage, la préforme (le barreau de verre) est sous atmosphère contrôlée par un flux permanent d'hélium. Après une purge, la préforme est chauffée par un four circulaire jusqu'à ce que le verre ramollisse suffisamment pour se déformer. Sous l'effet de la chaleur et de la gravité, une goutte de verre se forme et tombe en entrainant un fil de verre qui sera la future fibre. La goutte est attachée à un tambour qui tourne et tire sur la préforme. En bas de la préforme se forme un cône qui donne la fibre. Le diamètre de la fibre est vérifié par des mesureurs de diamètre situés sous le four et au-dessus du tambour. La vitesse de rotation du tambour, le diamètre de la préforme et la vitesse à laquelle la préforme est amenée dans le four déterminent le diamètre de la fibre. Une poulie placée avant le tambour permet de mesurer la tension avec laquelle on tire sur la préforme. Si la tension est trop faible, alors le verre « coule » et le diamètre de la fibre n'est pas contrôlable. Si la tension est trop forte, alors la fibre risque de casser. La température, le diamètre de la fibre et la vitesse d'enroulement du tambour influent sur la tension, mais comme la vitesse d'enroulement sert à contrôler le diamètre de la fibre, le seul paramètre modifiable pour gérer la tension est la température. Plus

le verre est chaud, plus sa viscosité est faible et plus la tension est faible. En revanche, plus le verre est froid, plus sa viscosité est forte, et plus la tension est élevée.

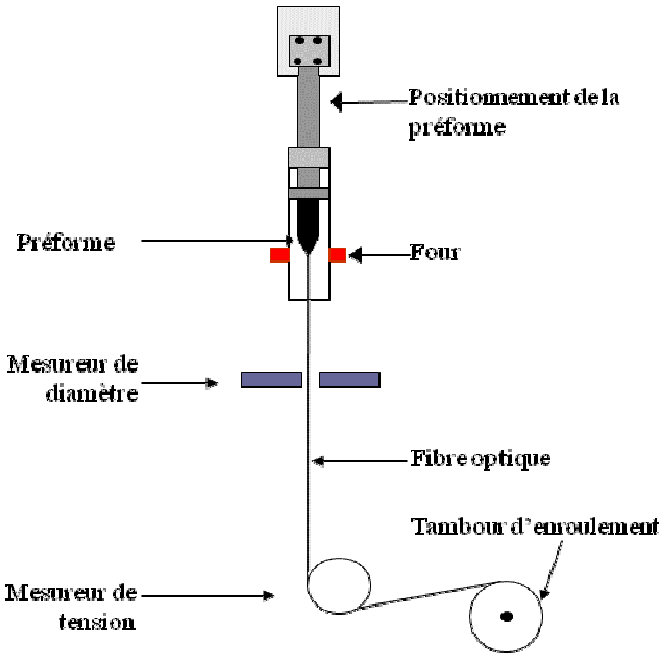


Figure II.9 : Schéma de la tour de fibrage utilisée au laboratoire verres et céramiques.

II.4.2. Purifications des verres au sélénium

Pour les applications qui nous intéressent, il est important d'avoir des verres de haute qualité optique. C'est-à-dire que les verres doivent avoir la meilleure transmission possible. Le niveau de pertes du fond continu peut avoir pour cause des inhomogénéités d'indice, ou de petits cristaux, des bulles, des inclusions qui diffusent la lumière ou encore des particules diffusantes comme de la poussière de silice, des traces de carbone, etc. Des bandes d'absorption apparaissent lorsque des liaisons chimiques absorbent à leur longueur d'onde de vibration. Les principales liaisons chimiques parasites rencontrées dans les verres de chalcogénures sont O-H, Se-H, S-H, CO_2, C-S ou H_2O. Il y a donc deux points sur lesquels il est possible d'influer : diminuer le niveau général d'absorption en limitant la présence de particules diffusantes, et éliminer les bandes d'absorption par purification chimique des verres.

La présence des cristaux peut être limitée en modifiant le profil thermique utilisé pour la préparation des verres. En effet, les cristaux peuvent se former si la température avant la trempe est trop basse et que la température de fusion des cristaux n'est pas atteinte. Ils peuvent également se former si la trempe n'est pas assez rapide et que le temps passé à la température de cristallisation est trop important. Pour certaines compositions, il n'est pas possible d'éviter la formation de cristaux.

Afin d'éliminer les pollutions et impuretés chimiques, tels que les traces de carbone, silice et de matières organiques, il existe plusieurs techniques de purification des verres. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la purification des verres au sélénium. La méthode utilisée pour la purification des verres au sélénium consiste en différentes distillations

successives en utilisant un réactif pour éliminer les traces d'eau et d'hydrogène dans le verre (*Figure II.10*). Les traces d'oxydes n'affectant pas la fenêtre atmosphérique 3-5 µm ni la transmission à la longueur d'onde télécom (1,55 µm), nous avons concentré nos efforts sur l'amélioration des pertes à ces longueurs d'onde. L'élimination des oxydes présents dans le verre AsSe (bandes d'absorption situées à 7,5 et 7,9 µm) ne présente pas d'intérêt pour les applications visées. Pour le verre TeAsSe, c'est la transmission dans la fenêtre 8-12 µm qui nous intéresse. Nos efforts ont donc porté sur l'amélioration de la transmission à ces longueurs d'onde, et donc à la diminution des bandes d'absorption dues à la présence d'oxydes.

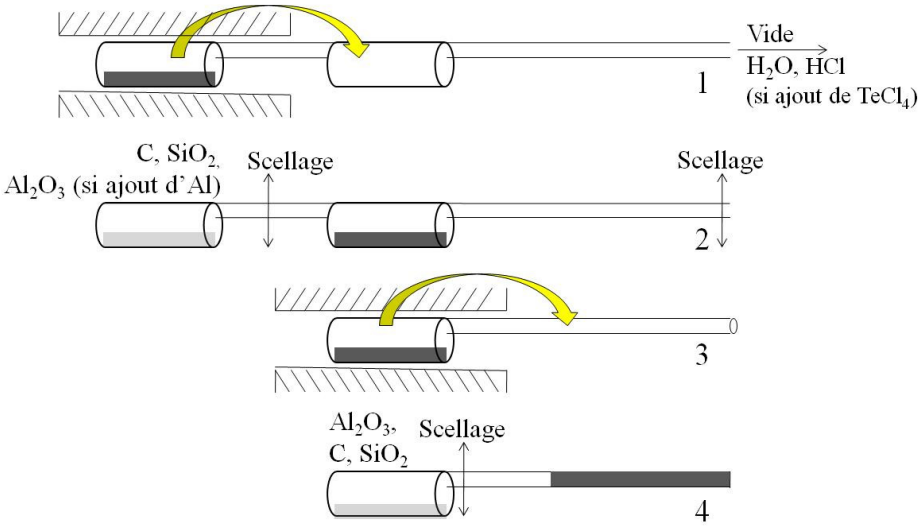


Figure II.10 : Schéma des distillations du barreau de verre AsSe+100 ppm de $TeCl_4$.En 1, le verre est distillé sous vide dynamique. En 2, le montage est scellé de part et d'autre du distillat. En 3, le verre est distillé sous vide statique. En 4, le montage est scellé avant l'homogénéisation du verre.

Dans le cas du système As-Se, le verre est synthétisé en intégrant à la matrice vitreuse 100 ppm massiques de $TeCl_4$ [28]. Le $TeCl_4$ réagit à haute température avec les traces d'eau présentes dans le verre pour former HCl. Puis le barreau de verre est distillé sous vide entretenu, laissant le HCl formé et l'eau moléculaire s'échapper de la matrice vitreuse. La distillation permet également d'éliminer les traces de silice et de carbone présents dans les éléments de départ. Les particules restent également dans le réservoir de distillation. Une deuxième distillation sous vide statique permet d'éliminer les dernières traces de carbone et de silice. Le verre est ensuite homogénéisé de nouveau dans un four basculant, trempé et recuit.

Dans le cas du TeAsSe, on se concentre sur l'élimination des traces d'oxydes dans la matrice vitreuse. Le réactif ajouté au verre doit donc remplir le rôle de capteur d'oxygène. Dans le cas du verre TAS, le réactif ajouté est l'aluminium. L'aluminium capte les atomes d'oxygène pour former de l'alumine. L'alumine, réfractaire, se forme lors de la synthèse du verre et reste dans les réservoirs lors des distillations. En conséquence, après les distillations, les oxydes et les particules ont été retirés de la matrice vitreuse.

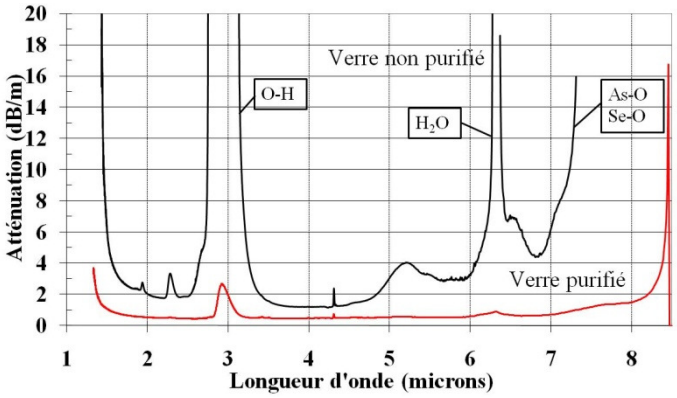


Figure II.11 : Atténuations d'une fibre AsSe issue d'un verre purifié (en rouge) et d'une fibre AsSe issue d'un verre non purifié (en noir).

La *Figure II.11* présente les atténuations d'une fibre en verre AsSe non purifié et d'une fibre en verre AsSe purifié par la méthode décrite dans le paragraphe précédent. On remarque que les pertes optiques du fond continu sont largement plus faibles dans le verre purifié. On remarque également que les bandes d'absorption due aux impuretés (O-H à 2,9 µm, Se-H à 4,57 et 5 µm, H_2O à 6,3 et 7,5 µm, As-O à 7,5 et 7,9 µm) ont disparu, à l'exception de la bande O-H qui a beaucoup diminué. L'absence de la bande Se-H à 4,57 µm permet d'ouvrir totalement la fenêtre atmosphérique 3-5 µm. Le petit pic à 4,3 µm est dû à la variation de CO_2 dans l'atmosphère au moment de la mesure.

La fabrication de fibres optiques ayant ce niveau de transmission permet d'envisager des applications en optique non linéaire.

II.5. Fibres microstructurées par la méthode « Stack and Draw »

La première fibre microstructurée peut être considérée dès 1973 par P. Kaiser [29]. Cependant, les premières fibres microstructurées en silice à plusieurs couronnes de trous, ont été réalisées dans les laboratoires de l'Université de Bath en 1996 [30]. La technique de fabrication employée est celle de l'assemblage-étirage (« Stack and Draw ») qui consiste à étirer à haute température un arrangement de capillaires et de barreaux de verre. Cette méthode a été utilisée pour les verres de chalcogénures par Monro [31], et également par l'équipe verres et céramiques. Le procédé est expliqué dans les prochains paragraphes.

II.5.1. Préparation d'un tube de verre

Les capillaires en verre sont réalisés à partir d'un tube qui est étiré sur une tour de fibrage. La formation d'un tube en verre peut être faite selon différentes techniques : le perçage, l'extrusion ou le rotational casting. C'est le rotational casting qui est utilisé au laboratoire, cette technique fonctionne par centrifugation du verre (*Figure II.12a*). Le verre contenu dans une ampoule en silice scellée sous vide est inséré dans un moule en acier inoxydable (Inconel), puis il est porté à une température à laquelle il est très peu visqueux. La centrifugation se fait sur un tour à une vitesse de rotation de 3000 $tr.min^{-1}$. Cette opération a lieu à l'extérieur du four, à température ambiante. Le verre se refroidit progressivement et se

fige sur les parois de la silice en formant un tube (*Figure II.12b*) qui sera recuit pour dissiper les contraintes.

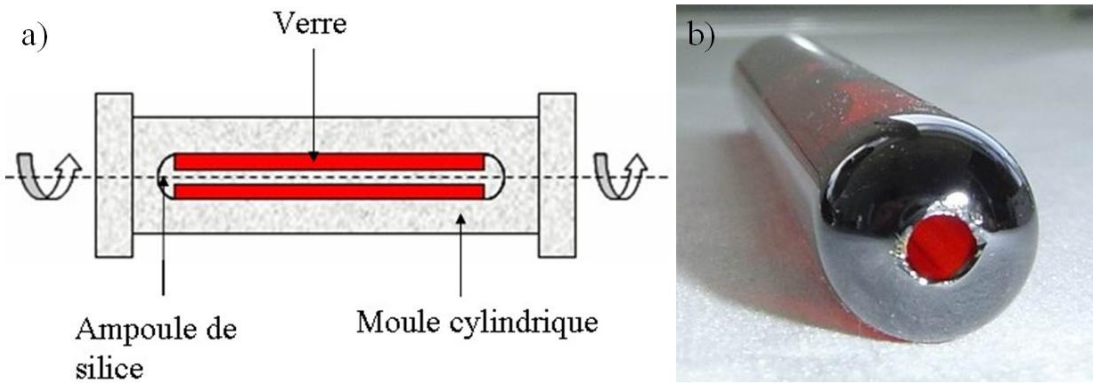


Figure II.12 : a) Principe du rotational casting. b) Tube de verre au soufre

Les dimensions du tube dépendent du volume de l'ampoule de silice et de la masse de verre. Pour des dimensions fixées et une masse volumique du verre connue on calcul la masse de verre nécessaire par la relation :

$$m_{verre} = \pi.l.\rho.\left[\left(\frac{\phi_{ext}}{2}\right)^2 - \left(\frac{\phi_{int}}{2}\right)^2\right] \qquad \textit{Équation II.17}$$

l : longueur du tube en cm
ρ : masse volumique du verre en g.cm^{-3}
ϕ_{ext} : diamètre extérieur du tube en cm
ϕ_{int} : diamètre intérieur du tube en cm
Tous les diamètres intérieurs ne sont pas réalisables en raison de la pression de vapeur existant dans l'ampoule de silice à 700°C ou 500°C. Ainsi, dans un tube de diamètre extérieur 12 mm, les masses de verres prévues pour des tubes de faibles diamètres intérieurs (< 2,8 mm) font exploser l'ampoule de silice. La réussite du rotational casting dépend de plusieurs paramètres : température de départ, temps de rotation, température de recuit en fonction de la composition du verre ainsi que des masses volumiques et des dimensions courantes des tubes capillaires et tubes manchons.

II.5.2. Empilement ou « Stacking »

Le tube de verre est étiré sous forme de capillaires au moyen de la tour de fibrage, voir *Figure II.9*. Dans le cas d'une fibre microstructurée à cœur plein, le cœur est fabriqué à partir d'un barreau de verre étiré de façon à fabriquer une baguette de même diamètre que les capillaires creux.

L'empilement classique est la configuration hexagonale. Cette configuration a également été choisie pour les fibres en verres de chalcogénures. L'empilement peut être constitué de plusieurs couronnes de capillaires, sachant que chacune d'entre elles doit contenir un nombre de capillaires multiple de six pour être dans une configuration hexagonale. Après fibrage, les capillaires sont sectionnés en segments d'une longueur comparable à celle du tube manchon qui viendra entourer l'empilement de capillaires. La longueur des capillaires est différente

pour chaque couronne (*Figure II.13d*). Leur longueur diminue à mesure que l'on s'éloigne du cœur. Cette différence de longueur entre chaque couronne permet de les attacher indépendamment les unes des autres afin de maintenir le stack, pour ça on utilise des rubans de Teflon©. La *Figure II.13* schématise cette procédure. Les capillaires sont empilés selon une symétrie hexagonale autour du cœur (*Figure II.13a*) et le stack obtenu est inséré dans le tube manchon (*Figure II.13b* et *d*).

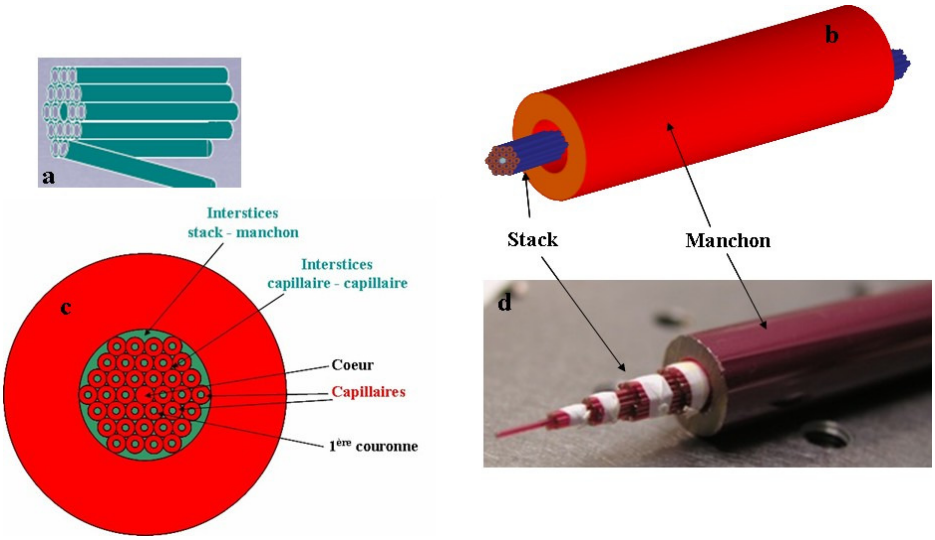


Figure II.13 : Préparation d'une préforme microstructurée par empilement de capillaires. (a) empilement des capillaires autour du cœur, (b) insertion du stack dans le tube manchon, (c) coupe transversale de la préforme avant manchonnage et (d) photographie d'un stack de capillaires en verre à base de soufre inséré dans un tube manchon du même verre.

Concernant les fibres microstructurées à cœur plein, une régularité parfaite de l'arrangement des capillaires n'est pas indispensable à l'obtention d'un guidage, cependant elle est recherchée pour deux raisons. La première est que dans une distribution aléatoire de trous, des zones de verre plus larges apparaissent et sont susceptibles de se comporter comme autant de "cœurs" dans lesquels la lumière peut être guidée. D'autre part, il est hautement improbable qu'une fibre comportant un arrangement de trous quelconque présente des caractéristiques de propagation pouvant répondre à un cahier des charges initialement fixé. Le contrôle de la géométrie de la microstructure permet aussi d'agir sur les pertes optiques de la fibre microstructurée. La maîtrise de la géométrie de la microstructure nécessite un système permettant de contrôler des pressions différentes entre l'intérieur des capillaires et les interstices.

Des capillaires creux en silice sont reliés à chaque capillaire en verre de chalcogénures. Un système de double pression est installé sur la tour de fibrage de manière à ce que la pression dans les capillaires soit totalement indépendante de celle dans les interstices. Les capillaires en silice proviennent de PERFOS située à Lannion (Plateforme d'Etude et de Recherche sur les Fibres Optiques Spéciales) [32].

A une extrémité du stack il y a alors un « faisceau » de capillaires en silice. Ce faisceau est connecté à une des deux chambres de mise sous pression de la tour de fibrage (*Figure II.14*),

de façon à contrôler la pression dans les capillaires. La pression dans les interstices est gérée par une autre chambre, indépendante.

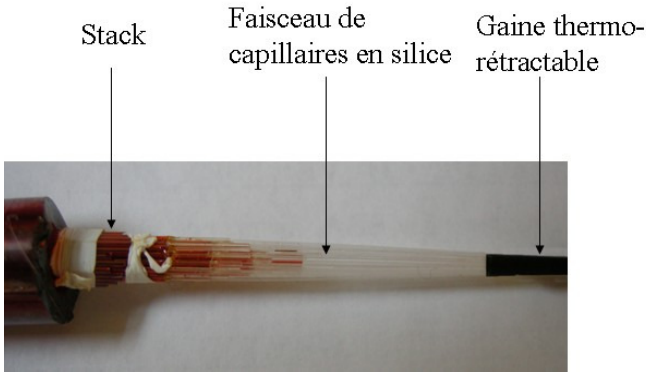


Figure II.14: Photographie d'un stack de capillaires en verre au soufre reliés aux capillaires en silice, le tout inséré dans un tube manchon.

Grâce à ce faisceau de capillaires et au système de double pression installé sur la tour de fibrage, on peut mettre les trous et le manchon sous deux pressions différentes. La tour de fibrage est aussi équipée d'une pompe à vide qui permet alors de mettre le manchon (donc les interstices) sous dépression tout en laissant les trous sous pression. On contrôle ainsi la régularité et les paramètres géométriques de la microstructure.

L'étape suivante : le manchonnage sert à rendre solidaire le stack et le tube manchon, elle se déroule sur la tour de fibrage.

II.5.3. Fibrage des fibres microstructurées

Le tirage de fibre de verre est amorcé par l'action de la gravité sur la préforme suffisamment ramollie pour se déformer. Pour contrôler la géométrie de la fibre, on utilise un système de pressions différentielles. Deux arrivées de gaz sont situées à l'intérieur de l'adaptateur qui maintient la préforme (détails sur la *Figure II.15*). L'une d'elle est reliée à la fois à la bouteille d'hélium et à une pompe à vide. Cette vanne peut alors servir à une mise sous pression ou sous dépression. L'autre arrivée permet d'injecter de l'hélium directement dans les capillaires de silice et donc dans les capillaires de chalcogénures. La taille des trous est contrôlée en fonction de la pression dans chacune des chambres, et de la température du four, qui fait ramollir le verre. Donc plus la température est haute et la pression élevée, plus les trous sont gros.

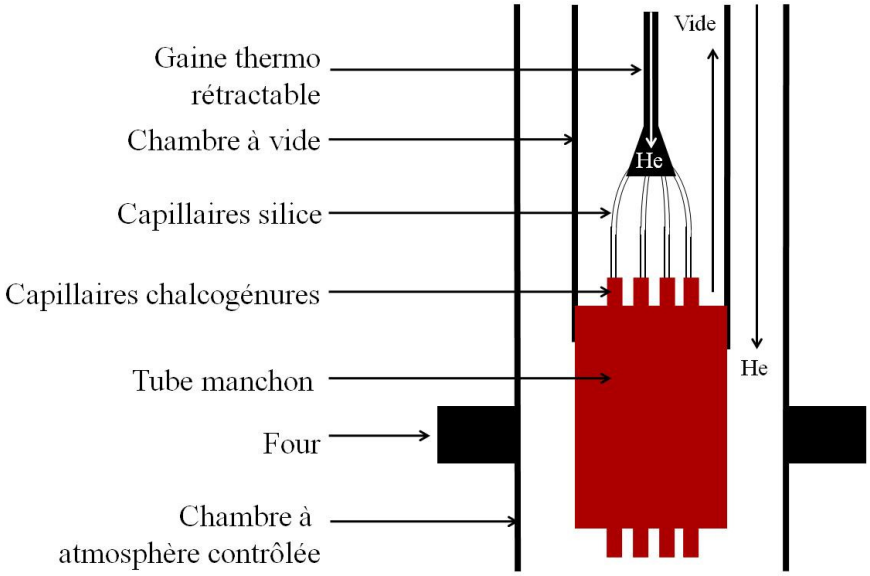


Figure II.15 : Schéma du système de pressions différentielles installé sur la tour de fibrage. Les pressions sont différentes dans les capillaires et entre les capillaires. Le flux d'hélium à l'extérieur du manchon permet de maintenir une atmosphère contrôlée. L'hélium arrivant dans les capillaires de chalcogénures via les capillaires de silice permet de contrôler la pression et de maîtriser la géométrie. Le vide permet de combler les interstices entre les capillaires.

II.5.4. Manchonnage

Le manchonnage est l'étape qui permet de combler les interstices, c'est à dire l'espace qui existe entre le stack et l'intérieur du tube manchon ainsi que l'espace qu'il y a entre les capillaires (*Figure II.13c*). Le manchonnage s'effectue sur la tour de fibrage. La préforme, sous dépression, est translatée verticalement à travers le four puis sous l'effet de la température et de la dépression le tube manchon se ramolli et vient se contracter sur le stack. Dans le cas où la préforme a été préparée sans capillaires en silice cette étape est très délicate. Bien entendu, dans tous les cas, des réglages sont nécessaires pour trouver les paramètres qui permettent de combler les interstices sans fermer les capillaires ou désorganiser l'empilement.

Dans la réalité on observe qu'il est extrêmement difficile de fermer tous les interstices lors du manchonnage. Cependant il est important de fermer les espaces entre l'empilement et le tube manchon. En effet lors du fibrage, pour contrôler la taille des trous on utilise une pression d'hélium. Celui-ci est injecté dans les capillaires en silice et donc dans les trous de l'empilement. De cette manière, on contrôle la taille des trous et on peut maîtriser la taille des interstices en gérant la pression ou la dépression dans les capillaires.

La *Figure II.16* présente une coupe transversale provenant d'une partie de préforme dont le manchonnage n'est pas complet. On remarque que les capillaires au sommet de l'hexagone sont déformés, plus précisément écrasés par la contraction du manchon. Pour amortir cette déformation ou toute autre, une dernière couronne (la 4ème) de capillaires pleins est rajoutée.

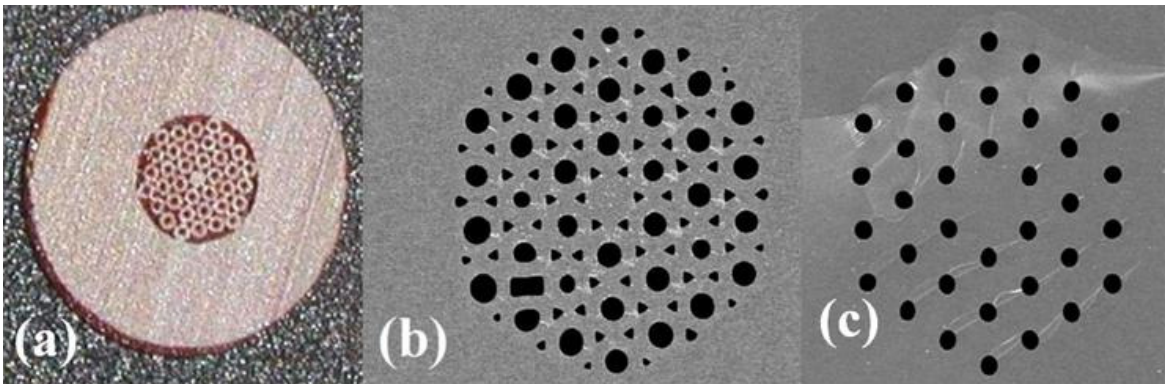


Figure II.16 : Vues de coupe de préformes de fibres microstructurées a) en début de manchonnage, b) en cours de manchonnage, lorsqu'il n'est pas complet, c) en fin de manchonnage.

A supposer que l'on veuille conserver, sur la fibre, les interstices présents entre les capillaires, là encore les capillaires en silice sont avantageux. Pour ça on utilise une préforme constituée d'un empilement muni de capillaires de silice, insérés dans un tube manchon qui possède une Tg plus basse que le verre des capillaires. A la température de manchonnage le tube de verre a une viscosité inférieure à celle du verre des capillaires. Le manchon se contracte donc avec une contrainte moins importante sur le stack. Les espaces entre le stack et le manchon sont comblés mais les interstices entre capillaires sont conservés. Ces derniers peuvent facilement l'être en appliquant une dépression entre les capillaires lors du fibrage. De plus, du fait de la Tg plus basse du manchon, une dépression ou/et une température moins importante sont nécessaires. Ce qui signifie que le manchon à Tg plus basse offre la possibilité de manchonner plus froid, de cette façon le stack de capillaires risque moins de se déformer. Il est également possible de manchonner sous une dépression plus faible ce qui influence la qualité des interfaces verre – verre.
Le fait de conserver les interstices présente des avantages optiques. En effet, les interstices entre capillaires jouent le rôle de trous et participent à la géométrie de la fibre. Ils profitent donc au guidage de la lumière. De plus, nous verrons dans le paragraphe II.6 que si les interstices sont bouchés, les pertes optiques sont plus importantes.

II.6. Limites de cette méthode

La méthode stack and draw a été utilisée au laboratoire verres et céramiques pour les verres de chalcogénures jusqu'au début de cette thèse. Les meilleurs résultats obtenus en termes de pertes optiques ne remplissent cependant pas les objectifs pour les applications en optique non linéaire désirées.

Etant donné que les pertes des fibres microstructurées sont assez éloignées des pertes des fibres classiques, il est important de comprendre d'où viennent ces pertes optiques supplémentaires. Dans cet objectif, les pertes optiques sont mesurées sur différentes fibres de trois compositions de verres. Pour chaque verre, les pertes sont mesurées sur des fibres à géométries similaires, une fois sur une section de fibre où les interstices sont bouchés, et une fois sur une section de fibre où les interstices sont ouverts. Les résultats sont donnés dans le

Tableau II.8 [33]. L'importance de la présence des interstices pour diminuer les pertes optiques amène à penser que la diffusion vient des interfaces capillaire-capillaire.

Tableau II.8 : Pertes optiques comparées pour trois verres de chalcogénures, sur des fibres microstructurées avec des interstices comblés et ouverts.

Verre	Longueur d'onde (µm)	Pertes matériau (dB/m)	Pertes de la fibre (dB/m) **interstices comblés**	Pertes de la fibre (dB/m) **interstices ouverts**
$Ge_{15}Sb_{20}Se_{65}$	1,55	0,5 ± 0,2	> 20	3 ± 0,25
	3,39	0,6 ± 0,2	> 20	4,5 ± 0,25
$As_{40}Se_{60}$	1,55	1,05 ± 0,2	> 20	5 ± 0,5
$Te_{20}As_{30}Se_{50}$	3,39	2,5 ± 0,2	> 20	9 ± 0,5
	9,3	1,5 ± 0,2	> 20	6 ± 0,5

Les pertes matériaux sont inférieures à 1 dB/m pour $Ge_{15}Sb_{20}Se_{65}$, de l'ordre de 1 dB/m pour les fibres d'$As_{40}Se_{60}$ et d'environ 2 dB/m pour le TAS. Pour toutes les géométries utilisées pour cette étude, les pertes de guidages calculées sont inférieures à 0,1 dB/m. Or les pertes totales des fibres sont supérieures à 20 dB/m lorsque les interstices sont comblés, et supérieures à 3dB/m, et jusqu'à 9 dB/m, avec les interstices ouverts. L'ouverture ou la fermeture des interstices a donc une influence sur les pertes des fibres microstructurées en verres de chalcogénures. Dans le meilleur des cas, avec les interstices ouverts, les pertes de la fibre sont tout de même supérieures aux pertes matériau.

On peut en déduire que les fibres microstructurées fabriquées par la méthode stack and draw ont des pertes qui sont liées à la présence ou non des interstices. La diminution des pertes lors de la présence d'interstices peut être due à la diminution de la surface d'interaction de la lumière avec les défauts entre les capillaires. En effet, l'interface entre les capillaires de chalcogénures provoque des pertes par diffusion. Les pertes optiques dans une fibre microstructurée ont donc plusieurs causes :

1) les pertes liées à la qualité optique du matériau, donc à sa pureté : ce sont les pertes matériau. Elles sont mesurées sur une fibre à cœur plein du même matériau, c'est α_{mat}. Dans le cas des verres étudiés dans cette thèse, elles sont de l'ordre de 1 dB/m.

2) les pertes liées à la géométrie de la fibre, ce sont les pertes de guidage. Elles sont connues par simulation, c'est α_{guide}. Pour les géométries de fibres étudiées lors de cette thèse, elles sont de l'ordre de 10 dB/km.

3) les pertes par diffusion dans le cas de fibres microstructurées fabriquées par la méthode stack and draw. Elles sont déduites expérimentalement en soustrayant les pertes matériau et les pertes de guidage aux pertes totales de la fibre, c'est α_{diff}. Dans le cas des fibres microstructurées en verres de chalcogénures fabriquées par stack and draw, elles sont de l'ordre de 10 dB/m.

$$\alpha_{tot} = \alpha_{mat} + \alpha_{guide} + \alpha_{diff} \qquad \textit{Équation II.18}$$

Les objectifs de diminution des pertes optiques dans les fibres microstructurées peuvent être atteints en améliorant ces paramètres. Les pertes matériau ne peuvent être que difficilement réduites. En effet, les résultats obtenus sur la purification des verres de chalcogénures sont déjà très bons, et les pertes dues au matériau sont faibles. Les pertes de guidage peuvent être réduites en contrôlant mieux la géométrie de la fibre lors du fibrage. En effet, un meilleur contrôle du pas et de la taille des trous, ainsi que de la régularité de la structure et du centrage du cœur sont des éléments qui peuvent être améliorés afin de diminuer les pertes de guidage. Mais les pertes de guidage, dans le cas des fibres microstructurées en verres de chalcogénures, sont généralement moins élevées que les pertes matériau de plusieurs ordres de grandeur. En conséquence, les pertes qui sont prédominantes sont les pertes par diffusion aux interfaces capillaire-capillaire. D'après des photos prises sur une préforme stack and draw de verre au soufre, *Figure II.17*, on remarque la présence de cristaux et de petites bulles aux interfaces capillaire-capillaire. De plus, on remarque que les capillaires ne se sont pas interpénétrés avant le fibrage. Il y a donc une couche présente à la surface des capillaires, et cette couche est également source de diffusion.

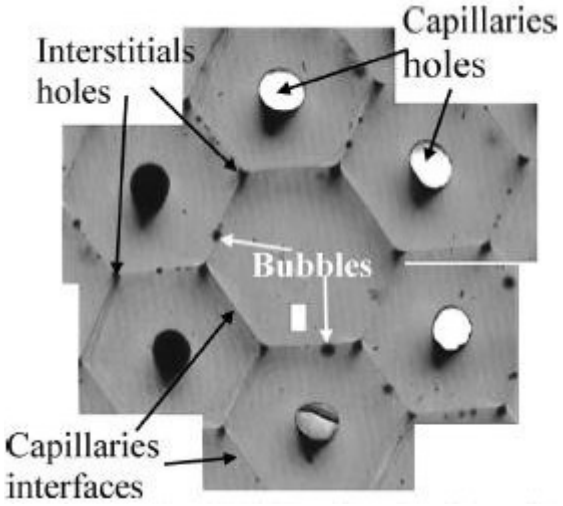


Figure II.17 : Photo montrant les problèmes d'interfaces capillaire-capillaire dans une préforme de GeSbS.

Cette diffusion suffit pour atteindre des niveaux de pertes supérieures à 4 dB/m, voire supérieures à 20 dB/m (*Tableau II.8*). Un des objectifs de cette thèse est d'améliorer ou de supprimer l'interface entre les capillaires de façon à limiter la diffusion et à atteindre les pertes matériau pour la fibre microstructurée.

II.7. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire des propriétés physiques et optiques importantes pour la suite de la thèse. Les températures de transition vitreuse et de cristallisation des verres $As_{38}Se_{62}$ et TAS ont été mesurées et ont permis de déterminer les températures utilisées lors des manipulations du chapitre III. Elles ont également été mesurées sur des verres du système Sb_2S_3-GeS_2-CsI, dans le cadre du plan d'expériences, chapitre IV. Les viscosités et coefficients d'expansion d'$As_{38}Se_{62}$ et du TAS sont utilisés pour la nouvelle méthode de fabrication des fibres microstructurées en verres de chalcogénures, chapitre III.

Les valeurs précises des indices de réfraction des verres $As_{38}Se_{62}$ et TAS sont indispensables pour les modélisations de guidage de la lumière dans les fibres microstructurées de ces compositions. Ces indices ont donc été mesurés par la méthode de Littrow. Les indices des verres du ternaire Sb_2S_3-GeS_2-CsI sont mesurés au Métricon dans le cadre du plan d'expériences du chapitre IV. Les valeurs des gaps optiques et des indices non linéaires sont également mesurés dans le cadre du plan d'expérience.

La synthèse des verres de séléniures, comprenant la purification, est la méthode utilisée pour tous les verres de séléniures de cette thèse. Pour les verres du système Sb_2S_3-GeS_2-CsI, il n'y a pas eu de purification, et les verres utilisés contiennent donc des impuretés. La tour de fibrage décrite dans ce chapitre est la tour utilisée pendant la thèse. Le système de pression différentielle est exploité par la suite, mais pas de la même façon que pour les fibres microstructurées fabriquées par stack and draw.

La méthode de fabrication des fibres microstructurées par stack and draw a été décrite. Cette méthode a permis d'obtenir de nombreuses fibres microstructurées de verres de séléniures et de sulfures. Les pertes optiques de ces fibres ont été présentées, et comparées aux pertes matériau des mêmes verres.

Enfin, les limites de la méthode stack and draw ont été montrées pour les verres de chalcogénures. En effet, les pertes des fibres microstructurées sont largement supérieures aux pertes des matériaux. Il a été démontré que les pertes sont provoquées par diffusion au niveau des interfaces entre les capillaires. Cette diffusion induit des pertes optiques trop importantes pour des applications en optique non linéaire. Le prochain chapitre a pour objectif de démontrer qu'une méthode de fabrication alternative, mise au point au cours de cette thèse, remplit les objectifs de faibles pertes optiques.

II.8. Bibliographie

1. J. A. Bucaro, and H. D. Dardy, "High-temperature Brillouin scattering in fused quartz," Journal of Applied Physics **45**, 5324-5329 (1974).
2. P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials* (M. Dekker, New York, 1991).
3. W. A. King, A. G. Clare, and W. C. LaCourse, "Laboratory preparation of highly pure As_2Se_3 glass," Journal of Non-Crystalline Solids **181**, 231-237 (1995).
4. V. S. Shiryaev, J. L. Adam, X. H. Zhang, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, and M. F. Churbanov, "Infrared fibers based on Te-As-Se glass system with low optical losses," Journal of Non-Crystalline Solids **336**, 113-119 (2004).
5. G. Delaizir, J. C. Sangleboeuf, E. A. King, Y. Gueguen, X. H. Zhang, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, and P. Lucas, "Influence of ageing conditions on the mechanical properties of Te-As-Se fibres," Journal of physics. D, applied physics. **42**, 095405 (2009).
6. Q. Coulombier, S. Zhang, X. Zhang, B. Bureau, J. Lucas, C. Boussard-Plédel, J. Trolès, L. Calvez, H. Ma, S. Maurugeon, and E. Guillevic, "Planar waveguide obtained by burying a $Ge_{22}As_{20}Se_{58}$ fiber in As_2S_3 glass," Appl. Opt. **47**, 5750-5752 (2008).
7. Q. Coulombier, M. Sergent, K. Fedus, G. Boudebs, J. Troles, G. Canat, O. Vasseur, P. Bourdon, M. Cathelinaud, and X. H. Zhang, "Sulfide-halide glasses with high nonlinear refractive index and low nonlinear absorption," Optical Materials **32**, 1102-1106 (2010).
8. Y.-F. Niu, J.-P. Guin, T. Rouxel, A. Abdelouas, J. Troles, and F. Smektala, "Aqueous Corrosion of the GeSe4 Chalcogenide Glass: Surface Properties and Corrosion Mechanism," Journal of the American Ceramic Society **92**, 1779-1787 (2009).
9. A. A. Babitsyna, T. A. Emel'yanova, and V. A. Fedorov, "Quaternary Fluorozirconate Glasses Containing Aluminum Trifluoride," Glass Physics and Chemistry **28**, 424-432 (2002).
10. E. Thomson, "The mechanical, thermal and optical properties of fused silica," Journal of the Franklin Institute **200**, 313-326 (1925).
11. S. Hocdé, "Fibres optiques en verre infrarouge. Applications en chimie et biologie.," (Rennes 1, Rennes, 2000).
12. E. Guillevic, "Verres et vitrocéramiques de chalcogénures : nouveau procédé de synthèse et dopage par les ions lanthanides," (Rennes 1, Rennes, 2009).
13. F. Desevedavy, "Fibres optiques microstructurées à base de verres de chalcogénures pour applications dans le domaine des télécommunications et le moyen IR," (Rennes 1, Rennes, 2008).
14. G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics* (Academic Press, San Diego, 2001).
15. J. H. V. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, and G. Brambilla, "Mid-IR Supercontinuum Generation From Nonsilica Microstructured Optical Fibers," IEEE Journal of selected topics in quantum electronics **13**, 738-749 (2007).
16. J. Requejo-Isidro, A. K. Mairaj, V. Pruneri, D. W. Hewak, M. C. Netti, and J. J. Baumberg, "Self refractive non-linearities in chalcogenide based glasses," Journal of non-crystalline solids **317**, 241-246 (2003).
17. F. Smektala, C. Quemard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthelemy, and C. De Angelis, "Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices," Journal of non-crystalline solids. **239**, 139 (1998).
18. A. Zakery, and S. R. Elliott, "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review," Journal of Non-Crystalline Solids **330**, 1-12 (2003).
19. P. Houizot, and F. Smektala, "Spectroscopie de nouveaux verres d'oxyfluorures dopés Er3+. Réalisation de fibres optiques en verres IR : Monomodes et fortement non linéaires à 1,55 micromètres Pour détection d'exo-planètes entre 4 et 20 micromètres (projet Darwin)," (Rennes 1, Rennes, 2004).

20. K. A. Cerqua-Richardson, J. M. McKinley, B. Lawrence, S. Joshi, and A. Villeneuve, "Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form," Optical Materials **10**, 155-159 (1998).
21. 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 As_2Se_3 chalcogenide fibers," J. Opt. Soc. Am. B **21**, 1146-1155 (2004).
22. C. Kittel, N. Bardou, and E. Kolb, *Physique de l'état solide* (Dunod, Paris, 1998).
23. V. F. Kokorina, *Glasses for infrared optics* (CRC Press, Boca Raton, 1996).
24. M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption," Physical Review Letters **65**, 96 (1990).
25. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," Quantum Electronics, IEEE Journal of **26**, 760-769 (1990).
26. C. Quemard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthelemy, and J. Lucas, "Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications," The Journal of physics and chemistry of solids. **62**, 1435-1440 (2001).
27. F. Smektala, C. Quemard, V. Couderc, and A. Barthelemy, "Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan," Journal of non-crystalline solids. **274**, 232 (2000).
28. D. Ležal, J. Pedlíková, J. Gurovič, and R. Vogt, "The preparation of chalcogenide glasses in chlorine reactive atmosphere," Ceramics Silikaty **40** (1996).
29. P. Kaiser, E. A. J. Marcatili, and S. E. Miller, "A new optical fiber," Bell System Technology Journal **52**, 265-269 (1973).
30. J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell, and D. M. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding," Opt. Lett. **21**, 1547-1549 (1996).
31. T. M. Monro, Y. D. West, D. W. Hewak, N. G. R. Broderick, and D. J. Richardson, "Chalcogenide holey fibres," Electronics Letters **36**, 1998-2000 (2000).
32. PERFOS, "http://www.perfos.com/."
33. 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 **116**, 1024-1027 (2008).

Chapitre III :

Fabrication de fibres

microstructurées par moulage

Table des matières

III.1. Nouvelle méthode pour améliorer les pertes optiques 78
III.2. Principe de la méthode, description..... 80
III.2.1. Principe général du moulage d'un verre 80
III.2.2. Préparation du moule..... 81
III.3. Limites de cette méthode, et paramètres clés 84
III.3.1. Températures 84
III.3.2. Capillaires..... 87
III.3.3. Fibrage en deux étapes 90
III.4. Résultats..... 92
III.4.1. $As_{38}Se_{62}$..... 93
4.1.a) Intérêt de $As_{38}Se_{62}$..... 93
4.1.b) Optique non linéaire : γ élevé 93
4.1.c) Vers une fibre infiniment monomode 95
4.1.d) Vers la détection du CO_2..... 97
4.1.e) Effet du moulage sur le verre et vieillissement 98
III.4.2. $Te_2As_3Se_5$..... 100
4.2.a) Intérêt du $Te_2As_3Se_5$..... 100
4.2.b) Résultats obtenus avec le $Te_2As_3Se_5$..... 100
III.4.3. $GeSe_4$ 102
III.4.4. As_2S_3..... 104
III.5. Conclusion 106
III.6. Bibliographie 107

III.1. Nouvelle méthode pour améliorer les pertes optiques

L'utilisation des verres de chalcogénures, très non linéaires, combinée à la géométrie des fibres microstructurée à petit cœur permet d'obtenir des coefficients non linéaires record dans des fibres. Les applications visées de ces fibres sont par exemple la régénération de signal aux longueurs d'onde télécom, la génération d'effets non linéaires tels que la diffusion Raman ou la génération de supercontinuum comme source large bande dans l'infrarouge.

La transparence étendue dans l'infrarouge des verres de chalcogénures, combinée à la géométrie large cœur infiniment monomode des fibres permet d'envisager le transport de puissance dans les bandes atmosphériques 3-5 et 8-12 µm. Le caractère monomode des fibres dans l'infrarouge laisse entrevoir des applications pour la chirurgie laser, la découpe laser, ou encore l'interférométrie d'annulation spatiale.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les méthodes de fabrication des fibres microstructurées en soft materials sont variées. Le « Stack and Draw » est pour l'instant la méthode la plus couramment utilisée pour la fabrication de fibres microstructurées en verres de chalcogénures. Cependant, d'autres méthodes ont récemment été exploitées pour différents matériaux. En effet, Y. Zhang [1] et Z. Guiyao [2] ont fabriqué des fibres microstructurées en polymère et en verre SF6 par moulage. H. Ebendorff a fabriqué des fibres microstructurées en verres d'oxydes de bismuth, de fluorures et en polymères par extrusion [3, 4], ainsi que V. Kumar en SF6 [5] et P. Domachuk en tellurites [6]. Le perçage ultrasonique a été utilisé pour la fabrication de fibres microstructurées en fluorures [7]. Plus récemment, M. El-Amraoui a fabriqué des préformes microstructurées par perçage mécanique sur des verres de chalcogénures [8], en s'inspirant du travail de G. Barton sur les polymères [9].

Lors de cette thèse, nous avons élaboré une nouvelle méthode de fabrication des fibres microstructurées en verres de chalcogénures, basée sur le principe du moulage à chaud. Cette méthode permet de fabriquer des fibres de géométries variées, à gros cœur, petit cœur, cœur suspendu, contenant de 3 à 36 trous (3 couronnes). Toutes ces géométries ont des intérêts différents, en fonction de l'application visée.

L'importance des résultats de cette méthode de fabrication réside dans la forte diminution des pertes optiques des fibres microstructurées en verres de chalcogénures. En effet, si le « Stack and Draw » induit des pertes par diffusion pour les verres de chalcogénures, dues à des interfaces entre les capillaires, le moulage n'implique pas d'interface. De plus, à condition d'utiliser des verres suffisamment stables, le moulage n'implique pas de cristallisation au sein du verre. Les pertes optiques des fibres microstructurées sont amenées aux pertes optiques du matériau brut. Cette méthode présente d'autres avantages : elle est adaptable à plusieurs géométries de préformes, et à plusieurs compositions vitreuses différentes, telles que As-Se, Ge-Se, Te-As-Se.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire et expliquer les principes de la méthode de fabrication par moulage des fibres microstructurées en verres de chalcogénures. Ensuite, nous verrons différents résultats obtenus sur différentes géométries de fibres en fonction de la composition vitreuse. Des mesures de coefficients non linéaires, des essais de détection de

CO_2, des caractérisations de modes guidés sont présentées pour les fibres en As-Se. Les fibres en verre Te-As-Se sont également présentées, en vue d'applications dans la bande III. Enfin, des essais sur les compositions Ge-Se et As-S sont décrits dans les dernières parties de ce chapitre.

III.2. Principe de la méthode, description

La méthode que nous avons développée lors de cette thèse s'appuie sur le principe du moulage. L'idée générale du processus de fabrication de la préforme est assez simple : on coule le verre de chalcogénures sur un moule entièrement en silice. Toute l'originalité et la complexité de la méthode réside dans la fabrication du moule en silice.

III.2.1. Principe général du moulage d'un verre

Un barreau de verre purifié est inséré dans une ampoule de silice contenant le moule. Une fois que la température de ramollissement est atteinte, le verre est coulé sur le moule pour en prendre la forme (*Figure III.1*). Une fois que le verre est en place dans le moule, l'ensemble est trempé de façon à figer le verre, puis recuit. Le moule de silice est finalement retiré par traitement chimique et le verre moulé est prêt à être fibré.

Le moule est composé de capillaires de silice, qui sont guidés par des disques structurés en silice. Les capillaires et les disques sont fournis par PERFOS (Plateforme d'Etudes et de Recherche sur les Fibres Optiques) à Lannion.

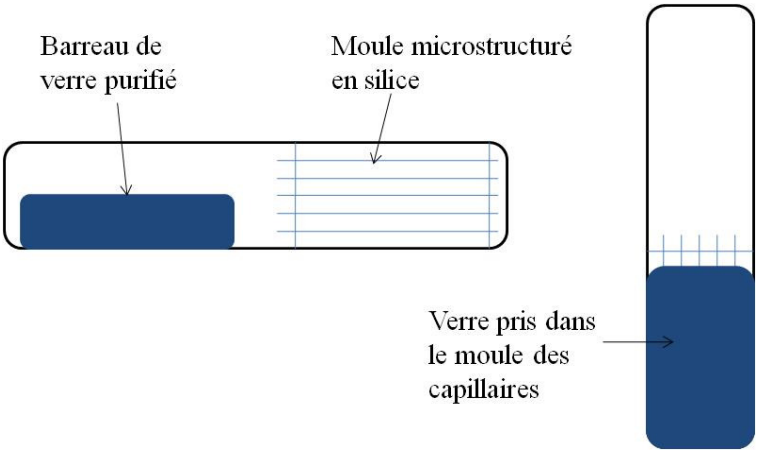


Figure III.1 : Schéma du moule de silice utilisé pour la fabrication de préformes microstructurées en verres de chalcogénures.

Pour pouvoir mouler un verre, il faut que celui-ci soit peu visqueux. La viscosité maximale pour qu'un verre puisse être moulé est de $10^{7,6}$ poises. Pour cela, il faut donc qu'il soit chauffé jusqu'à une température qui permette d'avoir une viscosité inférieure. Dans notre cas, nous atteignons une viscosité de l'ordre de 10^5-10^4 poises, le verre est trop liquide pour pouvoir mesurer sa viscosité précisément.

Un second point important pour réussir le moulage d'un verre est la tenue mécanique du moule pendant le refroidissement. C'est à cette étape que les coefficients de dilatation des matériaux utilisés sont importants. En effet, la silice, donc le moule, a un coefficient de dilatation largement inférieur à celui des verres de chalcogénures, comme le montre le *Tableau III.1*. Ce rapport de coefficients de dilatation permet une rétractation du verre plus importante que celle du moule lors du refroidissement. Le verre de chalcogénures amène des contraintes mécaniques fortes sur le moule en silice. C'est pourquoi nous utilisons des capillaires creux et souples (voire paragraphe III.2.2).

Tableau III.1 : Coefficients de dilatation thermique de la silice et de différents verres de chalcogénures.

Composition	Coefficient de dilatation thermique (α) (10^{-6} K^{-1})
SiO_2	0,52 [10]
As_2S_3	24,6 [11]
$GeSe_3$	22 [11]
$Te_2As_3Se_5$	23,0 [12]

On trempe le verre moulé à l'air. En effet, une trempe à l'air présente l'avantage de refroidir le verre plus doucement qu'une trempe à l'eau, et de diminuer les contraintes mécaniques apparaissant lors de la trempe. De plus le refroidissement plus lent permet de diminuer le rétreint et donc d'augmenter la longueur utile de la préforme.

III.2.2. Préparation du moule

La fabrication du moule est l'étape clé de la réussite d'une bonne fibre microstructurée en verre de chalcogénures. La préparation de chaque partie du moule doit être minutieuse et précise. Le moule se compose d'une ampoule de silice, qui contient deux guides structurés en silice (*Figure III.2*) qui guident les capillaires en silice.

Une préforme de silice microstructurée de diamètre extérieur 16 mm est fournie par PERFOS, et est coupée en disques de façon à obtenir des guides. Le diamètre intérieur des trous des disques est de 600 µm environ. Afin que le verre s'écoule au travers et autour du disque supérieur, il est taillé sur les côtés (*Figure III.2*).

Les deux disques sont soudés au chalumeau à environ 5 cm d'intervalle au fond de l'ampoule de silice. Les capillaires sont enfilés dans les guides et forment un réseau à géométrie triangulaire. Ils sont disposés en hexagones autour du trou central qui est laissé vacant, de façon à avoir un cœur plein dans la fibre. Les géométries obtenues par les capillaires sur un moule à trois couronnes de capillaires, à trois capillaires et à une couronne de six capillaires sont montrées sur la *Figure III.3*.

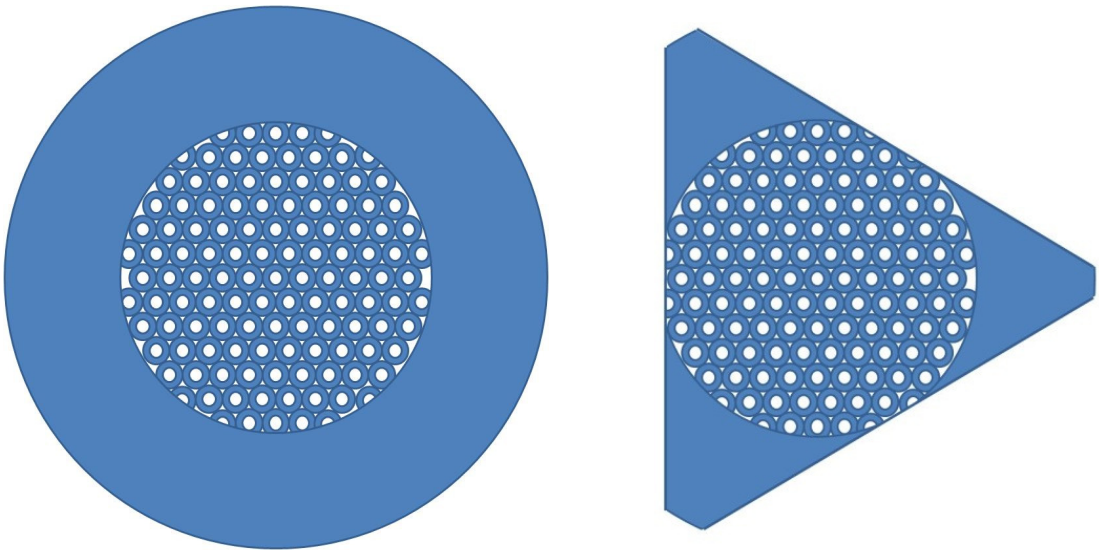


Figure III.2 : Schéma des guides microstructurés inférieur et supérieur. Le diamètre extérieur du disque est de 16 mm et le diamètre intérieur de chaque trou est de 600 µm.

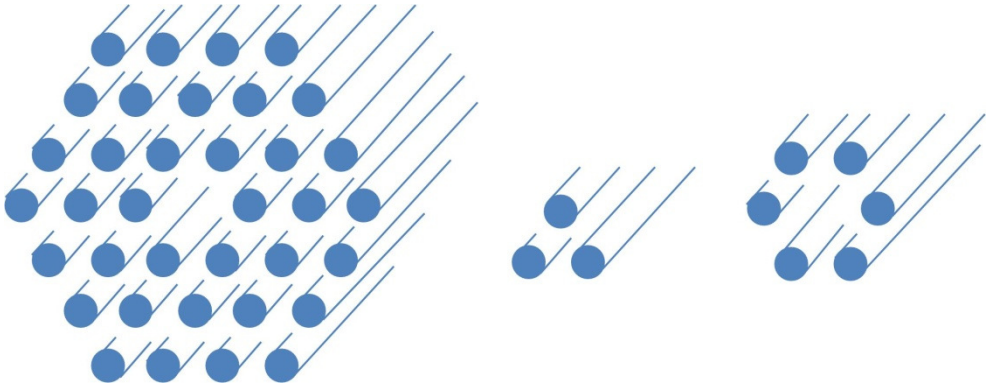


Figure III.3 : Dispositions des capillaires dans les guides microstructurés. Il est possible de varier la disposition pour varier la géométrie de la fibre. Ici, 3 couronnes de trous, 3 trous et une couronne de 6 trous.

Les capillaires ont un diamètre inférieur de quelques microns aux trous des guides microstructurés au niveau des disques et un diamètre intérieur d'environ 480 µm. Ils sont réduits à 500 µm sur le reste de leur longueur, comme l'illustre la *Figure III.4*. La réduction des capillaires au niveau où le verre est moulé est réalisée pour trois raisons : plus les capillaires sont fins, plus il est facile de les enlever par traitement chimique. Ensuite, des trous de 500 µm dans la préforme, espacés de 1350 µm permet d'avoir un rapport *diamètre des trous* sur *espacement entre les trous* (D/Λ) de 0,37, ce qui est avantageux pour obtenir une fibre avec un rapport D/Λ proche de 0,4, et ainsi un guidage infiniment monomode. Enfin, il a été déterminé expérimentalement que l'épaisseur des capillaires en silice est un facteur important dans la réussite de fabrication de préformes microstructurées (voir III.3.2).

Pour obtenir une forme de capillaires qui corresponde à la *Figure III.4*, ils subissent un traitement à l'acide fluorhydrique. Pour des raisons de propreté, toutes les étapes suivantes ont lieu en salle blanche. Les capillaires sont rincés à l'eau distillée. Après un contrôle des

diamètres, chaque capillaire est de nouveau nettoyé. Ils passent ensuite dans un bain à ultrasons et sont séchés sous flux laminaire.

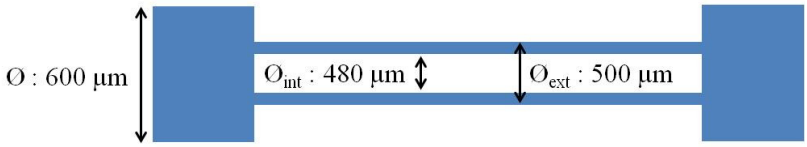


Figure III.4 : Schéma en vue de coupe d'un capillaire de silice.

Lorsque le moule est soudé à l'ampoule de silice, il est rincé à l'eau déionisée, séché, et le barreau de verre de chalcogénures purifié est inséré dans le tube. Le tout est placé dans un four, chauffé, puis basculé pour que le verre coule sur le moule. Après la trempe et le recuit, le barreau microstructuré est retiré de l'ampoule de silice. Le barreau, avec les capillaires en silice inclus, est ensuite passé dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) à 40% pendant une heure. L'acide fluorhydrique réagit avec la silice des capillaires inclus et la dissout selon l'*Équation III.1*.

$$6HF + SiO_2 \rightarrow 2H_2O + H_2SiF_6 \qquad \textit{Équation III.1}$$

Une fois rincé à l'eau déionisée et séché, le barreau structuré (*Figure III.5*) en verre de chalcogénures est prêt à être fibré. Le fibrage se passe comme pour une fibre microstructurée préparée par stack and draw (voir chapitre II), sauf que la pression dans les trous n'est pas contrôlée par des capillaires en silice et qu'il n'y a pas d'interstices. L'étape de manchonnage n'est plus nécessaire. La pression dans les trous, afin de maîtriser leurs tailles, est contrôlée directement dans la chambre de pression d'hélium. Cette méthode permet d'obtenir des fibres microstructurées à « gros » cœur, de géométries variées, en une seule étape de fibrage.

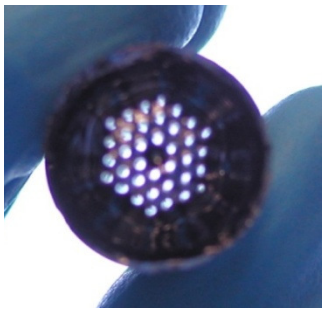


Figure III.5 : Photo d'une préforme en AsSe.

Pour obtenir des fibres à petit cœur avec 3 couronnes de trous, il est nécessaire de procéder en deux étapes. La première étape est de fabriquer une baguette microstructurée, telle une fibre de gros diamètre, proche de 2 mm. Cette baguette est ensuite insérée dans un tube de même composition vitreuse et l'ensemble est fibré à nouveau. De cette façon, on peut obtenir une fibre microstructurée à petit cœur, comme l'illustre la *Figure III.6b)*.

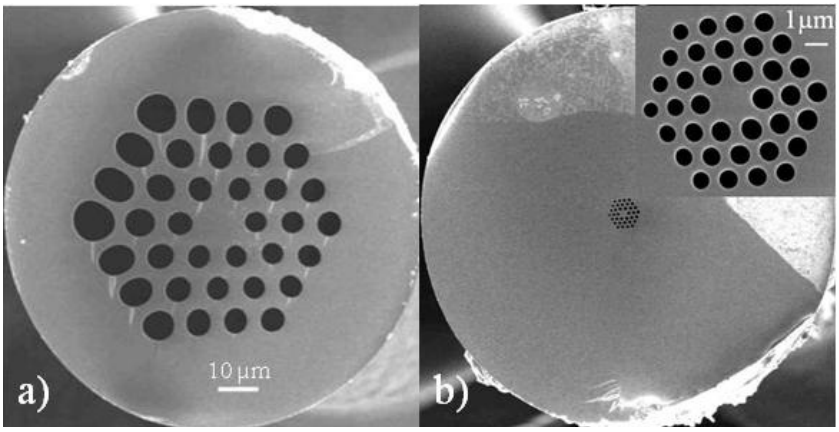


Figure III.6 : a) Photo MEB d'une fibre microstructurée « gros cœur », fibrée en une étape. b) Photo MEB d'une fibre microstructurée « petit cœur », fabriquée en deux étapes.

Pour l'obtention de fibres à cœur suspendu, une préforme avec 3 à 6 trous est fabriquée puis fibrée. La taille des trous est contrôlée sur la tour de fibrage, de façon à obtenir un petit cœur.

III.3. Limites de cette méthode, et paramètres clés

Pendant les premiers essais de moulage de verres de chalcogénures, le verre As_2Se_3 a été choisi. Les premiers essais ont donné des barreaux cassés. Il a été mis en évidence que plusieurs paramètres de ce procédé sont particulièrement importants pour la réussite de la fabrication d'un barreau microstructuré. Les températures lors de la coulée, fonction de la composition du verre, l'épaisseur et la rugosité des capillaires, qui induisent la rugosité des trous de la préforme et le fibrage en deux étapes sont autant de paramètres qui peuvent induire des pertes optiques s'ils ne sont pas maitrisés.

III.3.1. Températures

Il y a deux températures importantes dans le procédé de moulage. La première est la température à laquelle le verre est coulé sur le moule. Elle est liée à la viscosité du verre. Si le verre est trop visqueux, alors il ne coule pas dans le moule et reste bloqué au-dessus par le disque supérieur. La seconde température importante est la température du verre avant de le tremper. Si cette température est trop haute ou trop basse, des bulles apparaissent dans le verre. Cette apparition de bulles peut être expliquée par la loi de Henry. Cette loi énonce : *à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide.* Ce qui signifie que le gaz dissous dans le verre peut former des bulles si la pression extérieure (dans l'ampoule) n'est pas suffisante. Et pour augmenter la pression dans l'ampoule, il faut chauffer plus haut. Cependant, pour diminuer le temps de trempe et éviter une cristallisation du verre pendant la trempe, il est important de ne pas tremper à une température trop élevée. La température de trempe est déterminée expérimentalement pour chaque composition.

Le verre As_2Se_3 a une température de transition vitreuse de 185°C. La plupart des préformes moulées de cette composition ont cassé lors de la sortie de l'ampoule ou pendant le fibrage. De plus, les préformes fabriquées dans d'autres compositions de verres se fissurent quelques millimètres au-dessus du disque inférieur. Une étude acoustique a été montée pour déterminer

à quel moment la préforme se fissure. Le montage de l'étude est constitué d'une ampoule avec un moule pour couler le verre, et l'ampoule est soudée à un tube plein en silice qui sort du four pendant la coulée (*Figure III.7*). Un capteur piézoélectrique est disposé sur le tube de silice. Il transmet les informations acoustiques relevées à un ordinateur. Un thermocouple est placé dans le four pour enregistrer simultanément la température. Le montage permet de détecter les sauts d'énergie et la température pendant la manipulation. Il est donc possible de déterminer à quelle température il y a une libération d'énergie qui correspond à une fissuration.

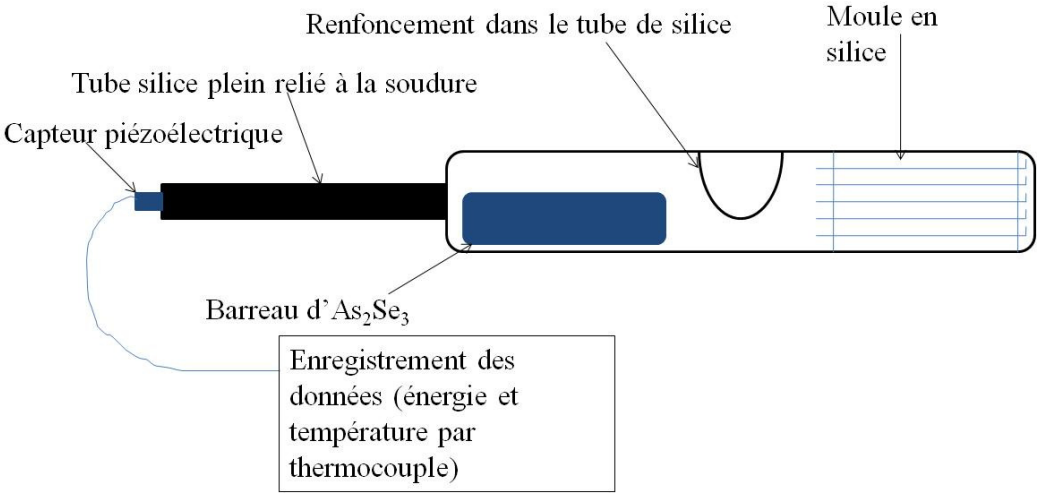


Figure III.7 : Montage d'écoute acoustique de la fissuration lors de l'étape de moulage.

La *Figure III.8* présente les enregistrements réalisés lors de cette manipulation. En rouge, la courbe de température. En bleu, les évènements enregistrés. Les plus faibles évènements peuvent être dus à des parasites (mouvements de rotation du four…). On remarque une libération d'énergie (intensité 30 000 u.a.) à la température de 150°C, soit Tg-30°C. Cet évènement est considéré comme le moment auquel a lieu la ou les fissuration(s).

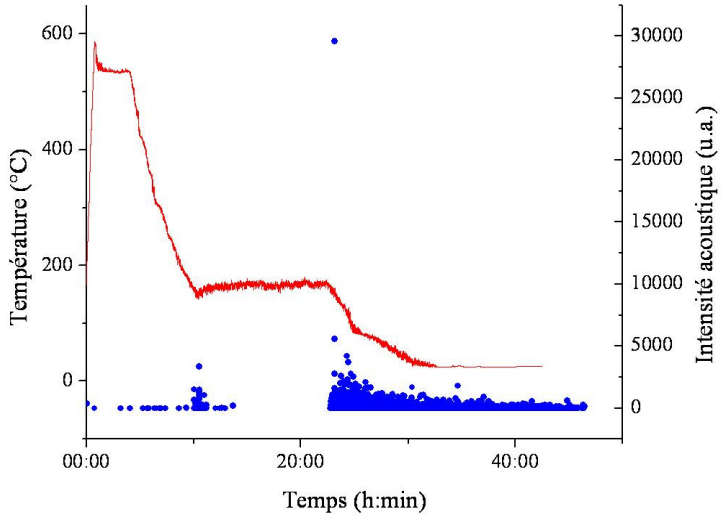


Figure III.8 : Résultat de la manipulation d'écoute acoustique lors de l'étape de moulage d'As_2Se_3. La courbe rouge représente la température. Les points bleus représentent les évènements enregistrés par le capteur piézoélectrique.

En effet, après cette mesure, le barreau était cassé (voir *Figure III.9*).

Figure III.9 : Morceaux du barreau après la manipulation d'écoute acoustique.

L'état du barreau après cette manipulation est dû à des contraintes mécaniques importantes qui se libèrent après la phase de recuit. Ces contraintes peuvent être dues à la rétractation du verre moulé sur les capillaires en silice. Pour éviter une rétractation aussi importante, il a été décidé d'utiliser un verre proche d'As_2Se_3, avec une Tg inférieure de 20°C, plus riche en sélénium. De cette façon, la rétractation totale et effective du verre lors du refroidissement est inférieure pour un coefficient de dilatation proche. En effet, la variation absolue (Δl) pour As_2Se_3 et $As_{38}Se_{62}$ sont comparées dans le *Tableau III.2* pour un passage de Tg à $T_{ambiante}$, sur le diamètre de la préforme (16 mm).

Tableau III.2 : Valeur des coefficients de dilatation et des variations absolues de barreaux de verres As_2Se_3 et $As_{38}Se_{62}$ de diamètre 16 mm.

Composition	ΔT (Tg-$T_{ambiante}$) (°C)	α ($10^{-6}K^{-1}$)	Δl (µm)
As_2Se_3	165	20,6	54,4
$As_{38}Se_{62}$	145	21	48,7

La différence entre les deux compositions est de l'ordre de 6 µm. Par rapport à l'épaisseur des capillaires (inférieure à 10 µm, voir III.2.2), cette différence de variation absolue conforte l'idée du changement de composition. Une souplesse supérieure du réseau non stœchiométrique d'$As_{38}Se_{62}$ s'ajoute à la différence de Δl. En effet, la stœchiométrie As_2Se_3 correspond à celle du cristal, et à l'empilement de pyramides $AsSe_3$, directement connectées [13]. L'ajout de sélénium permet une désorganisation supplémentaire. Une thèse, actuellement en cours, étudie d'ailleurs les comportements particuliers de $As_{40-x}Se_{60+x}$ ($-10<x<0$).

La composition $As_{38}Se_{62}$, avec une Tg de 165°C, a permis d'obtenir des préformes entières.

III.3.2. Capillaires

Les capillaires sont un point clé du moule. Plusieurs facteurs influent sur la réussite ou non de la fabrication d'une préforme.

- Epaisseur

Un facteur important pour éviter la fissuration des barreaux lors de l'étape de coulée est l'épaisseur des capillaires. En effet, plus les capillaires sont fins, plus ils sont souples. Et plus ils sont souples, moins ils imposent de contraintes au verre moulé. Il y a une valeur limite pour l'épaisseur des capillaires, qui dépend de la composition du verre et du nombre de capillaires présents dans la structure. L'épaisseur des capillaires est déterminée expérimentalement pour chaque composition.

- Elimination des capillaires de la préforme

Un second point concernant les capillaires est le moyen de les retirer du barreau moulé. L'idée première était de retirer les capillaires à chaud, avant que le verre moulé n'ait atteint sa température de transition vitreuse, de façon à limiter les contraintes sous Tg. Quelques tests ont été effectués pour éliminer les capillaires en silice par un flux d'HF, le tout porté à 150°C, sur le montage de la *Figure III.10*.

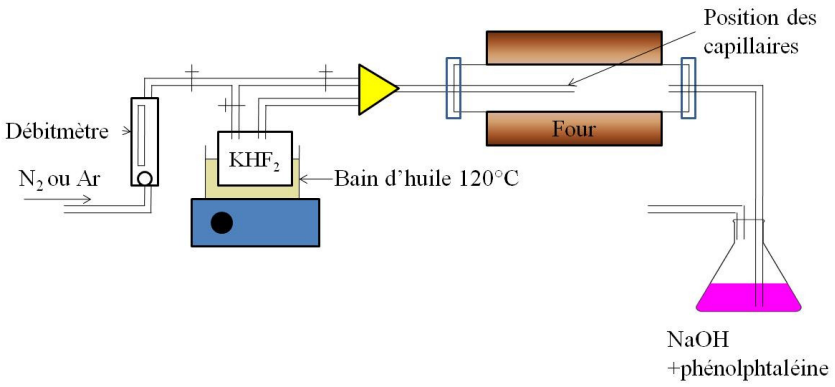


Figure III.10 : Schéma du montage pour l'élimination des capillaires en silice à chaud, sous flux de HF.

L'HF gazeux est formé par décomposition du KHF_2 à 120°C selon l'*Équation III.2*.

$$KHF_2 \xrightarrow{120°C} KF + HF \qquad \textit{Équation III.2}$$

Le KF est un cristal qui fond à 858°C et qui se dissout dans l'eau. Il ne bouge donc pas de l'enceinte de KHF_2 où il a été formé. Le HF est entrainé par « effet Venturi » par de l'Argon ou de l'Azote et conduit jusqu'aux capillaires en silice qui sont maintenus à 150°C pendant la durée de la manipulation. Les produits résultants de l'interaction de l'HF gazeux avec la silice (selon l'*Équation III.3*) sont éliminés par un bain de NaOH en sortie de montage.

$$4HF_{gaz} + SiO_2 \rightarrow 2H_2O + SiF_4 \qquad \textit{Équation III.3}$$

Les restes de l'HF sont neutralisés par la solution de soude, le SiF_4 se décompose dans la solution aqueuse. La phénolphtaléine a pour rôle d'indiquer une pénurie de soude dans la solution de neutralisation de l'HF.

Ces essais ne sont pas concluants. En effet, après plus de 8 heures de flux d'HF dans les capillaires en silice, ils ont été réduits de seulement quelques micromètres. La concentration d'HF circulant dans les capillaires n'est pas assez importante pour obtenir une dissolution complète des capillaires dans un temps correct.

Parallèlement à cette étude, nous avons essayé de dissoudre les capillaires dans un bain d'HF aqueux à 40%. Le risque de cette méthode est de dégrader la fenêtre optique du verre par une réaction entre l'eau de la solution et le verre. Une pastille d'$As_{38}Se_{62}$ a donc passé une heure puis 5 jours dans l'HF aqueux à 40%. Les transmissions avant le bain et après le bain sont identiques, et aucune bande d'absorption due à l'eau n'apparait pendant le passage de la pastille dans l'HF *Figure III.11*. La transmission au bout de 5 jours est plus faible de 4%, mais aucune bande d'absorption due à l'eau n'apparait. Cependant, étant donné que le traitement HF sur les préformes ne dépasse pas 1 heure, le HF n'a pas d'impact sur le verre $As_{38}Se_{62}$ lors de la fabrication de préformes structurées.

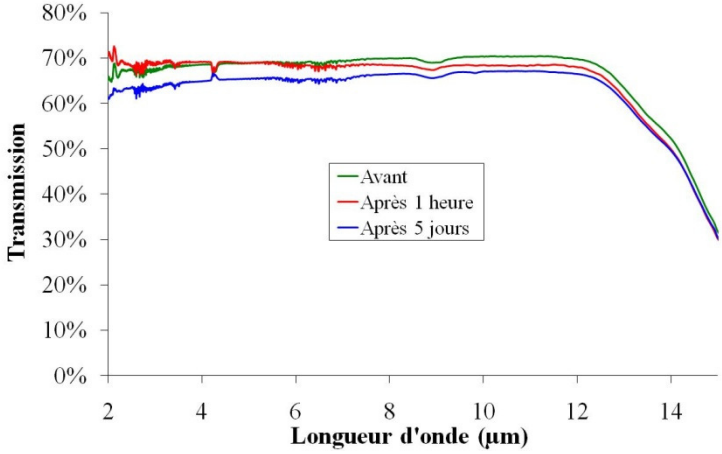


Figure III.11 : Spectres de transmission d'une pastille d'$As_{38}Se_{62}$ avant le bain HF (en vert), après 1 heure (en rouge) et après 5 jours (en bleu) de bain HF.

Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par A. Wilhelm à propos de la biocompatibilité des fibres au sélénium [14]. En effet, les verres de sélénium ne sont pas affectés par un séjour dans un milieu aqueux.

- *Rugosité*

Un autre point important concernant les capillaires est leur rugosité. En effet, des aspérités à la surface des capillaires (voir *Figure III.12*) se retrouvent sur la préforme microstructurée, et sont générées lors de la réduction de diamètre des capillaires.

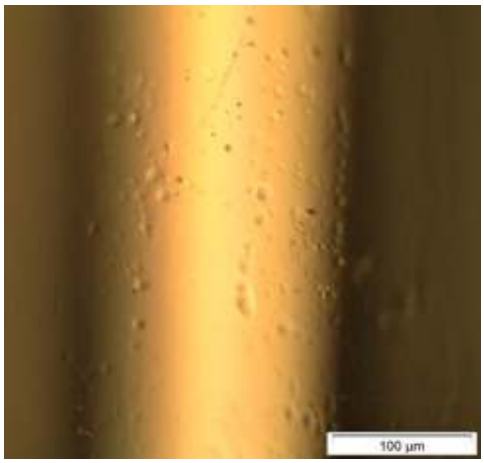


Figure III.12 : Photo au microscope optique de la surface d'un capillaire après réduction dans HF.

La préforme est moulée sur les capillaires et prend donc leur forme, y compris les aspérités. Les aspérités présentes sur la préforme peuvent donc induire des pertes par diffusion optique sur la fibre et ont été contrôlées par microscopie confocale (*Figure III.13*).

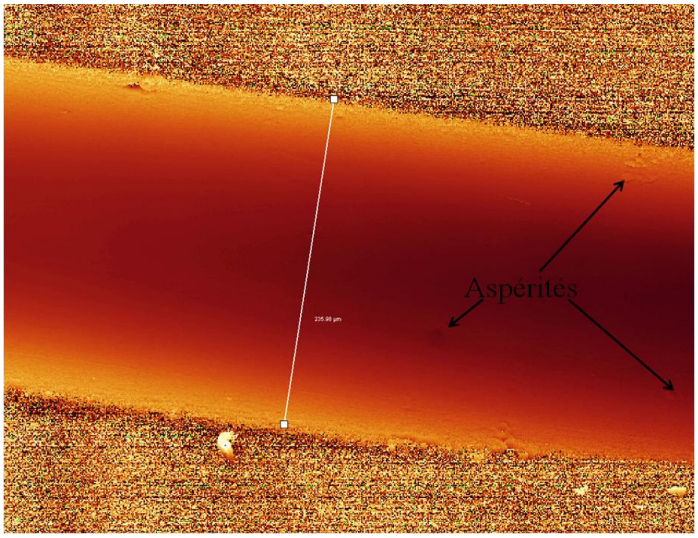


Figure III.13 : Image en microscopie confocale d'un trou dans une préforme microstructurée.

Afin de contrôler la rugosité des trous après fibrage, les trous d'une baguette microstructurée sont observés en microscopie confocale. Il en résulte l'image de la *Figure III.14*. Il apparait clairement qu'il n'y a pas d'aspérité de taille supérieure au micron (la résolution de l'image) à la surface du sillon du trou de la baguette. Ce qui signifie donc que les aspérités présentes sur la préforme, dues aux capillaires en silice, ont été lissées lors du passage sur la tour de fibrage.

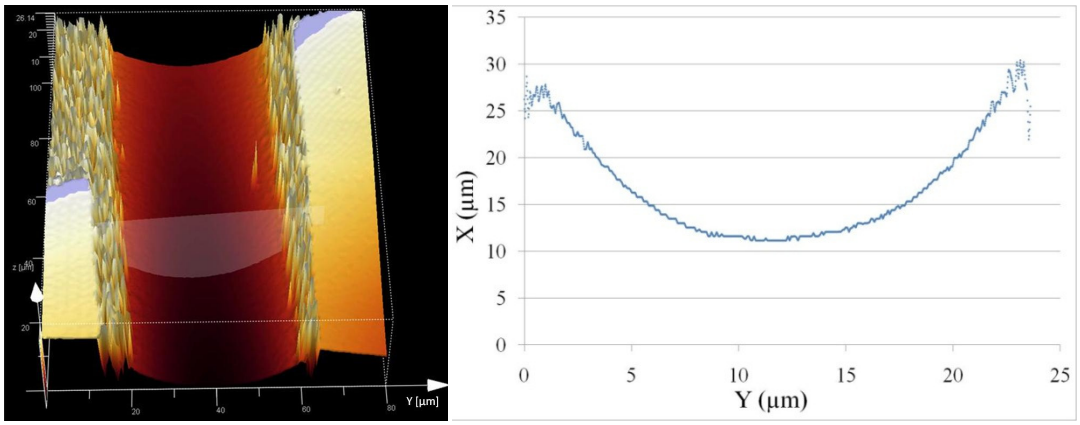


Figure III.14 : Image 3D obtenue par microscopie confocale d'un trou d'une baguette microstructurée. Le bruit est représenté en jaune, sous forme de pics. A droite, le profil du trou au niveau de la coupe.

L'avantage de la microscopie confocale est qu'elle permet d'obtenir des images en 3D d'une surface sans affecter l'échantillon.

Ce contrôle de la rugosité des baguettes permet de vérifier que la surface n'a pas de défaut physique. En revanche, il est possible que les aspérités présentes sur la préforme génèrent une pollution ou une micro cristallisation. D'autre part, les aspérités sur les capillaires peuvent être liées à la génération de bulles dans la préforme. Les pollutions et/ou micro cristallisations sont détectées optiquement : s'il y a de la diffusion aux courtes longueurs d'onde, alors il y a des éléments diffusants au sein de la fibre. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si les pertes optiques de la fibre microstructurée sont égales à celles du matériau brut, alors il n'y a pas d'élément diffusant.

III.3.3. Fibrage en deux étapes

La fabrication de fibres microstructurées à petit cœur est possible en procédant par un fibrage en deux étapes. En premier lieu, on fibre une baguette, de diamètre extérieur proche de 2 mm. La géométrie de cette baguette est la plus proche possible de celle de la préforme, c'est-à-dire avec un rapport $D/\Lambda = 0{,}37$. Un tube manchon, de diamètre intérieur supérieur au diamètre de la baguette, est ensuite fabriqué par rotational casting (voir chapitre II). Le diamètre intérieur du tube est déterminé en fonction du diamètre de la baguette. Il est plus grand que celui de la baguette de 0,2 à 0,4 mm. La baguette est ensuite introduite dans le tube, et l'ensemble est fibré. La géométrie obtenue dans la fibre finale est donc un petit cœur, de diamètre de l'ordre du µm (*Figure III.15*).

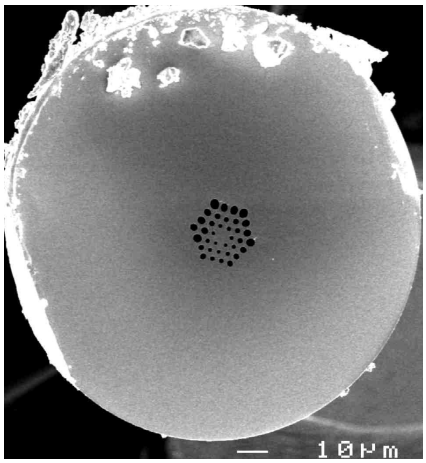


Figure III.15 : Image MEB d'une fibre à petit cœur, fibrée en deux étapes. Le diamètre du cœur est de l'ordre de 3 microns.

Ces traitements thermiques successifs ont pour effet de générer de la cristallisation au sein du verre. D'abord, un premier passage à une température supérieure à Tg, et proche de Tx, peut générer de la nucléation. A ce stade, les cristaux ne sont pas gênants. Mais lors d'un deuxième passage au-dessus de Tg, les cristaux peuvent croître et atteindre des tailles qui sont de l'ordre de grandeur des courtes longueurs d'onde. C'est alors que la lumière aux courtes longueurs d'onde est diffusée, et donc que les pertes augmentent.

Plusieurs solutions alternatives sont envisagées pour obtenir des fibres microstructurées à petit cœur. La première est de fabriquer des fibres à cœur suspendu (*Figure III.16*). Pour cela, il est possible de fabriquer une préforme moulée sur seulement 3 capillaires. La fraction d'air est ajustée en augmentant la pression dans les trous lors du fibrage.

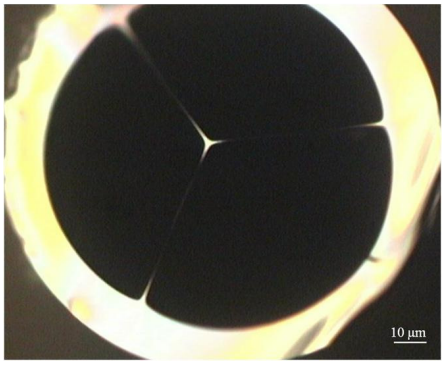


Figure III.16 : Photo au microscope optique d'une fibre à cœur suspendu.

La seconde méthode est de fabriquer une préforme de plus grand diamètre, avec le même rapport D/Λ, en augmentant la taille de la gaine, à l'extérieur de la microstructure. Comme la géométrie de la préforme se retrouve sur la fibre lors du fibrage, pour le même diamètre de fibre, le cœur est plus petit pour un diamètre de préforme de départ plus important (voir *Figure III.17*).

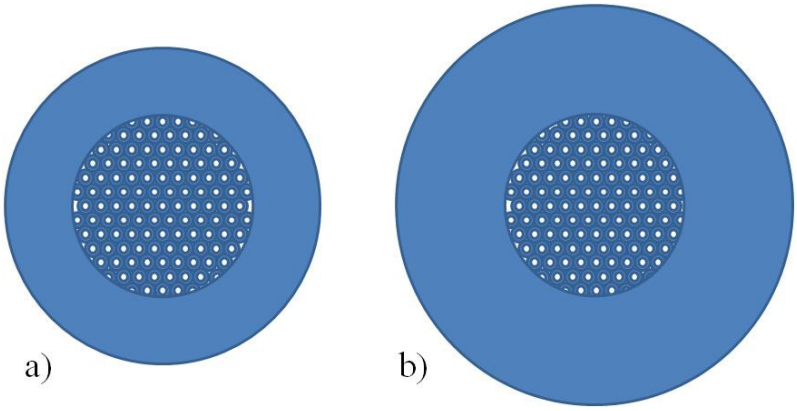


Figure III.17 : a) Disque utilisé pour les fibres gros cœur. b) Disque utilisé pour les fibres petit cœur.

La fabrication d'une préforme de diamètre plus large (20 mm au lieu de 16 mm) permet d'obtenir des fibres à plus petit cœur. Mais les paramètres de coulée, de trempe et de fibrage seront modifiés, et à déterminer expérimentalement.

Une troisième méthode envisagée est de fabriquer des « tapers » sur une fibre après l'étape de fibrage. Le principe du « taper » est d'avoir une partie de la fibre dont le diamètre est inférieur, et donc la taille du cœur est également inférieure (*Figure III.18*).

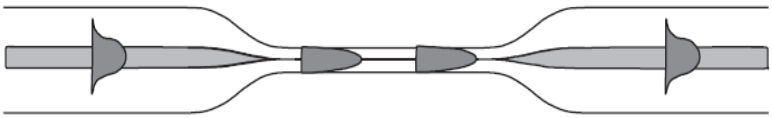


Figure III.18 : Schéma d'une fibre effilée.

Cette mise en forme présente plusieurs avantages : d'abord la fabrication du « taper » permet d'éviter de rechauffer le verre jusqu'à la température de fibrage, et elle permet d'obtenir un cœur suffisamment gros en entrée pour faciliter l'injection lumineuse. De plus, la génération d'effets non linéaires dans une fibre de chalcogénures ne nécessite pas d'avoir de grandes longueurs de fibres, particulièrement si le cœur est de petite taille, comme c'est le cas dans un « taper ». En conséquence, il est envisageable de fabriquer un « taper » de quelques dizaines de centimètres de longueur pour avoir une efficacité optique suffisante. Cette voie est en cours d'exploration au laboratoire verres et céramiques. Des modélisations concernant les géométries des tapers sont nécessaires pour limiter les pertes d'insertions.

III.4. Résultats

La méthode de moulage des verres de chalcogénures a été expérimentée sur plusieurs compositions, notamment $As_{38}Se_{62}$ et $Te_2As_3Se_5$. Des essais sur As_2S_3 et $GeSe_4$ ont montré que cette méthode peut également s'appliquer à ces compositions.

III.4.1. $As_{38}Se_{62}$

4.1.a) Intérêt de $As_{38}Se_{62}$

La méthode de moulage des verres de chalcogénures en barreaux microstructurés a été développée avec le verre $As_{38}Se_{62}$. Ce verre a été choisi pour plusieurs raisons. Au départ, la composition retenue était $As_{40}Se_{60}$. En raison de la difficulté d'obtenir de bons résultats avec un verre à Tg à 180°C, notamment par rapport aux contraintes formées avec les capillaires lors du moulage, il a été décidé de diminuer la Tg du verre. Pour cela, le verre a été enrichi avec du sélénium. Avec la composition $As_{38}Se_{62}$, la Tg est descendue à 165°C, et la tenue mécanique du verre après le moulage permet d'obtenir des barreaux entiers. Un deuxième point important pour le choix d'$As_{38}Se_{62}$ est sa fenêtre de transmission. En effet, ce verre est transparent de 1,3 µm à plus de 8 µm lorsqu'il est sous forme de fibre. Ce qui permet d'avoir la fenêtre atmosphérique 3-5 µm ouverte mais également de faire des mesures et d'envisager des applications à la longueur d'onde télécom (1,55 µm). Un troisième point important est le fort indice non linéaire d'$As_{38}Se_{62}$. On peut aussi noter que la purification des verres de la famille As-Se est bien connue et donne de bons résultats optiques. Ce verre est donc un bon candidat pour répondre à plusieurs objectifs : une bonne tenue mécanique, des applications à 1,55 µm pour les télécoms, et la fenêtre atmosphérique 3-5 µm est ouverte pour des applications non linéaires dans l'infrarouge.

De nombreuses fibres ont été fabriquées avec cette composition, afin de déterminer les paramètres de purification, de températures pendant la coulée du verre sur le moule, de pression lors du fibrage, en fonction de la géométrie visée. Tous ces réglages de paramètres ont pour seul objectif de diminuer les pertes optiques de la fibre microstructurée au niveau des pertes matériau.

4.1.b) Optique non linéaire : γ élevé

Comme nous l'avons abordé dans le chapitre I, la dispersion chromatique dans une fibre a deux origines : la dispersion due au matériau, et la dispersion due au guide. La dispersion due au matériau ne peut pas être modifiée ou changée. En revanche, la dispersion liée à la structure du guide est modulable, en fonction de la géométrie de la fibre. Afin d'obtenir une fibre avec un coefficient non linéaire élevé, il est important de diminuer la taille du cœur (voir chapitre V). Pour cela, la méthode de fabrication des fibres microstructurées par moulage convient parfaitement. En effet, en partant d'une préforme avec 3 trous, il est possible d'obtenir une fibre avec un cœur suspendu, de petite taille. Pour gonfler les trous comme sur la *Figure III.19*, il faut augmenter la pression dans les trous jusqu'à atteindre cette taille de trous. Le contrôle de la géométrie a lieu en temps réel sur la tour de fibrage. Ce type de géométrie présente deux intérêts : la taille des cœurs est de l'ordre du micron, ce qui permet de déplacer la longueur d'onde à dispersion nulle (ZDW pour Zero Dispersion Wavelength) vers les courtes longueurs d'onde.

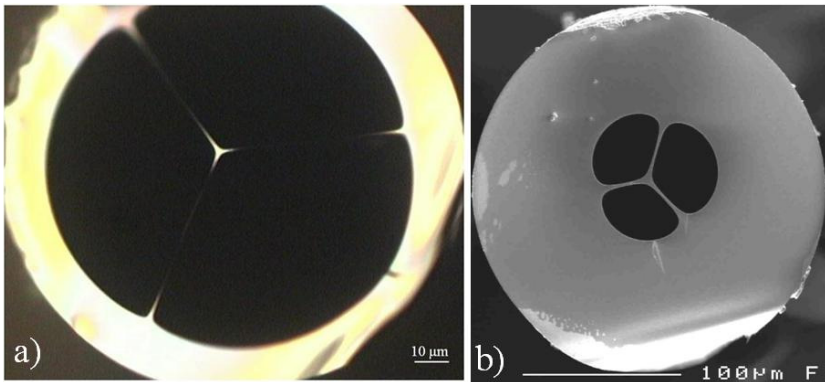


Figure III.19 : a) une photo au microscope optique d'une fibre à cœur suspendu de diamètre 4 µm. b) une photo MEB d'une fibre à cœur suspendu de diamètre 8 µm.

Pour les fibres de cette géométrie, le rapport D/Λ n'a pas de sens. La fibre n'est pas monomode à toutes les longueurs d'onde. Cependant, pour la génération d'effets non linéaires, le caractère monomode de la fibre n'est pas indispensable. Pour générer un supercontinuum, il faut pouvoir injecter une source pulsée à la ZDW. Comme le matériau a une valeur de dispersion élevée, l'adaptation de la dispersion par la géométrie du guide pour permettre une ZDW adaptable aux sources pulsées existantes doit être importante. Des simulations montrent que les géométries permettant un fort décalage de la ZDW font intervenir des fibres à petits cœurs et à petits cœurs suspendus [8, 15]. Il faut donc fabriquer des fibres à très petit cœur, de l'ordre du micron.

Les photos de la *Figure III.19* sont l'illustration de la possibilité de fabriquer ce type de fibres avec la méthode de fabrication par moulage. La *Figure III.20* présente les pertes de la fibre à cœur suspendu photographiée en *Figure III.19a)*. Le bruit sur la courbe d'atténuation de la *Figure III.20* est du à la faible puissance lumineuse qui est guidée dans la fibre, puisque le cœur a une aire effective de l'ordre de la dizaine de µm². Les pertes sont légèrement plus élevées que les pertes matériau. La bande d'absorption due aux liaisons O-H est importante, et peut être due à la présence d'eau atmosphérique dans la fibre. En effet, dans les fibres à cœur suspendu le champ évanescent est important dans les trous de la fibre.

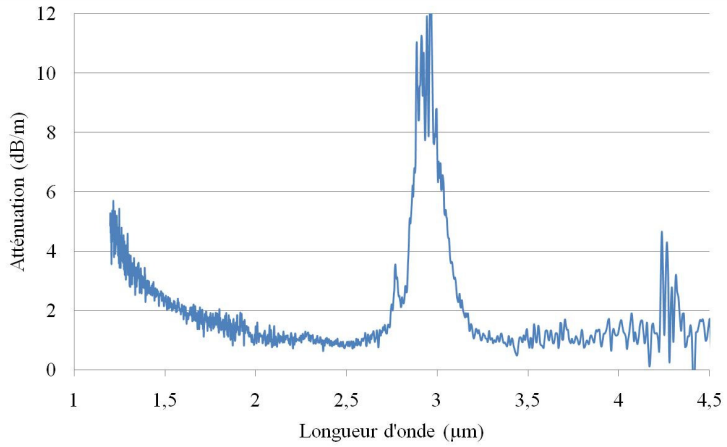


Figure III.20 : Courbe d'atténuation de la fibre à cœur suspendu de diamètre 4 µm de la Figure III.19 a).

Un autre moyen d'obtenir des fibres à petit cœur est de fabriquer une baguette de 2 mm de diamètre environ, puis de fabriquer un tube manchon. La baguette et le tube sont ensuite fibrés l'un dans l'autre et la taille du cœur de la fibre est grandement diminuée. Des essais de fibrage en deux étapes ont été effectués pour le verre $As_{38}Se_{62}$. Des photos d'une de ces fibres sont représentées sur la *Figure III.21*. Ce type de géométrie permet d'obtenir des effets non linéaires au sein de la fibre. Ils sont évoqués au chapitre V.

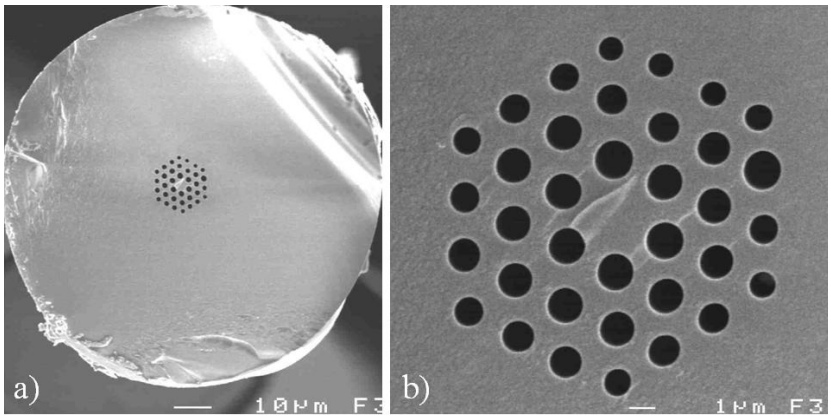


Figure III.21 : Fibre $As_{38}Se_{62}$ à petit cœur réalisée par un fibrage en deux étapes. A droite, un grossissement de la microstructure de cette fibre.

Un inconvénient majeur du fibrage en deux étapes est l'augmentation des pertes optiques par rapport au matériau. Comme le cœur est très petit, il n'est pas possible de faire une mesure d'atténuation spectrale. En effet, la puissance lumineuse guidée dans la fibre est trop faible pour être détectée par le détecteur InSb. En revanche, il est possible de faire une mesure d'atténuation à 1,55 µm, à l'aide d'un laser fibré. Les pertes à 1,55 µm sont élevées (de l'ordre de 10 dB/m) et indiquent que le fibrage en deux étapes n'est pas sans conséquence sur la qualité optique du verre. Ce type de fibrage implique une dégradation du verre, soit par cristallisation due au multiples traitements thermiques au-dessus de la Tg du verre, génératrice de petits cristaux diffusants au sein de la matrice, soit par une pollution (oxydation, H_2O…) qui a lieu entre les deux fibrages et qui a lieu à la surface des trous de la première couronne, impliquant des éléments absorbants ou diffusants.

4.1.c) Vers une fibre infiniment monomode

La *Figure III.22* représentant le diagramme de phase du second mode, illustre les trois configurations possibles de propagation du second mode [16] :

- 1ère configuration : $D/\Lambda < 0,42$, avec un nombre de couronnes infini. Le second mode n'est pas confiné, et la fibre est dite infiniment monomode.

- 2nde configuration : au-dessus de la longueur d'onde de coupure normalisée, le second mode a de fortes pertes : la fibre est monomode.

- 3ème configuration : en dessous de la longueur d'onde de coupure normalisée, le second mode est confiné, la fibre est multimode.

Pour obtenir une fibre infiniment monomode, il faut que le nombre de couronnes soit théoriquement infini et que le rapport D/Λ soit inférieur à 0,4 pour obtenir une fibre qui ne guide pas de second mode. Lorsque le nombre de couronnes est fini (3 ou 4 pour les verres de chalcogénures), le comportement infiniment monomode demande un D/Λ plus faible, entre 0,35 et 0,4. Il est également possible d'obtenir une fibre qui soit monomode en pratique, avec un rapport D/Λ supérieur à 0,4, à condition que les pertes du second mode soient élevées en comparaison de celles du mode fondamental.

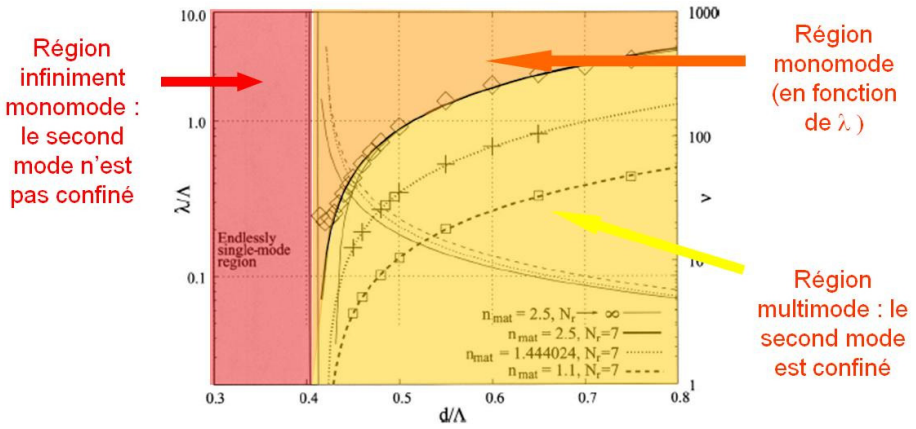


Figure III.22 : Diagramme de phase du second mode, en fonction de l'indice du verre et du nombre de couronnes de la fibre microstructurée et du rapport D/Λ [16].

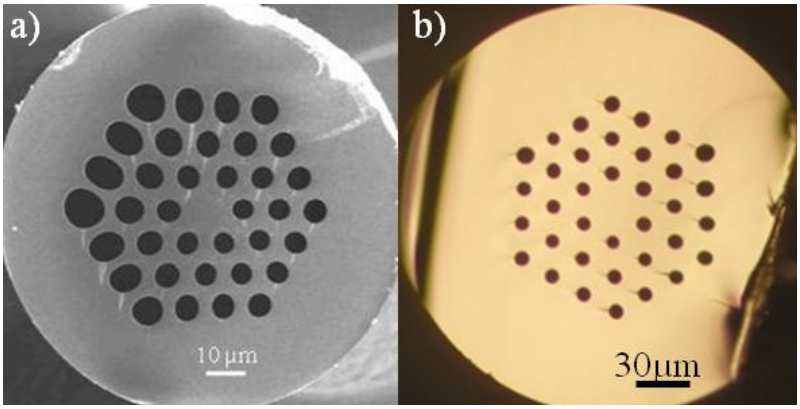


Figure III.23 : a) Photo MEB d'une fibre $As_{38}Se_{62}$ à trois couronnes de trous. Le D/Λ est supérieur à 0,42, et le second mode est guidé. b) Photo au microscope optique d'une fibre $As_{38}Se_{62}$ avec un D/Λ inférieur à 0,42.

Les pertes du cœur de la fibre de la *Figure III.23a)* ont été mesurées par cut back. La lumière est injectée dans 1,5 m de fibre par un FTIR Nicolet et détectée par un détecteur refroidi InSb. La taille du spot à l'injection est d'environ 1 mm². Les modes de gaines sont absorbés par l'ajout d'un alliage GaSn sur toute la longueur de la fibre. Seules les pertes des modes guidés dans le cœur sont mesurées (*Figure III.24*). Le pic d'absorption à 4,3 µm est dû à l'absorption du CO_2 de l'air ambiant. La bande d'absorption à 2,9 µm est due à la présence résiduelle de liaisons O-H dans le verre.

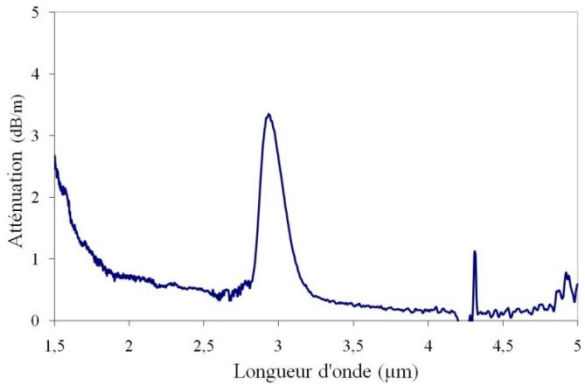


Figure III.24 : Atténuation du cœur de la fibre de la Figure III.23 a).

Les pertes de la fibre de la *Figure III.23b)* n'ont pas été mesurées, car le verre n'a pas été purifié. Il en résulte que les pertes optiques sont trop élevées pour être mesurées. Cependant, cette fibre montre la faisabilité d'obtenir une géométrie de fibre qui soit infiniment monomode avec la méthode de moulage.

4.1.d) Vers la détection du CO_2

Etant donné que les modes guidés dans une fibre microstructurée ont une partie évanescente dans les trous de la fibre, il est possible d'envisager la détection de gaz au sein d'une fibre microstructurée. Des essais de détection du CO_2 ont été réalisés au laboratoire Verres et Céramiques. Le mode opératoire est le même pour tous les essais effectués sur les fibres microstructurées. On utilise un spectrophotomètre de type Bruker pour faire l'acquisition des spectres de transmittance. La fibre est donc connectée au spectrophotomètre pour enregistrer le spectre de référence, avant que l'on injecte le dioxyde de carbone pur dans la fibre. Un nouveau spectre est alors enregistré pour mesurer la réponse du système à la présence de CO_2.

Plusieurs géométries de fibres ont été testées pour la détection du CO_2. D'abord, une fibre en $As_{38}Se_{62}$, fabriquée par la méthode de moulage, de géométrie illustrée sur la *Figure III.25a)*, a été testée selon le protocole décrit précédemment. On peut voir sur la *Figure III.25b)* que le CO_2 a été détecté à hauteur de 12% du signal d'entrée, et que les fibres microstructurées peuvent être utilisées pour la détection du CO_2 [17].

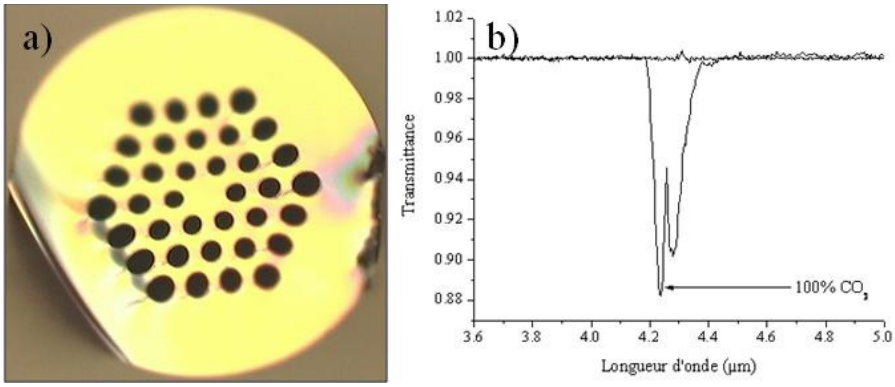


Figure III.25 : a) Photo au microscope optique d'une fibre $As_{38}Se_{62}$ avec 3 couronnes pour la détection du CO_2. b) Spectre de transmittance avec la fibre microstructurée $As_{38}Se_{62}$ (de la Figure III.25) pour 100% de CO_2.

Afin d'obtenir de meilleurs résultats, il faut augmenter la proportion de champ évanescent qui absorbe du CO_2. Pour cela, il est possible de modifier la géométrie, par exemple de fabriquer une fibre à 6 gros trous. La lumière est guidée dans le cœur car l'indice effectif de la gaine est diminué par les trous. La fibre utilisée est montrée *Figure III.26a)*.

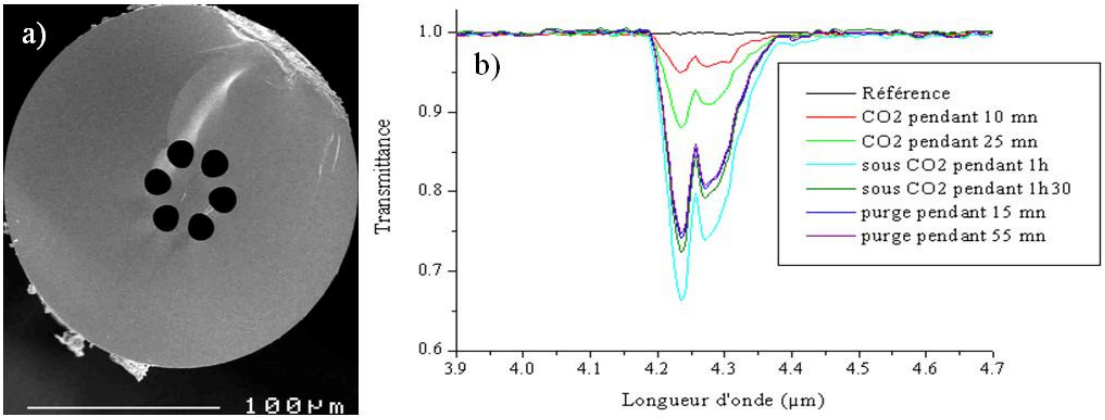


Figure III.26 : a) Photo MEB de la fibre 6 trous utilisée pour la détection du CO_2. b) Spectres de transmittance avec la fibre microstructurée $As_{38}Se_{62}$ a) pour 100% de CO_2 pendant 10 minutes (en rouge), 25 minutes (en vert), 1h (en cyan) et 1h30 (en kaki). En bleu et en violet, les spectres de transmittance après la mesure et une purge de 15 minutes (en bleu) et de 55 minutes (et violet).

La *Figure III.26b)* présente la détection du CO_2 à l'aide de la fibre microstructurée 6 trous à hauteur de 35% du signal, ce qui est une progression notable par rapport à la fibre 36 trous. Cependant, on remarque que le CO_2 reste au contact de la fibre même après une purge à l'argon prolongée. Ce qui signifie probablement que le CO_2 est adsorbé à la surface de la fibre [18].

4.1.e) Effet du moulage sur le verre et vieillissement

Les premières fibres microstructurées élaborées par moulage présentaient des pertes qui ont montré que le verre était dégradé lors du moulage. Avec une attention particulière portée au nettoyage et à la préparation du moule, les pertes optiques ont été ramenées au niveau des pertes matériau. Le moulage des verres de chalcogénures dans un moule entièrement en silice n'a donc pas d'influence sur la qualité du verre. La *Figure III.27* montre la comparaison entre l'atténuation du matériau et d'une fibre microstructurée.

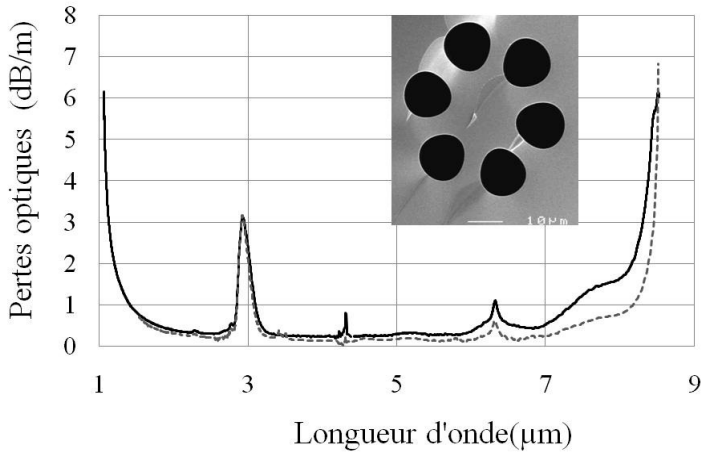


Figure III.27 : Courbes d'atténuation du verre de base (en pointillés) et de la fibre microstructurée du même verre (en noir).

La courbe d'atténuation du matériau a été effectuée sur le FTIR Bruker précédemment utilisé, en utilisant un alliage de GaSn pour vider les modes de gaine de la fibre microstructurée. On remarque que la courbe d'atténuation de la fibre microstructurée est très proche de celle du verre initial.

Un test de vieillissement a été effectué sur la même fibre microstructurée en $As_{38}Se_{62}$ (de la *Figure III.23a*). Après plus de deux mois passés à l'air, la transmission de la fibre n'a pas évolué entre 1,5 et 5,5 µm (voir *Figure III.28*). Au-delà de 5,5 µm, la mesure n'a pas été effectuée à T_0.

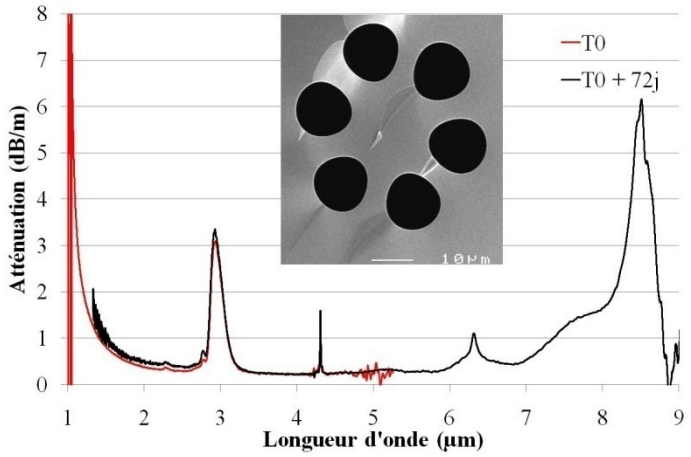


Figure III.28 : Comparaison de l'atténuation du cœur d'une fibre microstructurée en $As_{38}Se_{62}$ à T_0 (en rouge) et T_0 + 72 jours (en noir).

Sur les courbes de la *Figure III.28*, on remarque que les courbes se superposent. Les pics à 4,3 µm sont dus à l'absorption du CO_2 de l'air. La bande d'absorption à 2,9 µm, due à la présence de liaisons O-H dans la matrice ou en surface, n'a pas augmenté avec le temps. C'est un facteur indispensable pour l'utilisation de la fibre à long terme.

III.4.2. $Te_2As_3Se_5$

4.2.a) Intérêt du $Te_2As_3Se_5$

La fenêtre de transmission du $Te_2As_3Se_5$ (TAS) est étendue jusqu'à 12 µm sur fibre (*Figure III.29*). La fenêtre atmosphérique 8-12 µm est donc ouverte.

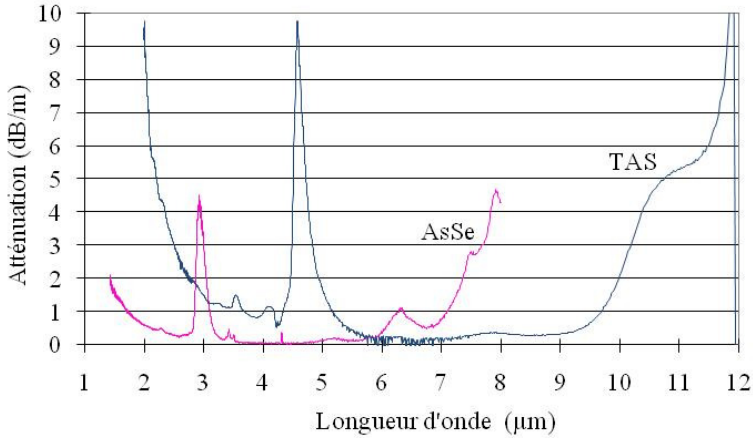


Figure III.29 : Fenêtres optiques des fibres AsSe (en rose) et TAS (en bleu). La bande d'absorption à 2,9 µm est due aux liaisons O-H et celle à 4,6 µm est due aux liaisons Se-H.

L'objectif pour les fibres TAS est le transport de puissance entre 8 et 12 µm. Pour cela, il faut avoir une fibre monomode avec une aire effective importante. La géométrie retenue est donc une fibre à 3 couronnes de trous, avec un rapport D/Λ inférieur à 0,42. Le TAS ne peut pas être utilisé pour des applications télécom, car il ne transmet pas à 1,55 µm. Et, pour l'instant, il n'existe pas de source fibrée pulsée dans l'infrarouge de puissance crête suffisante. La génération de supercontinuum vers les grandes longueurs d'onde n'est donc pas un objectif actuel.

4.2.b) Résultats obtenus avec le $Te_2As_3Se_5$

Le même procédé de fabrication de fibres microstructurées par moulage a été utilisé pour le verre TAS. Les températures caractéristiques sont : 340°C pour la coulée du TAS, et 315°C pour la trempe.

Une des fibres TAS fabriquées est présentée *Figure III.30*. Une image en champ proche du mode guidé dans la fibre à 9,3 µm (injectée à l'aide d'un laser CO_2) est prise par une caméra FLIR pour le domaine 8-12 µm.

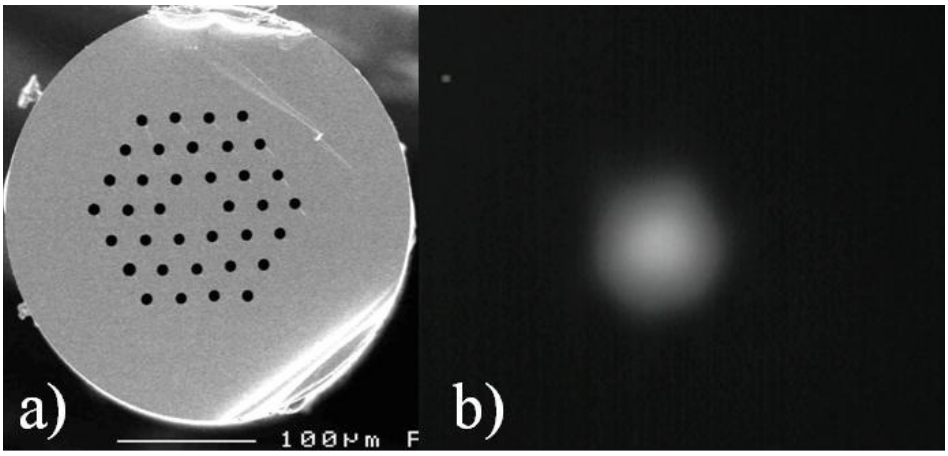


Figure III.30 : Photo d'une fibre TAS avec un rapport D/Λ = 0,37. A droite, image en champ proche du guidage à 9,3 µm.

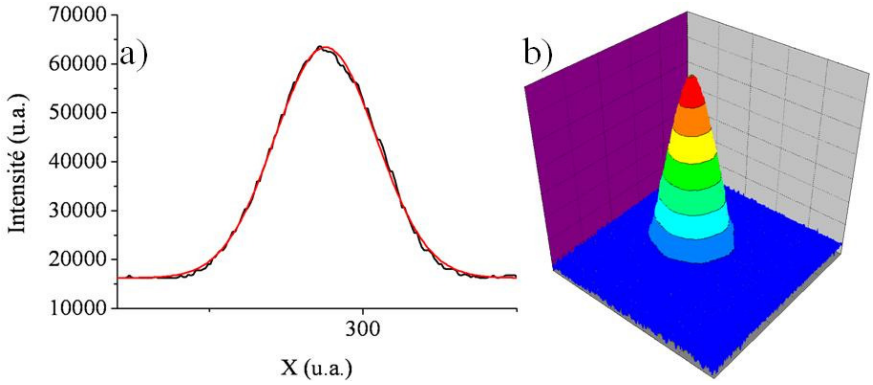


Figure III.31 : a) Profil 2D du mode guidé dans la fibre de la Figure III.30. En noir, le profil mesuré. En rouge, un fit gaussien. b) Profil 3D du mode guidé dans la fibre de la Figure III.30.

La *Figure III.31* présente le profil de la lumière guidée dans la fibre TAS de la *Figure III.30*, à 9,3 µm. Le profil gaussien du mode montre que la fibre est monomode. L'image est capturée à l'aide d'une caméra 3-5 µm ou FLIR, comme le montre la *Figure III.32*. La lumière est générée par un laser He-Ne pour le 3,39 µm et un laser CO_2 pour 9,3 µm et injectée dans la fibre. En sortie de fibre, le signal est collimaté par un objectif en germanium (transparent de 3 à 16 µm).

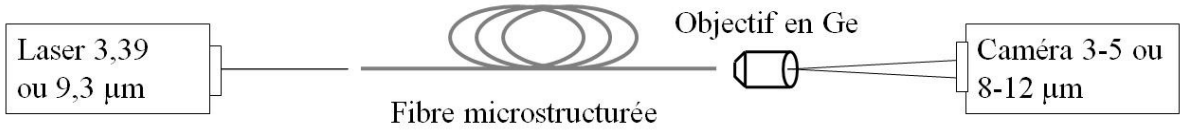


Figure III.32 : Schéma du montage utilisé pour l'imagerie en champ proche à 3,39 µm ou à 9,3 µm.

De plus, les pertes de cette même fibre, présentées *Figure III.33*, sont de l'ordre du dB/m entre 2 et 4,5 µm. Elles sont mesurées sur le FTIR Nicolet, en utilisant l'alliage GaSn pour absorber les modes guidés dans la gaine. La bande d'absorption à 4,6 µm, due aux liaisons Se-H, n'est pas un problème pour les applications envisagées avec les fibres TAS. Les bandes

d'absorptions à 6,3 µm et 9 µm sont dues à l'eau moléculaire et aux oxydes d'arsenic et de sélénium. Ces bandes peuvent être éliminées en améliorant les paramètres de purifications du verre TeAsSe.

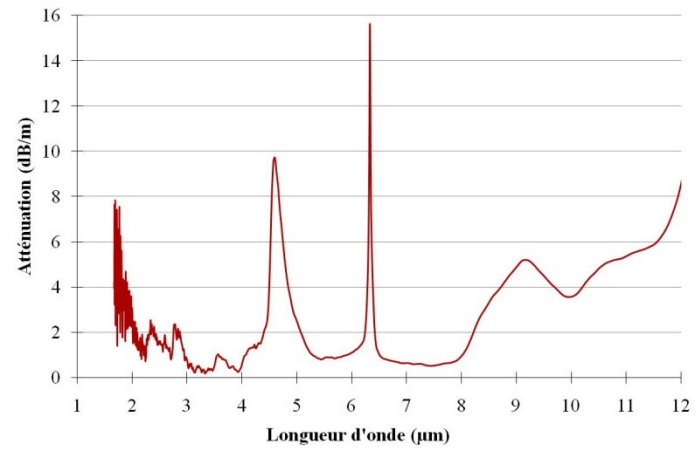


Figure III.33 : Atténuation de la fibre TAS présentée Figure III.30.

Les fibres en verre TAS fabriquées montrent qu'il est possible d'obtenir des fibres monomodes dans l'infrarouge, et dont la fenêtre de transparence s'étend jusqu'à 12 µm. Les efforts à venir sur le verre TAS concernent la purification du verre pour éliminer les bandes d'absorption.

III.4.3. $GeSe_4$

Deux géométries de fibres microstructurées de composition $GeSe_4$ ont été testées notamment pour la détection du CO_2. D'abord, une fibre de diamètre 250 µm à 3 couronnes de trous de diamètres de l'ordre de 10 µm (*Figure III.34*) et une fibre de diamètre supérieur (320µm), avec 3 couronnes de trous de diamètres de l'ordre de 30µm (*Figure III.35*).

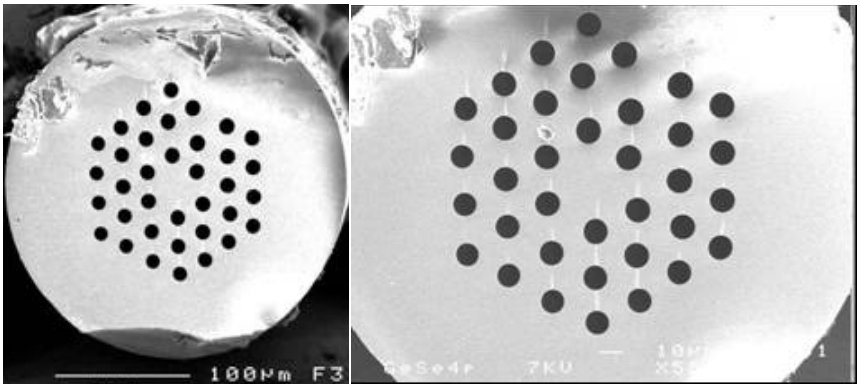


Figure III.34 : Photo MEB de la fibre $GeSe_4$ de diamètre 250 µm à 3 couronnes de trous de diamètres de l'ordre de 10 µm.

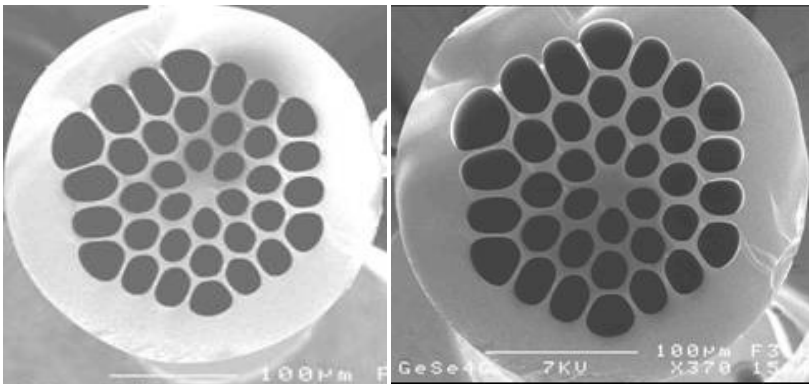


Figure III.35 : Photo MEB de la fibre $GeSe_4$ de diamètre 320 µm à 3 couronnes de trous de diamètres de l'ordre de 30 µm.

Le guidage de la lumière dans ces deux fibres est différent : dans la fibre à « petits » trous, la lumière est guidée presque uniquement dans le cœur. Dans la fibre à « gros » trous, la lumière est guidée dans plusieurs petits cœurs formés entre les trous. La *Figure III.36* présente la répartition de l'intensité lumineuse dans la fibre en injectant avec un laser à gaz He-Ne à 3,39 µm, suppléé par un objectif en germanium. L'image est capturée par une caméra infrarouge FLIR fonctionnant dans la gamme 3-5 µm.

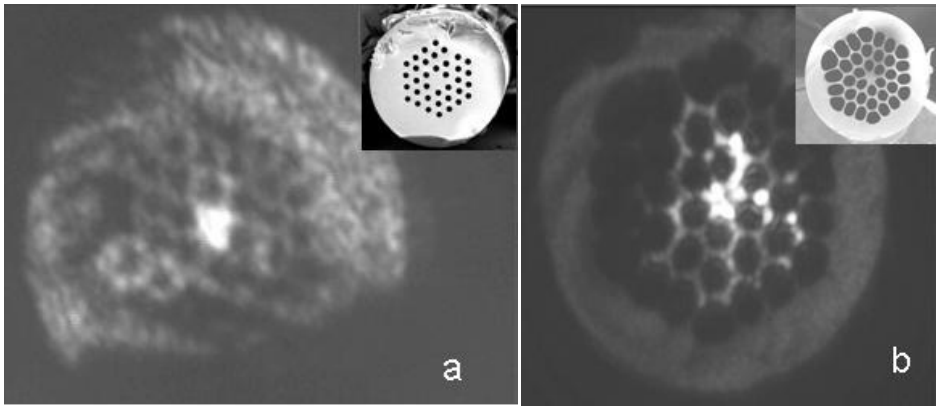


Figure III.36 : Images en champ proche du guidage à 3,39 µm pour la fibre $GeSe_4$ microstructurée : a) 1ère configuration avec petits trous et b) 2ème configuration avec gros trous.

Etant donné la répartition lumineuse dans ces deux fibres, et étant donné la différence de taille des trous, on peut supposer que l'interaction de la lumière avec le CO_2 dans les trous sera plus grande dans la configuration de la fibre à « gros » trous. En effet, la présence de petits cœurs augmente la proportion de champ évanescent et donc l'interaction lumière-gaz. De plus, la plus grande taille des trous permet un débit de CO_2 plus important. La détection du CO_2 dans les deux configurations est présentée *Figure III.37*.

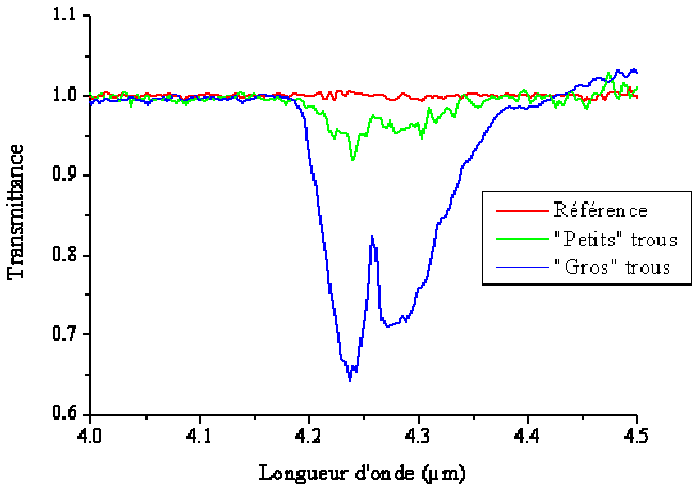


Figure III.37 : Spectres de transmittance avec les deux configurations de fibres microstructurées $GeSe_4$. La fibre avec des « gros » trous permet une détection jusqu'à 35% du signal, alors que la fibre à « petits » trous permet une détection à moins de 10% du signal.

Après une purge à l'argon, il apparait que le CO_2 est également adsorbé à la surface du $GeSe_4$. Ce n'est donc pas un moyen réutilisable pour la détection de CO_2. Mais d'autres moyens de détection du CO_2 ont été mis en place avec des verres de chalcogénures [18].

III.4.4. As_2S_3

Des préformes microstructurées en verre As_2S_3 ont été fabriquées selon la même méthode de moulage avec succès. L'intérêt de ce verre est sa fenêtre optique ouverte vers le visible. Les verres au soufre sont moins non linéaires que les verres au sélénium (voir chapitre II). Cependant, ils restent très non linéaires et pour cette raison intéressants pour des applications télécom à 1,55 µm et dans le proche infrarouge. En outre, le verre As_2S_3 a déjà été fibré sous forme de fibre microstructurée, et un élargissement spectral important, de type supercontinuum, a été généré [8]. Un avantage de l'As_2S_3 par rapport aux verres AsSe est la plus faible dispersion chromatique du matériau. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de fabriquer une fibre avec un cœur inférieur à 2 µm pour obtenir une ZDW à 2 µm. Plusieurs études numériques d'exacerbation d'effets non linéaires concernant As_2S_3 ont par ailleurs été réalisées pour des fibres microstructurées [15, 19]. Les fibres non linéaires en As_2S_3 ont donc été fabriquées. De plus, le band gap est décalé vers le visible, les pertes à 1,55 µm sont faibles (0,35 dB/m) [8]. Ce sont donc des fibres à petits cœurs, et à cœurs suspendus qui ont été fabriquées. Un exemple est présenté *Figure III.38*.

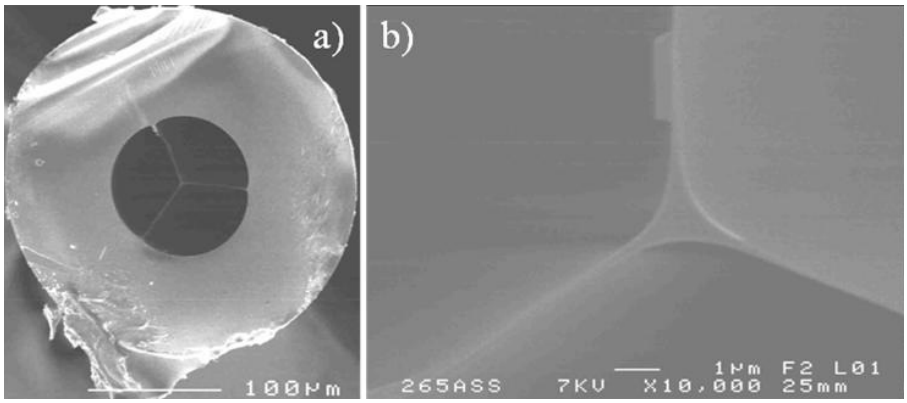


Figure III.38 : a) Photo MEB d'une fibre microstructurée à cœur suspendu en verre As_2S_3. b) Photo MEB du cœur de la fibre.

Le problème majeur des fibres microstructurées en verre As_2S_3 est le vieillissement. En effet, V. Ruddy a montré que les pertes optiques au niveau des bandes d'absorption dues aux liaisons O-H augmentent avec le temps dans les fibres As_2S_3 [20].

III.5. Conclusion

Cette nouvelle méthode de moulage pour la fabrication de fibres microstructurées en verres de chalcogénures est une réelle avancée. Elle permet de fabriquer des fibres à faibles pertes qui peuvent être utilisées pour de multiples applications en optique linéaire et non linéaire dans l'infrarouge. Elle s'applique sur plusieurs compositions de verres, telles qu'As_2S_3, $As_{38}Se_{62}$, $Te_2As_3Se_5$, $GeSe_4$.

Différents points critiques ont été abordés pour élaborer cette méthode, afin de résoudre tous les problèmes qui se sont présentés. D'abord le problème de fissuration des préformes a été résolu par un travail approfondi sur les capillaires et l'ajustement des compositions de verres. Les capillaires sont un point essentiel du moule. En effet, ils doivent avoir une épaisseur qui permette une grande souplesse. L'étude des surfaces des capillaires et des préformes moulées, mais aussi des fibres, ont permis de se rendre compte que l'interface des capillaires n'est pas un point bloquant de la fabrication des fibres microstructurées à faibles pertes. L'élimination des capillaires par un bain d'acide fluorhydrique aqueux ne pose pas de problème vis-à-vis de la bande d'absorption O-H dans les verres AsSe et TAS. De nombreux essais de calibration ont permis de résoudre les problèmes de bulles et de diffusion optique aux courtes longueurs d'onde.

Les fibres fabriquées pendant cette thèse sont nombreuses et variées. La majorité des fibres est de composition $As_{38}Se_{62}$, verre dont la fenêtre de transmission s'étend de 1,3 à 8 µm sous forme de fibre. Des fibres à petits cœurs, suspendus ou non, pour l'optique non linéaire ont été fabriquées. Des fibres à gros cœur pour la détection de CO_2 et pour le transport d'un rayonnement monomode ont également été synthétisées. Ensuite, des fibres microstructurées de verre TAS transparentes jusqu'à 12 µm ont été fabriquées par moulage. Elles sont monomodes sur toute la fenêtre de transmission du TAS. D'autres compositions ont été testées par cette méthode de fabrication et ont également donné des résultats satisfaisants. Les fibres en verre $GeSe_4$ ont permis la détection de CO_2. Les fibres en As-S ont des pertes qui augmentent avec le temps et c'est pour cette raison que cette composition a été laissée de côté.

Cette nouvelle méthode de fabrication laisse entrevoir des évolutions. En effet, le moule devrait pouvoir s'adapter à des géométries de fibres à bande interdite photonique, ou à un plus grand nombre de couronnes de trous. D'autre part, la fabrication de « taper » pour diminuer la taille du cœur tout en facilitant l'injection de la lumière dans la fibre est un complément à cette méthode de fabrication pour obtenir des effets non linéaires sur des longueurs de fibres encore plus courtes. Un objectif à atteindre est la manipulation des fibres hors du laboratoire. Afin de solidifier les fibres, des dispositifs de revêtements en polymères sont à l'étude.

III.6. Bibliographie

1. Y. Zhang, K. Li, L. Wang, L. Ren, W. Zhao, R. Miao, M. C. J. Large, and M. A. van Eijkelenborg, "Casting preforms for microstructured polymer optical fibre fabrication," Opt. Express **14**, 5541-5547 (2006).
2. Z. Guiyao, H. Zhiyun, L. Shuguang, and H. Lantian, "Fabrication of glass photonic crystal fibers with a die-cast process," Appl. Opt. **45**, 4433-4436 (2006).
3. H. Ebendorff-Heidepriem, and T. M. Monro, "Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers," Opt. Express **15**, 15086-15092 (2007).
4. H. Ebendorff-Heidepriem, T.-C. Foo, R. C. Moore, W. Zhang, Y. Li, T. M. Monro, A. Hemming, and D. G. Lancaster, "Fluoride glass microstructured optical fiber with large mode area and mid-infrared transmission," Opt. Lett. **33**, 2861-2863 (2008).
5. V. V. Kumar, A. George, W. Reeves, J. Knight, P. Russell, F. Omenetto, and A. Taylor, "Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation," Optics express **10**, 1520-1525 (2002).
6. P. Domachuk, N. A. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. M. Cordeiro, J. C. Knight, and F. G. Omenetto, "Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs," Optics express **16**, 7161-7168 (2008).
7. P. McNamara, D. G. Lancaster, R. Bailey, A. Hemming, P. Henry, and R. H. Mair, "A large core microstructured fluoride glass optical fibre for mid-infrared single-mode transmission," Journal of Non-Crystalline Solids **355**, 1461-1467 (2009).
8. M. El-Amraoui, J. Fatome, J. C. Jules, B. Kibler, G. Gadret, C. Fortier, F. Smektala, I. Skripatchev, C. F. Polacchini, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland, M. Szpulak, and G. Renversez, "Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers," Opt. Express **18**, 4547-4556 (2010).
9. G. Barton, M. A. van Eijkelenborg, G. Henry, M. C. Large, and J. Zagari, "Fabrication of microstructured polymer optical fibres," Optical Fiber Technology **10**, 325-335 (2004).
10. E. Thomson, "The mechanical, thermal and optical properties of fused silica," Journal of the Franklin Institute **200**, 313-326 (1925).
11. P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials* (M. Dekker, New York, 1991).
12. S. Hocdé, "Fibres optiques en verre infrarouge. Applications en chimie et biologie.," (Rennes 1, Rennes, 2000).
13. B. Bureau, J. Troles, M. Lefloch, F. Smektala, G. Silly, and J. Lucas, "Solid state 77Se NMR investigations on arsenic-selenium glasses and crystals," Solid state sciences. **5**, 219 (2003).
14. A. A. Wilhelm, P. Lucas, D. L. DeRosa, and M. R. Riley, "Biocompatibility of Te-As-Se glass fibers for cell-based bio-optic infrared sensors," Journal of materials research. **22**, 1098 (2007).
15. G. Renversez, M. Szpulak, M. El-Amraoui, J. C. Jules, G. Gadret, L. Brilland, J. Troles, I. Skripatchev, C. F. Polacchini, Y. Messadeq, and F. Smektala, "As_2S_3 suspended core microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation: modeling and experimental results," in *Photonic West*(San Francisco, 2010).
16. G. Renversez, F. Bordas, and B. T. Kuhlmey, "Second mode transition in microstructured optical fibers: determination of the critical geometrical parameter and study of the matrix refractive index and effects of cladding size," Opt. Lett. **30**, 1264-1266 (2005).
17. F. Charpentier, J. Troles, Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, F. Smektala, P. Boussard, C. del, V. Nazabal, N. Thibaud, K. Le Pierres, Renversez, and B. Bureau,

"CO_2 Detection Using Microstructured Chalcogenide Fibers," Sensor Letters **7**, 745-749 (2009).
18. F. Charpentier, "Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockages CO_2," (Rennes 1, Rennes, 2009).
19. M. Szpulak, and S. Fevrier, "Chalcogenide As_2S_3 Suspended Core Fiber for Mid-IR Wavelength Conversion Based on Degenerate Four-Wave Mixing," Photonics Technology Letters, IEEE **21**, 884-886 (2009).
20. V. Ruddy, M. Daly, and M. Saito, "Attenuation due to diffusion of water vapor in As_2S_3 fiber," Appl. Opt. **31**, 1173-1174 (1992).

Chapitre IV :

Détermination de composition

par plan d'expérience

Table des matières

IV.1. Introduction 110
IV.2. Plan d'expériences et système étudié 111
IV.2.1 Le système étudié..... 111
IV.2.2 Le modèle 113
IV.2.3 Exemple de la Tg..... 113
IV.3. Résultats et modélisations 116
IV.4. Détermination de la composition optimale 121
IV.4.1 Critères de choix..... 121
IV.4.2 Composition choisie..... 122
IV.4.3 Fibrage..... 123
IV.5. Conclusion 124
IV.6. Bibliographie 125

IV.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les sources larges bandes sont très intéressantes pour des applications variées. L'un des moyens pour obtenir une source large bande est la génération de supercontinuum [1]. La plupart des sources de supercontinuum couvrent le visible et le proche infrarouge. L'extension du supercontinuum dans la fenêtre 3-5 µm n'est pas encore très développée, faute de matériaux transparents dans l'infrarouge, ayant de plus un fort indice non linéaire, une faible absorption et une faible dispersion chromatique. En effet, les principales sources de supercontinuum sont des fibres microstructurées en silice, dont la dispersion peut être contrôlée pour permettre la génération de supercontinuum [2]. Le problème de la silice est que la liaison Si-O absorbe la lumière à partir de 2 µm. Afin d'aller plus loin dans l'infrarouge, il est nécessaire de travailler avec d'autres matériaux, tels que les verres de chalcogénures. Ces verres ont en effet pour propriétés optiques une fenêtre optique étendue dans l'infrarouge et un indice non linéaire 100 à 1000 fois plus important que la silice [3]. Cependant, ils sont aussi connus pour avoir des absorptions linéaire et non linéaire importantes [4].

Le travail décrit dans ce chapitre a pour but de répondre au besoin de nouveaux matériaux transparents dans l'infrarouge, avec un bon compromis entre l'indice de réfraction non linéaire et l'absorption non linéaire. Le système vitreux choisi est basé autour de GeS_2-Sb_2S_3. En effet, ce système a de bonnes propriétés mécaniques, une transmission infrarouge étendue et de fortes non linéarités [5]. Un des principaux avantages de ce système est l'absence d'arsenic, qui est peu apprécié pour les applications pratiques, notamment dans le domaine médical. L'idée originale de ce système vitreux réside dans l'introduction d'un halogénure d'alcalin, CsI. L'iodure de césium est efficace pour augmenter le band gap et par conséquent réduire les absorptions linéaire et non linéaire à la longueur d'onde des lasers Nd :YAG (1,064 µm), couramment utilisés pour les applications optiques dans l'infrarouge.

A partir du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI, 9 compositions de verres sont choisies selon un plan d'expériences optimal pour cette étude et sont synthétisées. Les indices linéaires (n) et non linéaires (n_2), l'absorption non linéaire (β), les températures de transition vitreuse (Tg), les températures de cristallisation (Tx), et les band gap sont mesurés sur ces neuf échantillons. A partir de ces mesures, les figures de mérite (FOM = $n_2 / \beta\lambda$, FOM pour Figure of Merite) et les ΔT (Tx-Tg) sont calculés. Ces résultats ont permis de calculer un modèle mathématique empirique établi pour quantifier la relation entre les propriétés mesurées et la composition du mélange. Après validation sur 4 échantillons supplémentaires, le modèle a été utilisé à des fins prévisionnelles dans tout le domaine expérimental d'intérêt et a permis de tracer une cartographie de chacune de ces propriétés en fonction de la composition vitreuse. Au final, la compilation des cartographies permet de trouver une composition qui correspond au meilleur compromis entre les critères de choix sur chacune des propriétés explorées. En l'occurrence, les critères de choix sont un ΔT supérieur à 150 °C, valeur indiquant une bonne stabilité du verre vis-à-vis de la dévitrification, une Tg inférieure à 270°C pour pouvoir produire une préforme microstructurée, puis une fibre, et une figure de mérite supérieure à 2.0 à 1,064 µm pour avoir des effets non linéaires intéressants.

IV.2. Plan d'expériences et système étudié

Un plan d'expériences peut être défini comme une stratégie qui permet d'organiser les expériences de telle sorte que l'information soit obtenue aussi efficacement et précisément que possible. C'est donc avant tout une approche méthodologique de l'expérimentation. Le début de la description de méthodes expérimentales peut remonter au XVIIème siècle, avec René Descartes, mais l'outil statistique dans la planification des expériences et dans l'analyse de leurs résultats n'apparait qu'au début du XXème siècle, avec les travaux de Ronald Fisher, en Grande-Bretagne [6, 7], dans le domaine de l'agronomie. Ces travaux ont ensuite été appliqués à des domaines variés, tels que le domaine médical, l'industrie, les sciences humaines, et dans notre cas, la chimie des matériaux.

IV.2.1 Le système étudié

Le système choisi pour cette étude est le système pseudo ternaire GeS_2-Sb_2S_3-CsI. Ce système a été sélectionné sur plusieurs critères.

Le système GeS_2-Sb_2S_3-CsI a été choisi pour ses propriétés optiques. La transparence des échantillons à 1,064 µm a une importance capitale pour les mesures d'indice non linéaire. C'est pourquoi le système choisi est à base de soufre. En effet, le choix d'un système de verres au tellure ou au sélénium ne garantit pas de pouvoir effectuer des mesures optiques à 1,064 µm avec un laser Nd:YAG, puisque les verres au tellure et au sélénium ne sont pas toujours transparents à 1,064 µm.

L'antimoine est un élément à forte densité électronique. C'est donc un élément qui permet d'obtenir des verres avec un indice non linéaire élevé (voir chapitre II). Le germanium est un élément réticulant, permettant d'avoir des températures de transition vitreuse relativement élevées.

L'iodure de césium est efficace pour augmenter le band gap, et par conséquence réduire les absorptions linéaire et non linéaire à la longueur d'onde des lasers Nd:YAG (1,064 µm), couramment utilisés pour les applications optiques infrarouges. Le CsI a tendance à augmenter le band gap, car les atomes électronégatifs d'iode font diminuer le niveau d'énergie de la paire d'électrons non liants de la liaison chimique Sb-S (σ_{nbl}), en réduisant la délocalisation électronique. Or le gap est défini par la différence entre ce niveau et le niveau antiliant. Donc la décroissance du niveau d'énergie σ_{nbl} amène une augmentation du band gap.

De plus, ce système ne comprend pas d'arsenic, qui a une mauvaise réputation. C'est un avantage conséquent pour d'éventuelles applications à venir dans le domaine biomédical.

Les couleurs des échantillons du système vont du jaune au noir, en passant par différentes nuances de rouge (*Figure IV.1*), indiquant que la valeur du band gap peut varier du visible à l'infrarouge.

Figure IV.1 : Photo de différents échantillons du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI. De gauche à droite : 90(GeS_2)-10(Sb_2S_3), 66,25(GeS_2)-26,25(Sb_2S_3)-7,5CsI, 75(GeS_2)-10(Sb_2S_3)-15CsI et 42,5(GeS_2)-42,5(Sb_2S_3)-15CsI.

Il faut noter que le diagramme vitreux du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI est connu (*Figure IV.2*) [8], ce qui permet de bien préciser le domaine expérimental d'intérêt pour le plan d'expériences. Au sein de ce système, nous avons choisi de réduire l'étude à une zone comprise dans le domaine vitreux du diagramme ternaire, délimitée par les domaines de variation de chacun des composants étudiés dans cette formule, décrits ci-dessous :

$$10\ \% \leq GeS_2 \leq 90\ \%$$

$$10\ \% \leq Sb_2S_3 \leq 90\ \%$$

$$0\ \% \leq CsI \leq 30\ \%$$

Le domaine expérimental d'intérêt ainsi défini est représenté par la zone bleue sur la *Figure IV.2*.

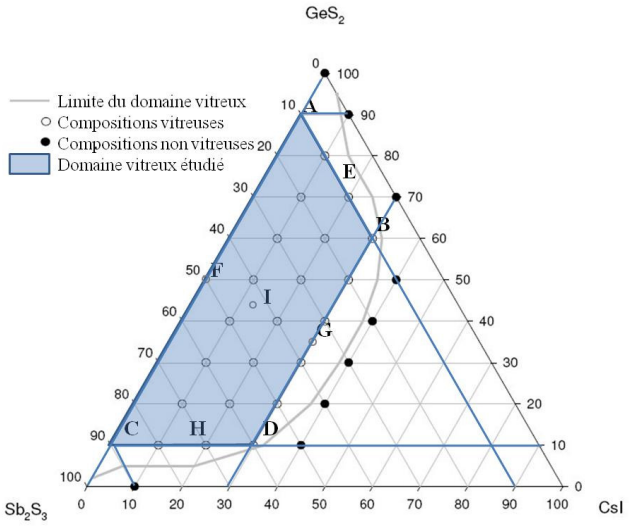


Figure IV.2 : Diagramme ternaire du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI.

IV.2.2 Le modèle

L'objectif de cette étude est d'avoir une connaissance de l'évolution des différentes propriétés mesurées (Tg, indices non linéaires, absorption non linéaire, …) en fonction de la variation des proportions des composants dans la matrice vitreuse, dans le domaine expérimental d'intérêt défini précédemment. Pour avoir cette connaissance, sans réaliser une infinité de compositions, nous allons utiliser un modèle mathématique empirique qui a pour but d'établir une relation quantitative entre les variables de sortie et les variables d'entrée, c'est-à-dire entre les propriétés des verres et la composition de ces verres.

Dans notre cas, pour tenir compte des effets de synergisme et d'antagonisme entre les composants, le modèle postulé est de la forme :

$$\eta = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1X_2 + \beta_{13} X_1X_3 + \beta_{23} X_2X_3 + \beta_{123} X_1X_2X_3$$

avec η : propriété mesurée, X_1 : proportion de GeS_2, X_2 : proportion de Sb_2S_3, X_3 : proportion de CsI, β_i coefficients du modèle postulé.

Pour estimer au mieux les coefficients de ce modèle et avoir une bonne qualité prévisionnelle dans tout le domaine expérimental d'intérêt, les expériences à réaliser sont choisies selon des critères mathématiques qui permettent de quantifier a priori la qualité de l'information extraite de ces essais. Ainsi, dans notre cas, le plan d'expériences optimal pour le modèle postulé est constituée de 9 expériences : les sommets du polyèdre (A, B, C, D), les milieux des arêtes (E, F, G, H) et le centre de gravité I (*Figure IV.2*), selon la méthode de Doehlert [9]. A ces 9 essais, nous avons ajouté 4 compositions supplémentaires réparties uniformément dans le domaine expérimental, afin de tester la validité du modèle mathématique.

Après validation, ce modèle sera utilisé à des fins prévisionnelles pour calculer la valeur des différentes propriétés étudiées en tout point du domaine de variation des composants de la formule.

IV.2.3 Exemple de la Tg

Afin de préciser l'utilisation du plan d'expériences, un exemple est développé ici pour les Tg des verres du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI. Les valeurs des Tg obtenues pour les 9 échantillons synthétisés sont reportées dans le *Tableau IV.1*.

.

Tableau IV.1 : Valeurs de Tg mesurées sur 9 échantillons choisis dans le diagramme ternaire GeS_2-Sb_2S_3-CsI.

	GeS_2 (%)	Sb_2S_3 (%)	CsI (%)	Tg (°C)
A	90	10	0	387
B	60	10	30	253
C	10	90	0	230
D	10	60	30	222
E	75	10	15	278
F	50	50	0	cristallisé
G	35	35	30	235
H	10	75	15	226
I	42,5	42,5	15	244

A partir de ces valeurs, on peut représenter graphiquement la répartition des résultats obtenus suivant un graphique classique, la "boîte de dispersion". Ce graphique est utile pour rapidement visualiser une distribution de valeurs et permet de mettre en évidence rapidement la "dispersion" des résultats et éventuellement, des éléments "hors norme" ou "aberrants".

Ainsi, pour la réponse Tg, nous obtenons la boîte de dispersion (dite boîte à moustache) illustrée sur la *Figure IV.3*.

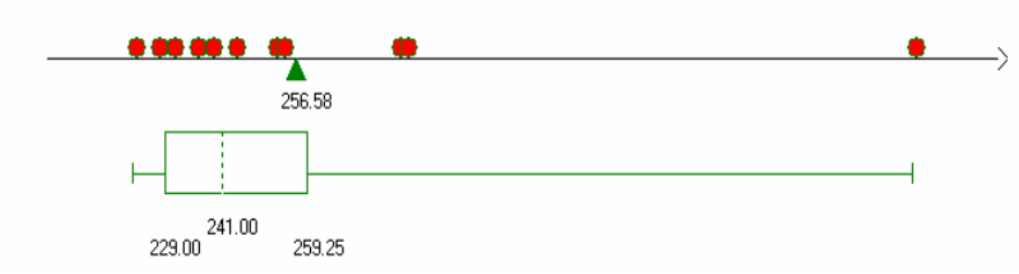


Figure IV.3 : Boîte à moustache de la Tg.

La plus faible Tg est de 222 °C, la plus grande de 387°C, la moyenne des Tg est de 257 °C et la valeur médiane est de 241 °C.

A partir de ces résultats, nous pouvons calculer une estimation des coefficients du modèle postulé et nous obtenons un modèle de la forme :

$$Tg = 411.6\ X_1 + 225.5\ X_2 + 726.4\ X_3 - 111.5\ X_1X_2 - 1207.5\ X_1X_3 - 706.8\ X_2X_3 + 238.3\ X_1X_2X_3$$

Pour tester la validité de ce modèle, nous avons utilisé les 4 points–test, dont les compositions sont représentées sur la *Figure IV.4*, et nous avons comparé les résultats obtenus expérimentalement aux valeurs prédites par le modèle mathématique (*Tableau IV.2)* :

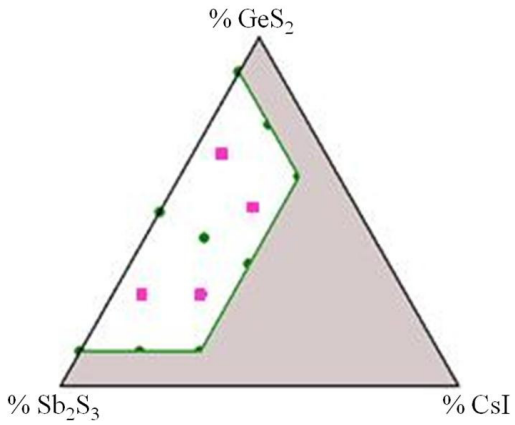


Figure IV.4: Diagramme ternaire GeS_2-Sb_2S_3-CsI avec les neuf compositions choisies pour les modélisations (points verts) et les quatre compositions permettant de confirmer et d'affiner les modélisations (en rose).

Tableau IV.2 : Valeurs de Tg mesurées et calculées à partir du modèle polynomial.

	Composition			Tg [°C]	
	GeS_2 (%)	Sb_2S_3 (%)	CsI (%)	Yexp.	Ycal.
J	66,25	26,25	7,5	280	296
K	51,25	26,25	22,5	252	245
L	25,25	51,25	22,5	234	227
M	26,25	66,25	7,5	238	237

Ces tests montrent une qualité prévisionnelle acceptable du modèle dans le domaine expérimental. Nous avons donc recalculé un modèle à partir des 12 points pour lesquels nous avions une réponse et nous avons utilisé ce modèle pour calculer la valeur de la réponse dans tout le domaine expérimental d'intérêt et ainsi tracer des courbes d'isoréponse (*Figure IV.5* et *Figure IV.6*) :

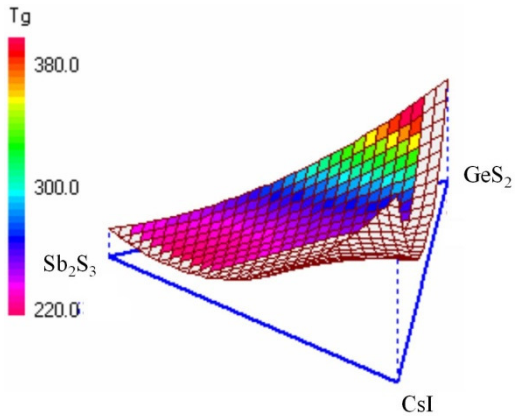


Figure IV.5 : Représentation des valeurs de Tg dans le système GeS_2-Sb_2S_3-CsI en fonction de la composition vitreuse. Les points non colorés ne sont pas situés dans le domaine d'étude et sont issus de la fonction polynomiale. Ils ne représentent aucune réalité physique.

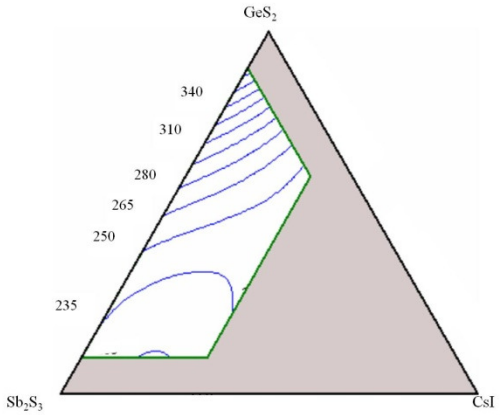


Figure IV.6 : Courbe d'isoréponse de la Tg. Les lignes bleues représentent une courbe de niveau de valeur de Tg en fonction de la composition vitreuse.

Le même traitement est réalisé pour les autres propriétés étudiées (Tx, ΔT, n, …) et à partir des modèles respectifs, les cartographies correspondantes sont tracées. Ainsi, on peut visualiser l'influence de chaque composé du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI sur chaque propriété. Les courbes d'isoréponse concernant les autres propriétés sont présentées ci-après.

IV.3. Résultats et modélisations

Les coefficients de dilatation, les valeurs des band gaps, et les ΔT des compositions vitreuses du ternaire sont déjà connues [8]. Dans ce projet, l'objectif est d'obtenir une fibre très non linéaire, à faibles pertes, donc ayant une forte figure de mérite (FOM). Les propriétés étudiées sur les échantillons de ce système sont donc l'indice linéaire, l'indice non linéaire et l'absorption non linéaire, le band gap, mais aussi les températures de transition vitreuse et de cristallisation pour déterminer les ΔT. Plus le ΔT est grand, plus le verre est stable vis-à-vis de la cristallisation. Ce critère est important en vue d'obtenir une fibre.

L'indice linéaire est déterminé par la technique du couplage de prisme (voir chapitre II) au laboratoire Verres et Céramiques, l'indice et l'absorption non linéaires sont mesurés par la technique du Z-scan [10, 11] au laboratoire POMA d'Angers. Les valeurs des bands gaps sont calculées d'après les courbes de transmission, et les températures caractéristiques sont mesurées par Differential Scanning Calorimetry (DSC) au laboratoire Verres et Céramiques.

Les échantillons vitreux sont fabriqués selon la méthode classiquement utilisée au laboratoire verres et céramiques, décrite dans le chapitre II. Au départ, 9 échantillons, dont la composition est décrite dans le *Tableau IV*.3, ont été synthétisés, et les mesures décrites précédemment ont été effectuées sur tous ces échantillons.

Tableau IV.3 : Valeurs de propriétés mesurées pour les 9 échantillons. [a] Tg: température de transition vitreuse. [b] Tx: début de température de cristallisation, [c] λg: longueur d'onde du band gap [d] n_2: indice non linéaire [e] β: absorption non linéaire [f] λ: Longueur d'onde des mesures non linéaires (1,064 μm).

	GeS_2 (%)	Sb_2S_3 (%)	CsI (%)	Tg (°C) [a]	Tx (°C) [b]	ΔT (°C)	λg (nm) [c]	n (à 1311 nm)	n_2 ($10^{-18}m^2.W^{-1}$) [d]	β (cm/GW) [e]	$n_2/\beta\lambda$ [f]
A	90	10	0	387	509	122	498	2,1	1,5 ± 0,3	<0,02	>7,1
B	60	10	30	253	320	67	597	2,1	1,6 ± 0,3	0,1 ± 0,03	1,51
C	10	90	0	230	310	80	768	2,8	11 ± 2	4,2 ± 0,5	0,25
D	10	60	30	222	347	125	667	2,5	6,7 ± 1,5	1,4 ± 0,2	0,45
E	75	10	15	278	405	127	594	2,15	2,7 ± 0,7	0,1 ± 0,05	2,55
F	50	50	0	-	-	-	-	-	cristallisé	-	-
G	35	35	30	235	432	197	619	2,3	3,7 ± 0,6	0,25±0,05	1,4
H	10	75	15	226	334	108	692	2,6	8,1 ± 2,2	1,2 ± 0,4	0,64
I	42,5	42,5	15	244	410	166	626	2,4	4 ± 1	0,36 ± 0,1	1,05

Malgré plusieurs essais, l'échantillon F n'est pas vitreux. Les mesures optiques ne sont donc pas réalisables sur cet échantillon. Cet échantillon en moins induira une moins bonne précision de la prévision dans cette partie du domaine expérimental.

Les valeurs des ΔT vont de 67 °C pour B à 197 °C pour G. Le band gap varie de 498 nm (A) à 768 nm (C). Les valeurs de l'indice linéaire mesurées à 1311 nm vont de 2,1 (A) à 2,8 (C). Le n_2 varie de $1,5.10^{-18}m^2.W^{-1}$ (A) à $11.10^{-18}m^2.W^{-1}$ (C) et l'absorption non linéaire β de 0 cm/GW (A) à 4,2 cm/GW (C, ce qui donne des FOM de 0,25 (C) à plus de 7 (A).

A partir de ces résultats, les estimations des coefficients du modèle mathématique postulé sont calculées respectivement pour chaque propriété. Avant d'utiliser ces modèles à des fins prévisionnelles dans le domaine, quatre autres échantillons (représentés sur la *Figure IV.4*) ont été synthétisés, et les propriétés physiques et optiques ont été mesurées.

Les valeurs mesurées et prédites par modélisation de la Tg, du ΔT et de la FOM sont présentées dans le *Tableau IV.4*.

Tableau IV.4 : Valeurs prédites et mesurées des Tg, ΔT et FOM des quatre échantillons ayant pour but de confirmer et d'affiner les modélisations.

	Composition			Tg [°C]			Tx-Tg [°C]			$n_2/\beta\lambda$		
	GeS_2 (%)	Sb_2S_3 (%)	CsI (%)	Théo	Exp	Ecart	Théo	Exp	Ecart	Théo	Exp	Ecart
J	66,25	26,25	7,5	296	280	6 %	109	228	52 %	2,69	2,82	5 %
K	51,25	26,25	22,5	245	252	3 %	175	164	7 %	1,49	1,41	6 %
L	25,25	51,25	22,5	227	234	3 %	186	166	12 %	0,82	0,82	0 %
M	26,25	66,25	7,5	237	238	0 %	98	131	25 %	0,19	0,46	59 %

On remarque que les valeurs prédites pour les Tg et la FOM correspondent bien aux valeurs mesurées. En revanche, les valeurs des ΔT sont assez éloignées. Ces écarts montrent à quel point la cristallisation est un phénomène complexe, difficile à prédire. On peut également souligner le fait que l'échantillon F n'a pas pu apporter de contribution aux cartographies puisqu'il n'est pas vitreux. La qualité des prédictions pour les échantillons proches de la zone de l'échantillon F s'en trouve amoindrie.

Après validation, les modèles ont été recalculés et affinés à partir des résultats des 13 échantillons et ont permis de cartographier chacune des propriétés en fonction de la composition vitreuse. Nous obtenons donc différentes cartes, représentant la Tg, le ΔT, ou l'indice non linéaire en fonction de la composition vitreuse. De plus, ces cartographies permettent de déterminer l'influence de chaque composé (GeS_2, Sb_2S_3 ou CsI) sur chaque propriété (Tg, ΔT, band gap, indice non linéaire…).

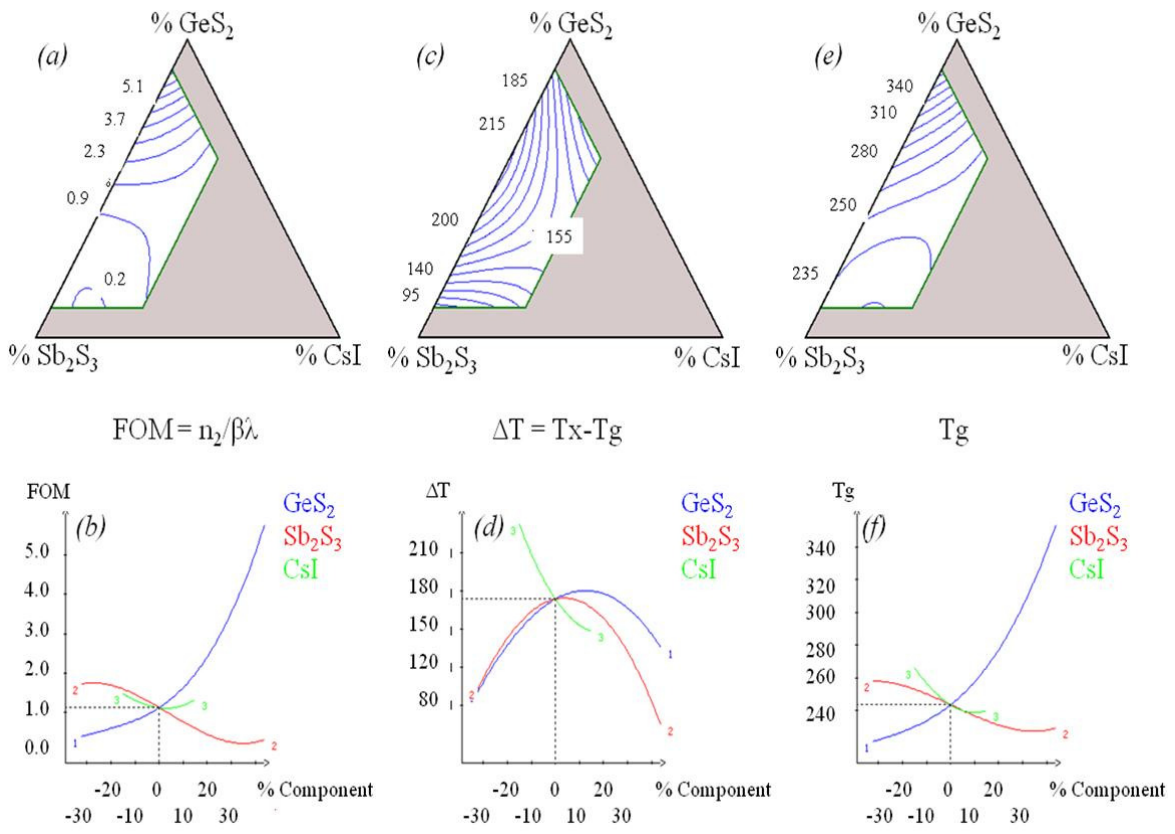


Figure IV.7 : (a) Cartographie de l'évolution de la FOM en fonction de la composition vitreuse. Chaque ligne bleue représente une courbe de niveau de valeur de FOM. (b) Influence de chaque élément sur la FOM. La ligne bleue correspond à la variation de GeS_2, en partant du point central 42,5(GeS_2)-42,5(Sb_2S_3)-15(CsI). La ligne rouge montre l'évolution de la FOM en fonction de la variation de Sb_2S_3 et la ligne verte en fonction de CsI, en partant du même point central. (c) Cartographie de l'évolution du ΔT en fonction de la composition vitreuse (d) Influence de chaque élément sur l'évolution de ΔT = Tx - Tg (bleue pour GeS_2, rouge pour Sb_2S_3, et verte pour CsI). (e) Cartographie de l'évolution de la Tg en fonction de la composition vitreuse. (f) Influence de chaque élément sur la Tg (bleue pour GeS_2, rouge pour Sb_2S_3, verte pour CsI).

Sur la *Figure IV.7 (a, c, e)*, chaque ligne représente la valeur modélisée de chaque propriété (ici, la FOM, le ΔT et la Tg), comme une carte topographique. La *Figure IV.7 (b, d, f)* illustre la variation de la FOM, du ΔT et de la Tg en fonction de GeS_2, Sb_2S_3 ou CsI. Le point de départ, utilisé comme référence artificielle, est la composition 42,5(GeS_2)-42,5(Sb_2S_3)-15(CsI). Sur la *Figure IV.7 (b)*, la FOM est très dépendante de GeS_2, et augmente quand le pourcentage de GeS_2 augmente dans la matrice vitreuse. CsI et Sb_2S_3 ont peu d'influence sur la FOM. Sur la *Figure IV.7 (d)*, on peut voir que c'est le CsI qui influe sur la ΔT, et la diminue. GeS_2 et Sb_2S_3 ont une influence variable sur le ΔT. Sur la *Figure IV.7 (f)*, on remarque que GeS_2 est le plus influent sur la valeur de la Tg.

De plus, d'après les cartographies de n_2 et du band gap, il apparait que ces deux propriétés sont liées (*Figure IV.8*).

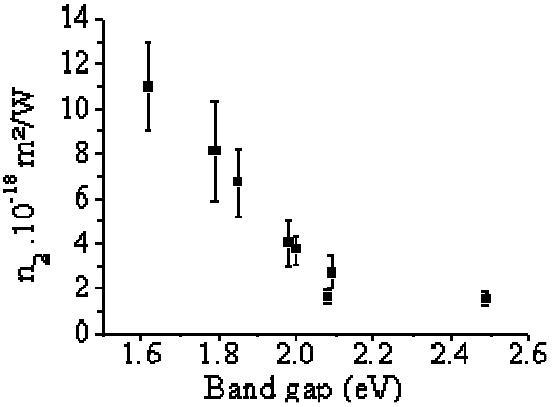


Figure IV.8 : Relation entre le band gap et l'indice non linéaire dans le système vitreux GeS_2-Sb_2S_3-CsI

Un faible band gap est équivalent à un fort n_2 et une forte absorption intrinsèque à cause des transitions électroniques. Un comportement similaire a déjà été observé par L. Petit [12] traitant du système vitreux $x(GeS_2)$-$(1-x)(Sb_2S_3)$. L'augmentation de la réfraction non linéaire a été attribuée aux paires libres d'électrons de l'antimoine. K. Tanaka [13, 14] a fait remarquer que le gap optique est un paramètre décisif dans la détermination des non linéarités dans les matériaux non cristallins, et que les coefficients non linéaires augmentent pour des matériaux qui ont de faibles gaps optiques Eg. Il conclut en utilisant une théorie développée par M. Sheik-Bahae [11, 15] pour les semi-conducteurs cristallins. En effet, il a été prouvé dans d'autres travaux [16] que pour les verres binaires et ternaires, les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre augmentent lorsque le gap diminue, et que l'indice de réfraction linéaire augmente.

La *Figure IV.9* présente les cartographies de l'indice linéaire et du band gap en fonction de la composition vitreuse. L'indice linéaire augmente avec la proportion de Sb_2S_3, tandis que le band gap diminue. Il faut noter que le band gap a tendance à augmenter avec la proportion de CsI.

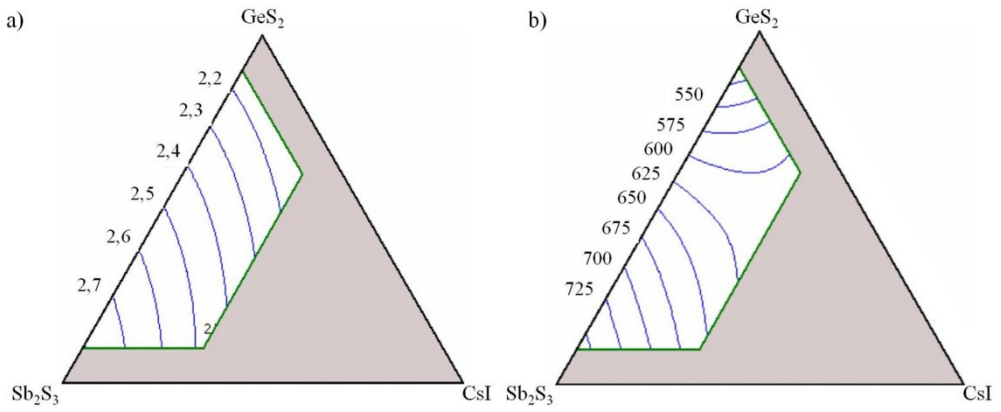


Figure IV.9 : a) Cartographie de l'évolution de l'indice linéaire à 1311 nm en fonction de la composition vitreuse. Chaque ligne bleue représente une courbe de niveau de valeur d'indice. b) Cartographie de l'évolution du band gap en fonction de la composition vitreuse. Chaque ligne bleue représente une courbe de niveau de valeur de band gap.

La *Figure IV.10* présente les cartographies de l'indice non linéaire et de l'absorption non linéaire en fonction de la composition vitreuse. L'indice non linéaire augmente avec la proportion de Sb_2S_3 dans le verre. L'absorption non linéaire a un comportement plus variable, mais a tendance à augmenter également avec la proportion de Sb_2S_3.

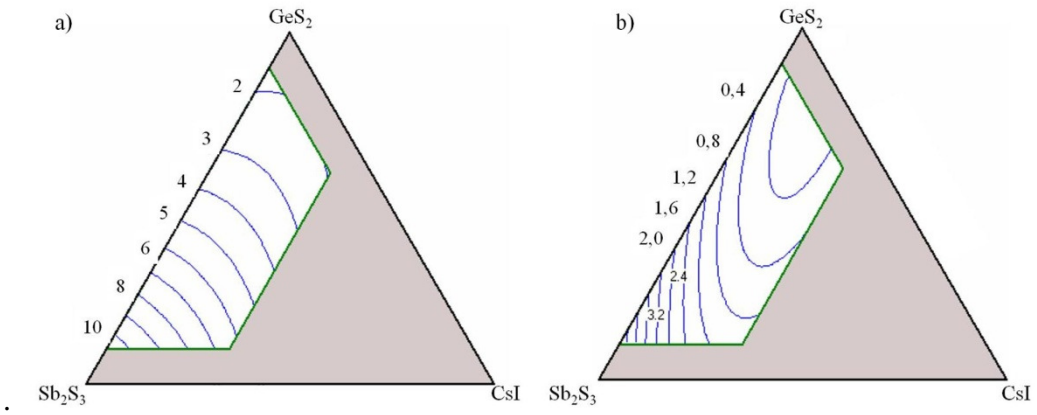


Figure IV.10 : a) Cartographie de l'évolution de l'indice non linéaire à 1064 nm, en $10^{-18}m^2.W^{-1}$, en fonction de la composition vitreuse. Chaque ligne bleue représente une courbe de niveau de valeur d'indice non linéaire. b) Cartographie de l'évolution de l'absorption non linéaire à 1064 nm, en cm/GW, en fonction de la composition vitreuse. Chaque ligne bleue représente une courbe de niveau de valeur de l'absorption non linéaire.

IV.4. Détermination de la composition optimale

L'objectif est de déterminer une composition vitreuse optimale répondant à différents critères concernant le ΔT, la Tg et la FOM, pour ensuite la fibrer. La détermination de la composition qui sera fibrée puis moulée pour donner une fibre microstructurée, est décrite dans ce paragraphe. En premier lieu, des critères de sélection sur plusieurs propriétés sont déterminés, puis chaque critère est appliqué à la cartographie correspondante, et enfin les cartographies sont compilées et une zone de compatibilité avec tous les critères se dégage. Enfin, la composition sélectionnée est synthétisée et fibrée.

IV.4.1 Critères de choix

Avec les modèles obtenus pour les différentes propriétés mesurées, il est possible de sélectionner la composition vitreuse qui a les propriétés les plus intéressantes pour notre objectif. En l'occurrence, la composition recherchée doit avoir de bonnes propriétés pour l'optique non linéaire, ainsi qu'une Tg inférieure à 270°C et un ΔT conséquent pour pouvoir fibrer le verre.

Les critères retenus pour la sélection de la composition sont :

- Une FOM supérieur à 2.0 à la longueur d'onde des mesures (1064 nm)
- Un ΔT supérieur à 150°C pour éviter la cristallisation pendant le fibrage
- Une Tg inférieure à 270°C pour faciliter la fabrication éventuelle de préformes microstructurées.

L'optimisation de chaque propriété considérée individuellement ne requiert pas les mêmes conditions. Néanmoins, il nous faut déterminer une composition optimale qui représente le meilleur compromis entre les différentes propriétés. Pour cela, nous avons utilisé une méthode d'optimisation multicritères, basée sur une fonction de désirabilité [17]. Cette approche nécessite de définir une marge d'acceptation pour chaque propriété, qui sera transformée en une fonction "désirabilité partielle", d_i, variant de 0 à 1 en fonction de la proximité de la valeur désirée pour la propriété modélisée. Ces désirabilités partielles calculées pour les différentes propriétés considérées sont regroupées en une fonction "désirabilité globale", D, qui représente la fonction "compromis" entre des propriétés acceptables. La zone de satisfaction est le domaine dans lequel la valeur de la désirabilité D est non nulle et le meilleur compromis est déterminé par le point qui maximise D. Cette fonction est cartographiée sur le domaine vitreux, en donnant la région d'acceptabilité. Cette zone est petite, et présente le meilleur compromis entre la FOM, la stabilité vis-à-vis de la dévitrification (ΔT) et la température de transition vitreuse. La cartographie multicritère est présentée *Figure IV.11*.

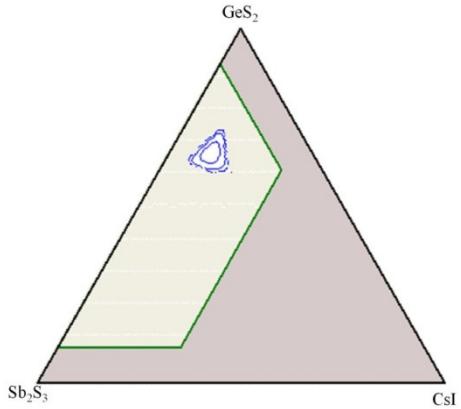


Figure IV.11 : Domaine vitreux présentant le meilleur compromis entre la FOM, le ΔT et la Tg.

La cartographie présentée *Figure IV.11* permet la sélection d'un domaine vitreux correspondant aux critères de choix. Dans cette zone, les trois critères sont respectés.

IV.4.2 Composition choisie

A partir de la *Figure IV.11*, nous avons sélectionné une composition qui remplit les conditions établies précédemment. Cette composition est 65(GeS_2)-25(Sb_2S_3)-10CsI. Afin d'envisager un fibrage, et un moulage de ce verre, un échantillon a été synthétisé. Ses propriétés thermiques et optiques sont dans le *Tableau IV.5* : la Tg est de 267 °C, le ΔT est supérieur à 233°C. La FOM est de l'ordre de 3,4 à 1,064 µm.

Tableau IV.5 : Valeurs désirées et obtenues sur la composition 65(GeS_2)-25(Sb_2S_3)-10CsI de la FOM, du ΔT et de la Tg.

Critère	Valeur désirée	Valeur obtenue	Accord désir-résultat
FOM	> 2,0	3,4	☑
ΔT	> 150 °C	> 233 °C	☑
Tg	< 270 °C	267 °C	☑

Ces propriétés sont tout à fait en accord avec les modèles réalisés, et correspondent tout à fait aux critères sélectionnés.

IV.4.3 Fibrage

Suite à la détermination de cette composition, une fibre monoindice a été tirée. La *Figure IV.12* représente l'atténuation de la fibre en 65(GeS_2)-25(Sb_2S_3)-10CsI.

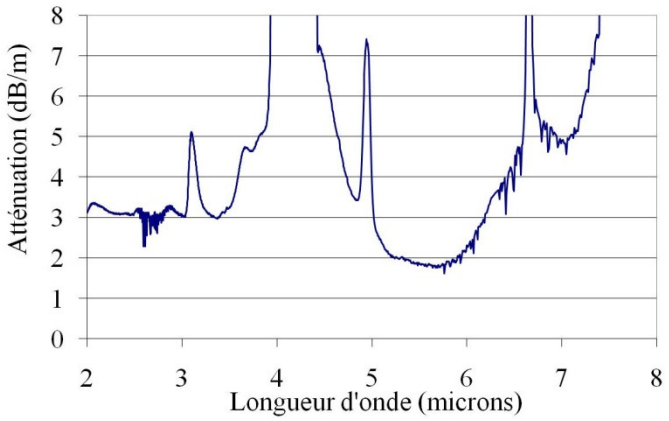


Figure IV.12 : Atténuation de la fibre de composition 65(GeS_2)-25(Sb_2S_3)-10CsI.

Il y a de nombreuses bandes d'absorption sur la courbe. Celles-ci sont notamment dues aux impuretés présentes dans le soufre, qui n'a pas été purifié. Le soufre contient souvent des traces de carbone, de silice et d'autres impuretés qui augmentent le fond continu. La bande d'absorption qui sature autour de 4 µm est due à la vibration des liaisons S-H.

D'autre part, le CsI est un composé hygroscopique qui apporte de l'eau dans la matrice. Lors de la fabrication de la fibre, l'objectif était de vérifier la faisabilité d'une telle fibre. Il n'y a pas eu de soin particulier apporté à la pureté du verre, et la transmission de la fibre ne révèle pas une haute qualité optique.

IV.5. Conclusion

L'objectif de ce projet est d'obtenir une fibre fortement non linéaire à partir du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI. A l'aide d'un plan d'expériences, nous avons cartographié différentes propriétés (n, n_2, β, Tg, ΔT, FOM) en fonction de la composition vitreuse, en fabriquant uniquement 9 échantillons, au lieu d'une cinquantaine. 4 échantillons ont permis ensuite d'affiner et de confirmer les modèles. En seulement 13 échantillons (dont 12 contributeurs, puisque l'échantillon F n'est pas vitreux), les propriétés optiques et thermiques du domaine vitreux entier ont été modélisées. Les cartographies montrent que les propriétés optiques et thermiques varient fortement dans un même domaine vitreux, et que certains composants influencent grandement certaines propriétés. En revanche, d'autre composants n'ont quasiment aucune influence sur des propriétés optiques ou thermique particulières. En effet, dans ce système vitreux, le GeS_2 a notamment tendance à augmenter la FOM et la Tg, alors qu'il diminue les indices linéaire et non linéaire. Le Sb_2S_3 a tendance à augmenter les indices, mais a peu d'influence sur la Tg et sur la FOM. Le CsI diminue le ΔT, mais semble avoir peu d'influence sur les autres propriétés mesurées. A l'aide de toutes les cartographies modélisées, nous avons pu chercher quelle composition vitreuse est la meilleure pour nos besoins.

Afin de sélectionner une composition qui soit la meilleure possible, il faut d'abord déterminer quels sont les critères de choix. Dans notre cas, il faut que le verre soit fortement non linéaire, avec une absorption non linéaire faible, ce qui donne un critère sur la FOM, et que les propriétés thermiques soient favorables au fibrage et à un éventuel moulage, c'est-à-dire un critère concernant le ΔT et un à propos de la Tg. Les valeurs des critères sont regroupées dans le *Tableau IV.6*.

Tableau IV.6 : Tableau regroupant les valeurs des critères choisis pour la sélection de la meilleure composition du système GeS_2-Sb_2S_3-CsI.

Critère	Valeur désirée
FOM	> 2,0
ΔT	> 150 °C
Tg	< 270 °C

A partir de ces critères, le meilleur compromis a été déterminé, c'est la composition 65(GeS_2)-25(Sb_2S_3)-10CsI. Le verre a été synthétisé et correspond aux critères : la Tg est de 267 °C, la FOM de 3,4 et le ΔT est supérieur à 233 °C. Un essai de fibrage a été réalisé et le verre a donné une fibre guidante. L'atténuation montre que le verre n'est pas de haute qualité optique. Afin d'améliorer la qualité optique du verre, des méthodes de purifications seront testées sur cette composition. L'objectif final de ce projet reste la fabrication d'une fibre microstructurée, par moulage, pour des applications en optique non linéaire.

IV.6. Bibliographie

1. B. A. Cumberland, J. C. Travers, S. V. Popov, and J. R. Taylor, "29 W High power CW supercontinuum source," Opt. Express **16**, 5954-5962 (2008).
2. J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, "Supercontinuum generation in photonic crystal fiber," Reviews of Modern Physics **78**, 1135-1150 (2006).
3. J. S. Sanghera, C. M. Florea, L. B. Shaw, P. Pureza, V. Q. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, and I. D. Aggarwal, "Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers," Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 462-467 (2008).
4. 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 As_2Se_3 chalcogenide fibers," J. Opt. Soc. Am. B **21**, 1146-1155 (2004).
5. F. Désévédavy, G. Renversez, L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor, and J.-L. Adam, "Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared," Appl. Opt. **47**, 6014-6021 (2008).
6. R. A. Fisher, and J. H. Bennett, *Statistical methods, inference and experimental design : a re-issue of Statistical methods for Research workers, The design of experiments, and Statistical methods and scientific inference* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
7. R. A. Fisher, *Statistical methods for research workers* (Oliver and Boyd, Edinburgh; London, 1925).
8. V. Seznec, "Verres et vitrocéramiques de chalcohalogénures dopés terres rares
Mise en forme par extrusion du verre GASIR," (Rennes 1, Rennes, 2006), p. 192.
9. D. H. Doehlert, "Uniform Shell Designs," Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics) **19**, 231-239 (1970).
10. M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption," Physical Review Letters **65**, 96 (1990).
11. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," Quantum Electronics, IEEE Journal of **26**, 760-769 (1990).
12. L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, A. Humeau, S. Cherukulappurath, and G. Boudebs, "Nonlinear optical properties of glasses in the system Ge/Ga-Sb-S/Se," Opt. Lett. **31**, 1495-1497 (2006).
13. K. Tanaka, "Nonlinear optics in glasses: How can we analyze?," Journal of Physics and Chemistry of Solids **68**, 896-900 (2007).
14. J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, and B. G. Aitken, "Passive Components - Highly Nonlinear Ge-As-Se and Ge-As-S-Se Glasses for All-Optical Switching," IEEE photonics technology letters : a publication of the IEEE Laser and Electro-optics Society. **14**, 822 (2002).
15. M. Sheik-Bahae, and E. W. Van Stryland, *Semiconductors and Semimetals* (E. Garmire, A. Kost, San Diego, 1999).
16. A. Zakery, and S. R. Elliott, *Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications* (Springer, Berlin; New York, 2007).
17. G. Derringer, and R. Suich, "Simultaneous Optimization of Several Response Variables," Journal of Quality Technology **12**, 214-219 (1980).

Chapitre V :

Effets non linéaires observés

Table des matières

V.1. Introduction 128
V.2. Automodulation de phase (SPM) 129
V.2.1. Fonctionnement et applications 129
V.2.2. SPM dans les fibres microstructurées en chalcogénures 131
V.3. Effet Raman 134
V.3.1. Fonctionnement et applications 134
V.3.2. Effet Raman dans les fibres microstructurées en chalcogénures ... 135
V.4. Conclusion 139
V.5. Bibliographie 140

V.1. Introduction

L'importance des effets non linéaires dépend de plusieurs facteurs. L'indice non linéaire du milieu, la longueur d'interaction de la lumière avec le milieu guidant, la puissance lumineuse injectée et les pertes optiques aux longueurs d'onde utilisées. Dans les fibres microstructurées en verres de chalcogénures, l'indice non linéaire est jusqu'à 1000 supérieur à celui de la silice, ce qui signifie que pour obtenir le même effet non linéaire, à même puissance lumineuse et à pertes égales, une longueur 1000 fois moins importante est suffisante. Les longueurs utilisées pour les mesures d'effets non linéaires sont de l'ordre du mètre. Elles sont suffisantes pour voir apparaître de l'automodulation de phase et des sauts Raman. La puissance lumineuse injectée dans les fibres de chalcogénures doit rester assez faible, car elles ont tendance à subir des dommages diélectriques. Les pertes optiques des fibres microstructurées en verres de chalcogénures réalisées par moulage sont les plus basses observées jusqu'alors dans la littérature.

Parmi les effets non linéaires observables dans une fibre à dispersion normale, on peut citer notamment l'automodulation de phase et l'effet Raman. L'automodulation de phase peut être utilisée dans le cadre de la régénération de signal télécom, pour remplacer les régénérateurs électroniques en service, afin d'avoir des régénérateurs tout optique et diminuer les temps de régénération. L'effet Raman peut être utilisé pour de la conversion de longueur d'onde, pour fabriquer des lasers et amplificateurs, et avoir donc de nouvelles sources dans l'infrarouge.

Les fibres microstructurées en verres de chalcogénures fabriquées par moulage ont permis d'observer des effets non linéaires. En effet, au laboratoire FOTON de l'ENSSAT à Lannion, des sources infrarouges de forte puissance à 1,55 µm en régime ps ont permis d'observer de l'automodulation de phase dans plusieurs fibres microstructurées à petit cœur. Des essais d'injection avec une source pulsée à 2 µm en régime ns à l'ONERA à Palaiseau ont permis d'observer des sauts Raman dans plusieurs fibres, à petits et gros cœurs. Il a également été possible de mesurer le gain Raman dans les fibres de chalcogénures.

V.2. Automodulation de phase (SPM)

L'automodulation de phase est un effet non linéaire induit par effet Kerr, qui modifie localement l'indice du milieu vu par l'onde électromagnétique. Le résultat de la SPM est une modification du spectre de l'impulsion lumineuse en fréquence. La forme de l'impulsion n'est pas modifiée, mais de nouvelles fréquences apparaissent dans le spectre du signal.

V.2.1. Fonctionnement et applications

Les essais concernant la SPM dans les fibres microstructurées ont été réalisés au laboratoire FOTON à Lannion, à la longueur d'onde de 1,55 µm, en vue d'utilisation dans des applications pratiques, pour la régénération de signal télécom.

La SPM apparait à partir d'une certaine longueur de fibre et d'une certaine puissance lumineuse. Ces valeurs peuvent être calculées à l'aide de l'intensité des impulsions, ainsi que de l'aire effective et de l'indice non linéaire de la fibre.

L'intensité I_0 des impulsions est calculée par l'*Équation V.1*.

$$I_0 = \frac{P_0}{A_{eff}} \qquad \textit{Équation V.1}$$

Avec P_0 la puissance crête des impulsions et A_{eff} l'aire effective du mode (généralement fondamental) de la fibre.

Afin de déterminer la distance à partir de laquelle les effets non linéaires sont non négligeables, il est nécessaire de déterminer le coefficient non linéaire γ, selon l'*Équation V.2*.

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda_0 A_{eff}} \qquad \textit{Équation V.2}$$

Avec n_2 l'indice non linéaire du verre, λ_0 la longueur d'onde utilisée. γ est exprimé en $W^{-1}m^{-1}$

La longueur non linéaire L_{NL} est alors déterminée par l'*Équation V.3.[1]*

$$L_{NL} = \frac{1}{\gamma P_0} \qquad \textit{Équation V.3}$$

La longueur nécessaire pour observer des effets non linéaires dans les fibres est donc inversement proportionnelle à la puissance de la source, à l'indice non linéaire, et proportionnelle à la longueur d'onde, et à l'aire effective. Donc plus l'aire effective est petite et l'indice non linéaire important, plus cette distance est courte. C'est pour jouer sur ces deux facteurs que les géométries des fibres peuvent être ajustées.

Dans une fibre non linéaire, on distingue trois cas de propagation en se basant sur les rapports entre la longueur non linéaire et la longueur de dispersion :

Si $L_{NL} << L_D$, la transmission est très non linéaire. Les effets non linéaires sont dominants.

Si L_{NL} >> L_D, la transmission est linéaire. L'effet de dispersion est dominant, et on peut négliger les effets non linéaires.

Si L_{NL} et L_D sont du même ordre de grandeur, les effets non linéaires et les effets de dispersion sont comparables.

La SPM introduit une dépendance de la phase à l'intensité du signal durant sa propagation dans une fibre. Le déphasage du signal à une distance z s'écrit [1]:

$$\phi_{NL}(z,T) = |U(0,T)|^2 \frac{L_{eff}}{L_{NL}} \qquad \textit{Équation V.4}$$

Dans lequel U est l'amplitude du champ électrique et la longueur effective L_{eff} est définie par :

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \qquad \textit{Équation V.5}$$

Avec α le coefficient des pertes à la longueur d'onde utilisée et L la longueur de la fibre. La longueur effective correspond à la longueur de fibre équivalente à une fibre sans perte.

La phase non linéaire conduit en général à un élargissement spectral. En effet, en supposant que α est négligeable, la variation de fréquence instantanée par rapport à la fréquence centrale s'écrit :

$$\delta\omega = -\frac{\partial \phi_{NL}}{\partial T} = -\frac{L_{eff}}{L_{NL}} \frac{\partial |U(z,T)|^2}{\partial T} \qquad \textit{Équation V.6}$$

De nouvelles fréquences sont donc créées dans le spectre du signal et, plus l'intensité est importante, plus les fréquences créées sont éloignées de la fréquence centrale.

Une des applications envisagées de l'automodulation de phase est le régénérateur de Mamyshev. Cette méthode de régénération a été proposée par V.P. Mamyshev [2]. Le principe de ce régénérateur est schématisé *Figure V.1*. Il est composé d'une fibre non linéaire et d'un filtre optique.

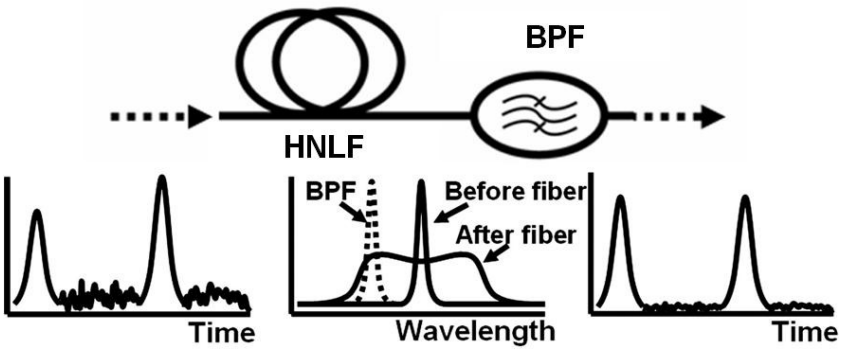


Figure V.1 : Schéma de principe du régénérateur Mamyshev. HNLF est une fibre très non linéaire et BPF est un filtre optique.

L'effet Kerr, exacerbé dans la fibre non linéaire, génère par automodulation de phase, des fréquences en dehors du spectre initial. Plus l'intensité optique est importante, plus les fréquences sont décalées. Seules les intensités atteignant un niveau suffisant sont transmises par le filtre, centré à une fréquence différente de celle du signal initial. Grâce à ce dispositif, le contraste entre les « 0 » et les « 1 » est considérablement amélioré. Cependant, on note que ce dispositif provoque une conversion en longueur d'onde du signal. Bien que la conversion en longueur d'onde puisse s'avérer être un avantage dans certains cas (pour associer une fonction de routage optique à la fonction de régénération par exemple), elle peut s'avérer gênante si le dispositif recherché ne considère que la régénération de signal. Pour éviter ce décalage en fréquence, Mamyshev propose de mettre en cascade deux régénérateurs identiques mais de décalages en fréquences opposés, ce qui permet de revenir à la longueur d'onde initiale. Les avantages principaux de cette méthode de régénération sont sa rapidité et sa simplicité. On peut ajouter que le composant est passif, donc peu coûteux. Le temps de réponse de l'effet Kerr étant de quelques femtosecondes, il n'est pas pénalisant pour le transport de données à haut débit.

V.2.2. SPM dans les fibres microstructurées en chalcogénures

D'après plusieurs travaux, l'automodulation de phase a déjà été observée dans les verres de chalcogénures [3, 4], et également dans des fibres en verres de chalcogénures [5, 6]. Les observations de SPM ont eu lieu sur plusieurs mètres de fibres. Afin d'accroître le coefficient non linéaire dans les fibres en verres de chalcogénures, et donc de diminuer la longueur du dispositif, des « tapers » ont également été testés [7].

Les fibres microstructurées en verres de chalcogénures ont donc un potentiel pour être utilisées afin de générer de l'automodulation de phase sur des distances courtes, inférieures au mètre. En fonction de la géométrie de la fibre, il est possible d'atteindre des coefficients non linéaires très élevés, de l'ordre de 30 000 $W^{-1}km^{-1}$. Ces forts coefficients non linéaires permettent d'observer de la SPM sur des courtes longueurs de fibres.

Les fibres en verres de chalcogénures permettent d'envisager la réalisation d'une porte optique. Le principe de la porte optique est schématisé sur la *Figure V.2*. Le signal est régénéré par la porte optique, dont la fonction idéale est carrée, c'est-à-dire que le seuil de puissance à partir duquel le signal est récupéré est précis, mais dans la fonction réelle, le seuil est moins bien défini.

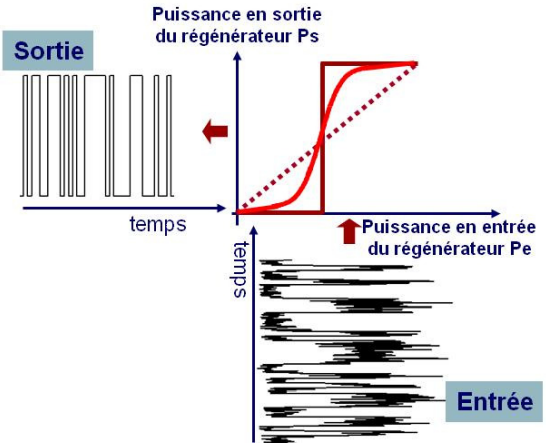


Figure V.2 : Schéma de principe d'une porte optique : le signal d'entrée est bruité, il est régénéré et n'est plus bruité en sortie. La porte non linéaire idéale est carrée, mais la porte non linéaire réelle est une courbe en « S ».

Afin de fabriquer des fibres qui permettent d'obtenir cette fonction de porte optique, il est nécessaire de connaître les coefficients non linéaires et les dispersions requises, à des puissances d'utilisation utilisées à grande échelle.

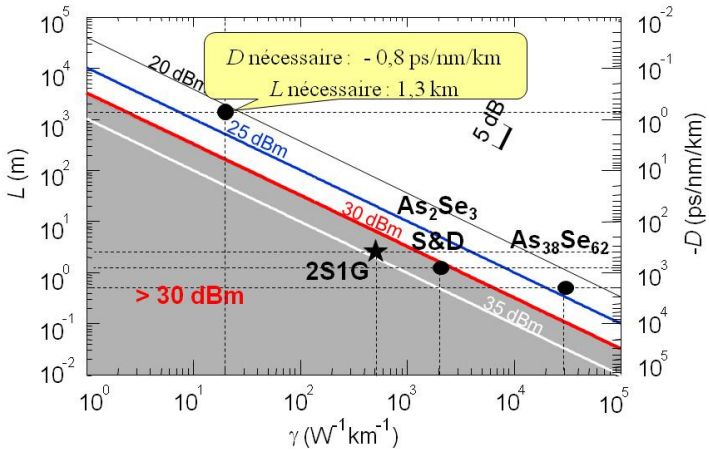


Figure V.3 : Abaque de conception du régénérateur de Mamyshev [8]. 4 points sont marqués : la longueur nécessaire pour une fibre silice : 1,3 km. Les points 2S1G et As_2Se_3 S&D correspondent aux mesures effectuées dans [8]. Le point $As_{38}Se_{62}$ correspond à une fibre réalisée par moulage testée au laboratoire FOTON.

La *Figure V.3* présente les puissances nécessaires à la fabrication d'un régénérateur Mamyshev en fonction de la dispersion, de la longueur de fibre et du coefficient non linéaire. Un régénérateur de Mamyshev avec une fibre de silice de dispersion -0,8 ps/nm/km doit avoir une longueur de 1,3 km. Pour les fibres 2S1G et As_2Se_3 fabriquées par Stack and Draw, la puissance nécessaire est trop importante pour pouvoir fabriquer un régénérateur de Mamyshev. Une fibre à petit cœur fabriquée par moulage, le point $As_{38}Se_{62}$ sur la *Figure V.3*, permet d'atteindre des puissances assez faibles pour la fabrication d'un régénérateur de Mamyshev. Ses caractéristiques sont une dispersion de l'ordre de -1800 ps/nm/km, et son coefficient non linéaire a été calculé autour de 30 000 $W^{-1}km^{-1}$. La longueur nécessaire est donc inférieure au mètre.

Plusieurs mesures d'automodulation de phase ont été réalisées sur des fibres microstructurées en verres de chalcogénures au laboratoire FOTON de l'ENSSAT à Lannion. Le montage utilisé est présenté sur la *Figure V.4*.

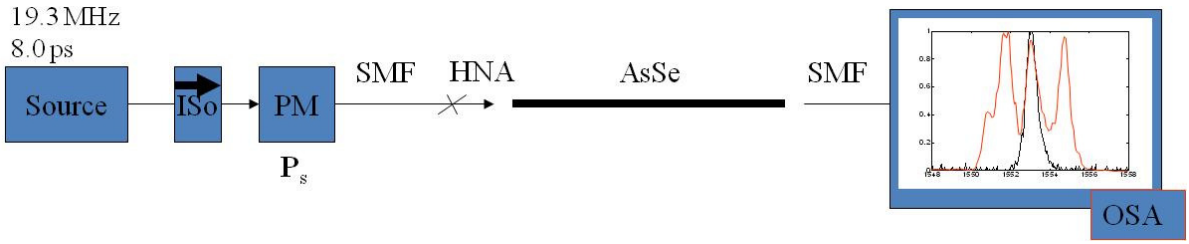


Figure V.4 : Schéma du montage utilisé pour la mesure de SPM sur les fibres microstructurées en chalcogénures. Il est composé d'un laser à 1,55µm, d'un isolateur (ISo), d'un polariseur (PM), d'une fibre monomode (SMF) soudée à une fibre à grande ouverture numérique (HNA) pour injecter dans la fibre microstructurée (AsSe). Le signal est récupéré par une fibre monomode (SMF) et détecté par un analyseur de spectre (OSA).

Des mesures de SPM ont été réalisées sur différentes fibres microstructurées. Seuls les meilleurs résultats sont présentés dans cette thèse.

Parmi ces résultats, on observe de la SPM sur 50 cm d'une fibre à petit cœur (*Figure V.5*), fibrée en 2 étapes par la méthode consistant à fabriquer une baguette puis à la refibrer dans un tube. Les caractéristiques de la fibre sont mesurées à Lannion. L'aire effective à 1,55 µm est de 1,8 µm², les pertes de guidage d'environ 10 dB/m. Ces fortes pertes sont dues à un fibrage en deux étapes. La dispersion, déduite de la géométrie par simulation, est de -760 ps/nm/km et le coefficient non linéaire est de 29300 $W^{-1}km^{-1}$. Les caractéristiques du signal à l'injection sont les suivantes : des impulsions de 6 ps à un taux de répétition de 19,6 MHz. Le laser émet un signal qui est atténué par les différentes soudures et les pertes de couplage à l'entrée de la fibre de chalcogénures. La puissance crête injectée est donc de 3,8 W.

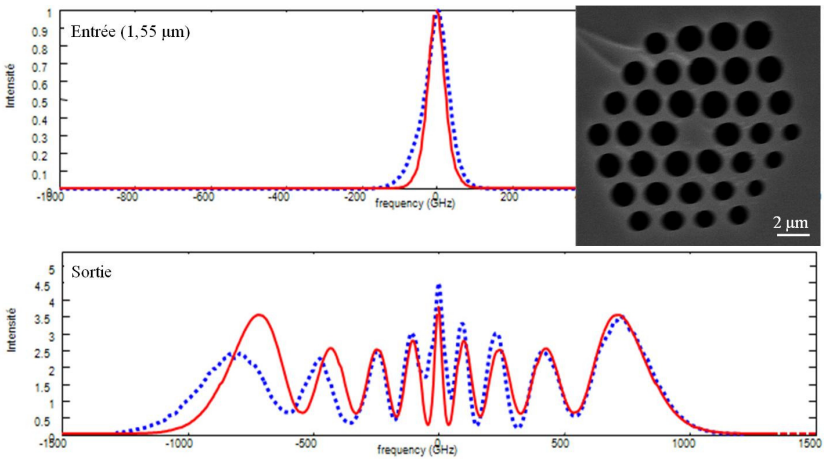


Figure V.5 : Spectres d'entrée et de sortie de 50 cm de fibre AsSe petit cœur (photo MEB du cœur en médaillon). L'intensité est normalisée et la variation de fréquence est en MHz.

L'automodulation de phase s'étend sur plus de 1500 GHz.

Dans des fibres à cœur suspendu, le coefficient non linéaire atteint 31 300 $W^{-1}km^{-1}$. D'après la bibliographie, c'est le coefficient non linéaire le plus élevé atteint dans une fibre à l'heure actuelle. Cependant, cette fibre n'a pas pu être testée avec la même puissance laser en injection. Pour 63 cm de fibre, des pertes de l'ordre de 4,5 dB/m à 1,55 µm, et une dispersion de -1800 ps/nm/km, le même laser a été utilisé, mais la puissance d'injection s'est limitée à 1,5 W. Le signal en sortie de fibre est montré sur la *Figure V.6*.

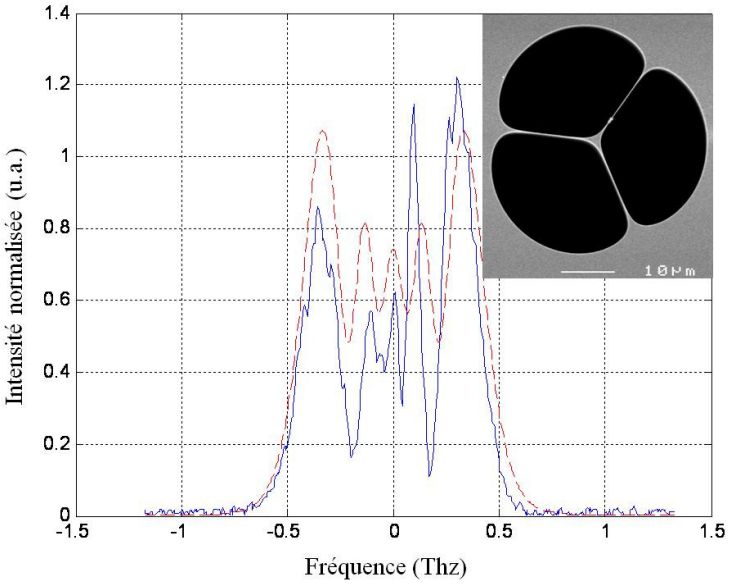


Figure V.6 : Spectre de sortie de fibre chalcogénure dont la photo MEB est en médaillon.

Ces essais sur les fibres microstructurées en verres de chalcogénures sont très encourageants, et les travaux à venir doivent porter sur des tests de tenue au flux, de façon à augmenter le débit d'information passant par la porte optique, et d'atteindre les débits utilisés dans le transfert d'informations.

V.3. Effet Raman

L'effet Raman est un effet non linéaire qui provoque un décalage en fréquence du signal injecté. Il est lié à une interaction de la lumière avec une vibration de réseau vitreux. Le décalage en fréquence dépend alors du matériau. En sortie de fibre, il y a un ou plusieurs sauts Raman, qui peuvent ensuite être filtrés pour fabriquer des lasers Raman.

V.3.1. Fonctionnement et applications

La diffusion Raman stimulée est un processus à trois ondes couplées dans lequel l'onde de pompe génère une onde décalée en fréquence et une onde d'excitation vibrationnelle dans le milieu. Ce phénomène apparait lorsque la puissance optique dépasse un certain seuil P_{SR}. Le décalage en fréquence $\Delta\nu_{SR}$ par diffusion Raman peut également être appelé ondes Stokes et anti Stokes. Les ondes Stokes sont des ondes de plus faible énergie que l'onde de pompe, et les ondes anti Stokes sont des ondes de plus forte énergie (*Figure V.7*).

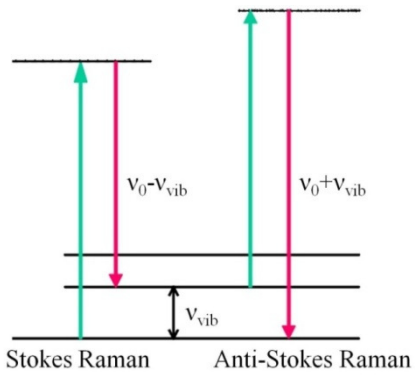


Figure V.7 : Schéma des transitions de la diffusion Raman. Destruction d'un photon de fréquence ν_0 et création d'un photon à la fréquence $\nu_0 \pm \nu_{vib}$.

L'application de ce phénomène à la spectroscopie Raman vient du fait que le décalage en fréquence est caractéristique de chaque milieu. L'effet Raman permet en outre d'envisager des applications telles que des lasers Raman et amplificateurs Raman.

V.3.2. Effet Raman dans les fibres microstructurées en chalcogénures

Plusieurs articles abordent la génération de saut Raman dans les verres de chalcogénures [9-11], et en particulier dans des fibres d'As_2Se_3 [11-13]. Plusieurs sauts Raman ont été observés dans 12 m et 20 m de fibres, avec une forte puissance crête (325 W) et une source nanoseconde [14]. Des modélisations montrent qu'il est envisageable de fabriquer un laser Raman à partir d'As_2Se_3 [15].

Les mesures d'observations de sauts Raman à l'ONERA à Palaiseau ont été effectuées sur plusieurs fibres microstructurées en verres de chalcogénures fabriquées par moulage. Le montage utilisé pour les mesures sur toutes les fibres est schématisé *Figure V.8*. Il est composé d'une source laser à 1,995 µm en régime nanoseconde, à des taux de répétition de l'ordre de 10 kHz. La source est reliée à un isolateur (Iso) puis à une fibre monomode (SMF) qui est soudée à une fibre à ultra haute ouverture numérique (uHNA) pour injecter dans les fibres microstructurées en AsSe. Le signal en sortie de fibre est récupéré par une fibre multimode et analysé par un analyseur de spectre (OSA) InGaAs de 1200 nm à 2400 nm.

Figure V.8 : Schéma du montage utilisé pour la détection de l'effet Raman dans les fibres microstructurées en verres de chalcogénures.

Trois tronçons de fibres testés sur ce banc ont permis d'observer des sauts Raman. Les premiers essais ont eu lieu sur le tronçon A, issu d'une fibre multimode large cœur à faibles pertes (voir *Figure V.9*), et l'injection n'a pas nécessité de fibre uHNA.

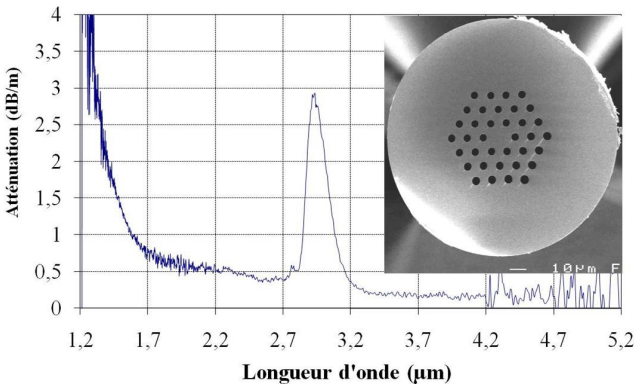


Figure V.9 : Photo et pertes optiques de la fibre multimode à gros cœur utilisée dans le cadre de détection de sauts Raman.

Cette fibre a permis de détecter un saut Raman centré sur 2100 nm (voir *Figure V.10*), après 1 m de fibre de diamètre de cœur 20 µm et un signal à 1,995 µm ayant des impulsions de 23 ns et un taux de répétition de 10kHz.

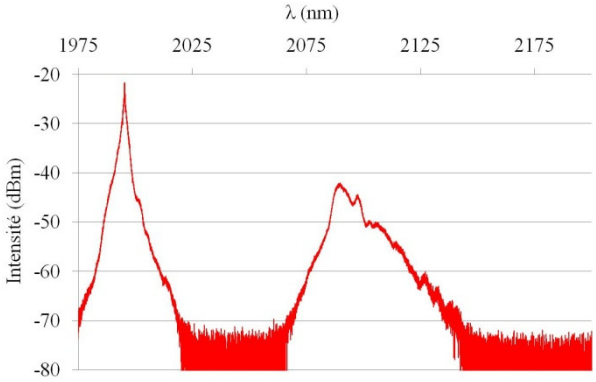


Figure V.10 : Spectre détecté en sortie de tronçon A.

Un autre tronçon, appelé tronçon B, issu de la même fibre a été testé selon la même procédure. La différence est que ce tronçon contient un « taper », schématisé sur la *Figure V.11*.

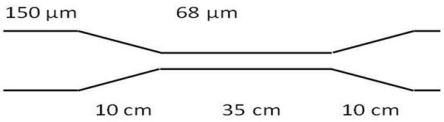


Figure V.11 : Schéma du tronçon B.

Les pertes liées au « taper » sont estimées à 3 dB, suite aux mesures des puissances en sorties de fibre et de fibre effilée. Avec le tronçon B, le second saut Raman est présent, bien que faible, centré vers 2200 nm (*Figure V.12*).

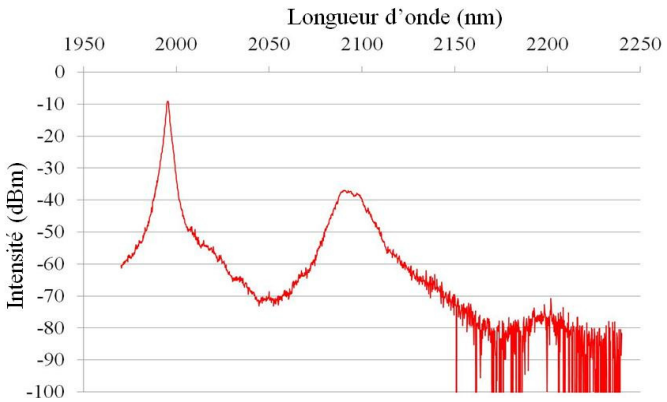


Figure V.12 : Spectre détecté en sortie du tronçon B.

Afin d'augmenter les effets non linéaires dans le montage, une autre fibre non linéaire de 3,6 m, d'aire effective largement inférieure, avec un cœur de diamètre de l'ordre de 3 µm a été testé. Les pertes de cette fibre n'ont pas pu être mesurées au-delà de 1,55 µm où elles sont de 0,8 dB/m. Après injection à l'aide d'une uHNA afin de pouvoir coupler correctement dans le petit cœur, le spectre détecté à l'aide de l'OSA est montré sur la *Figure V.13*.

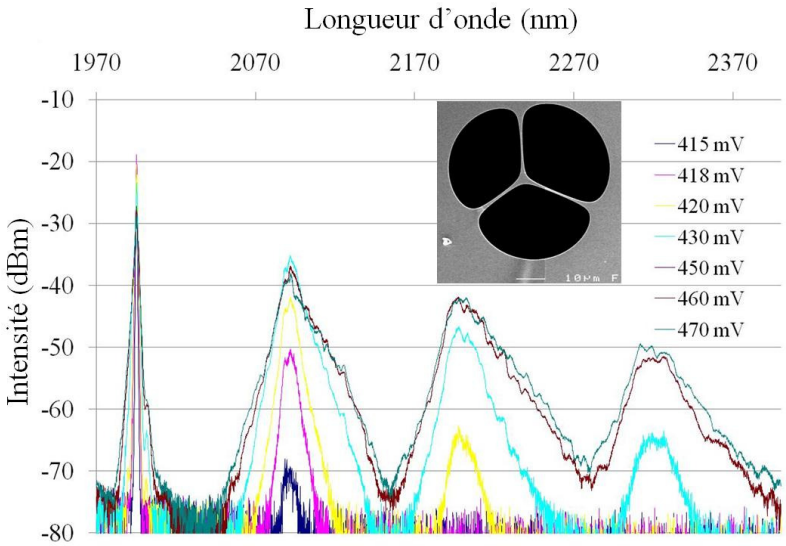
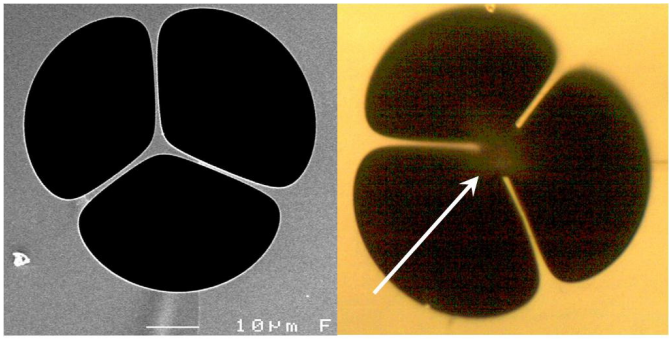


Figure V.13 : Spectres en sortie de fibre à petit cœur récoltés en fonction de la tension appliquée au laser. La photo MEB de la fibre est montrée en médaillon.

Trois sauts Raman sont observés à la sortie de la fibre, centrés vers 2092, 2196 et 2322 nm. En fonction de la tension appliquée au laser, l'intensité de chaque saut varie. L'apparition progressive de chaque saut Raman en fonction de la puissance lumineuse injectée dans la fibre s'explique par le fait que la puissance doit dépasser un certain seuil pour que le saut ait lieu. Etant donné que le troisième saut Raman semble saturer entre 450 et 460 mV, il est possible qu'un quatrième saut Raman ait lieu au-delà de 2400 nm. Des mesures à l'aide d'un monochromateur associé à un détecteur HgCdTe, dont la détection est plus étendue dans l'infrarouge, sont à venir.

Si on augmente la puissance en entrée, la fibre subit un claquage diélectrique sur la face d'entrée, qui provoque la fusion du cœur. En effet, on voit après observation de la face clivée claquée que le cœur n'est plus présent (*Figure V.14*).



Avant Après

Figure V.14 : Photos MEB de la fibre avant claquage et au microscope optique de la clive claquée.

Afin d'augmenter encore les effets non linéaire, des mesures ont été tentées sur la même fibre, mais effilée. Malgré les faibles pertes optiques de la fibre, il n'y a pas eu de signal détecté en sortie de « taper ». Les pertes liées à la géométrie du « taper » peuvent être trop élevées. Des modélisations concernant la pente du « taper » sont nécessaires afin d'affiner les paramètres de l'effilement.

L'effet Raman a été observé dans plusieurs tronçons différents de fibres microstructurées en verres de chalcogénures. Le nombre de sauts Raman dépend de la puissance lumineuse au sein de la fibre, mais aussi fortement du coefficient non linéaire, qui lui-même dépend de l'aire effective de la fibre. Un saut Raman a été observé dans la fibre à gros cœur, et l'importance du « taper » est démontrée par la détection d'un deuxième saut Raman dans cette même fibre. En diminuant l'aire effective de la fibre par le biais d'un « taper », les non linéarités sont fortement augmentées. Sur un tronçon de fibre à petit cœur, les sauts Raman détectés sont plus nombreux. Les essais concernant un « taper » d'une fibre à petit cœur n'ont pas permis d'obtenir des résultats. En effet, la géométrie d'un « taper » induit forcément des pertes, qui sont dans ce cas trop importantes pour propager le signal. Des modélisations concernant la propagation du signal dans un « taper » sont nécessaires pour déterminer la géométrie et la pente qui permettront de diminuer les pertes liées à la forme du « taper ». En effet, le « taper » semble être une voie prometteuse quant à la fabrication d'un composant optique en verre de chalcogénures dont la ZDW puisse être atteinte, afin de générer un supercontinuum. On peut également imaginer que la ZDW puisse être atteinte par le biais de sauts Raman, provoquant ainsi la génération de supercontinuum.

V.4. Conclusion

Les fibres microstructurées en verres de chalcogénures avaient déjà fait l'objet de recherches concernant les fonctions pour l'optique non linéaire. Les fibres fabriquées lors de cette thèse, dont les pertes optiques sont faibles, permettent de générer des effets non linéaires sur des distances plus courtes. Les premiers résultats observés sont de l'automodulation de phase, sur des fibres testées au laboratoire FOTON de l'ENSSAT à Lannion, et de l'effet Raman dans les fibres testées à l'ONERA à Palaiseau.

A l'ENSSAT, des élargissements de spectres ont été observés sur plusieurs fibres. Ces premiers résultats d'automodulation de phase sont prometteurs pour la fabrication de régénérateurs Mamyshev. Etant donné la puissance relativement faible utilisée à l'ENSSAT pour les premières mesures, ces résultats sont prometteurs et permettent d'envisager des résultats encore meilleurs avec une source plus puissante à 1,55 µm, c'est-à-dire des élargissements spectraux plus importants et donc des applications pour la régénération de signal.

A propos de la détection de l'effet Raman dans les fibres microstructurées en verres de chalcogénures, plusieurs sauts Raman ont été observés et l'importance d'une petite aire effective dans ces fibres a été une nouvelle fois démontrée. Au moins trois sauts Raman ont lieu dans une fibre à petit cœur, alors qu'un seul saut est observé dans une fibre à gros cœur. Afin d'exacerber les non linéarités dans les fibres, il est donc indispensable de s'orienter vers des fibres à petits cœurs. Les résultats obtenus à Palaiseau permettent de penser qu'ils peuvent être encore meilleurs en modifiant le régime de la source. En effet, c'est un régime nanoseconde à 2 µm qui a été utilisé à l'ONERA, et une source picoseconde, qui est en cours de fabrication, devrait intensifier l'ampleur des effets non linéaires puisque la puissance crête sera plus élevée pour une puissance moyenne identique.

Concernant l'amélioration des tronçons de fibres à tester, des avancées sur la géométrie des « tapers » semblent être une bonne voie pour arriver à atteindre une ZDW qui permette la génération de supercontinuum. Les autres solutions envisagées sont la fabrication de fibres à cœurs de taille sub-micrométrique, mais les pertes de couplage dans ces fibres sont beaucoup plus élevées. Il est également possible que la génération de sauts Raman permette d'atteindre la ZDW, si le nombre de sauts est suffisamment important et que le décalage vers les grandes longueurs d'onde est important.

V.5. Bibliographie

1. G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics* (Academic Press, San Diego, 2001).
2. P. V. Mamyshev, "All-Optical Data Regeneration Based on Self-Phase Modulation Effect," in *ECOC*(Madrid, Spain, 1998).
3. S. Spälter, H. Y. Hwang, J. Zimmermann, G. Lenz, T. Katsufuji, S. W. Cheong, and R. E. Slusher, "Strong self-phase modulation in planar chalcogenide glass waveguides," Opt. Lett. **27**, 363-365 (2002).
4. S. J. Madden, D. Y. Choi, D. A. Bulla, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. G. Ta'eed, M. D. Pelusi, and B. J. Eggleton, "Long, low loss etched As_2S_3 chalcogenide waveguides for all-optical signal regeneration," Opt. Express **15**, 14414-14421 (2007).
5. L. Fu, M. Rochette, V. Ta'eed, D. Moss, and B. Eggleton, "Investigation of self-phase modulation based optical regeneration in single mode As_2Se_3 chalcogenide glass fiber," Opt. Express **13**, 7637-7644 (2005).
6. M. R. E. Lamont, L. Fu, M. Rochette, D. J. Moss, and B. J. Eggleton, "2R optical regenerator in As_2Se_3 chalcogenide fiber characterized by a frequency-resolved optical gating analysis," Appl. Opt. **45**, 7904-7907 (2006).
7. E. C. Mägi, L. B. Fu, H. C. Nguyen, M. R. Lamont, D. I. Yeom, and B. J. Eggleton, "Enhanced Kerr nonlinearity in sub-wavelength diameter As_2Se_3 chalcogenide fiber tapers," Opt. Express **15**, 10324-10329 (2007).
8. T. N. NGuyen, "Etude de composants optiques à base de fibres optiques non linéaires," (Rennes 1, Lannion, 2008).
9. C. Xiong, E. Magi, F. Luan, A. Tuniz, S. Dekker, J. S. Sanghera, L. B. Shaw, I. D. Aggarwal, and B. J. Eggleton, "Characterization of picosecond pulse nonlinear propagation in chalcogenide As_2S_3 fiber," Appl. Opt. **48**, 5467-5474 (2009).
10. C. Fortier, J. Fatome, S. Pitois, F. Smektala, G. Millot, J. Troles, F. Desevedavy, P. Houizot, L. Brilland, and N. Traynor, "Experimental investigation of Brillouin and Raman scattering in a 2SG sulfide glass microstructured chalcogenide fiber," Opt. Express **16**, 9398-9404 (2008).
11. N. Ducros, G. Humbert, and S. Fevrier, "Emission multilongueurs d'onde par cascade Raman dans une fibre optique de chalcogénure," in *JNOG*(Lannion, 2008).
12. P. A. Thielen, L. B. Shaw, P. C. Pureza, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Small-core As-Se fiber for Raman amplification," Opt. Lett. **28**, 1406-1408 (2003).
13. A. Tuniz, G. Brawley, D. J. Moss, and B. J. Eggleton, "Two-photon absorption effects on Raman gain in single mode As_2Se_3 chalcogenide glass fiber," Opt. Express **16**, 18524-18534 (2008).
14. O. P. Kulkarni, C. Xia, D. J. Lee, M. Kumar, A. Kuditcher, M. N. Islam, F. L. Terry, M. J. Freeman, B. G. Aitken, S. C. Currie, J. E. McCarthy, M. L. Powley, and D. A. Nolan, "Third order cascaded Raman wavelength shifting in chalcogenide fibers and determination of Raman gain coefficient," Opt. Express **14**, 7924-7930 (2006).
15. S. Shakeri, and M. Hatami, "Self-tunable chalcogenide Raman laser," J. Opt. Soc. Am. B **27**, 679-684 (2010).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les fibres microstructurées en verres de chalcogénures sont de bons candidats pour des applications en optique active et passive dans l'infrarouge. La génération de sources large bande et le transport de puissance sont les deux principales applications visées.

Des sources large bande dans l'infrarouge ont été générées à l'aide de fibres microstructurées de compositions vitreuses variées, allant des tellurites aux silicates de plomb et de bismuth en passant par les chalcogénures et les fibres composites tellurites-chalcogénures. Les verres de chalcogénures ont un potentiel encore plus important, du fait de leur transparence étendue dans l'infrarouge et de leur indice non linéaire encore supérieur aux autres verres présentés dans le premier chapitre de cette thèse. Les applications visées pour les sources large bande sont variées et sont par exemple la spectroscopie infrarouge, la tomographie et la métrologie militaires, ou encore la détection de polluants biologiques et chimiques. D'autres sources large bande existent déjà, telles que les corps noirs. Mais les fibres microstructurées en verres de chalcogénures permettent la génération d'un signal large bande cohérent. Les fibres microstructurées permettant de générer des effets non linéaires ont des géométries à petits cœurs ou à cœurs suspendus.

Peu de matériaux permettent le transport de puissance dans la bande III (entre 8 et 12 µm). Le transport de puissance est permis par les fibres microstructurées à larges cœurs. Les verres de chalcogénures sont de bons moyens de guider la lumière dans cette gamme de longueur d'onde. Les applications potentielles dans la bande III sont par exemple l'interférométrie d'annulation dans l'espace, ou la contre mesure optique. Les fibres microstructurées à gros cœur, dont le rapport D/Λ est inférieur à 0,4, permettent d'avoir un signal monomode et de grande aire effective.

Avant cette thèse, les fibres microstructurées en verres de chalcogénures étaient pour la plupart fabriquées par la méthode stack and draw. Cette méthode a donné de bons résultats en termes de contrôle de la géométrie des fibres. Cependant des études portant sur ces fibres ont montré que les fortes pertes sont liées aux interfaces entre les capillaires. Il semble que ce soit la limite de la méthode Stack and Draw pour les verres de chalcogénures. Suite à ce constat, une nouvelle méthode de fabrication a été imaginée pour s'affranchir des interfaces entre les capillaires et ainsi diminuer les pertes optiques par diffusion. Le principe développé est basé sur le moulage du verre. De nombreuses fibres ont été fabriquées à l'aide de cette méthode, dans des compositions différentes et de géométries variées. Les verres As-Se, Te-As-Se sont les compositions les plus utilisées lors de cette thèse, en raison de leurs propriétés optiques et thermiques. En effet, le verre As-Se est transparent aux longueurs d'onde télécom et trouve naturellement des applications dans ce domaine. De plus, sa fenêtre de transparence comprend également la bande II, de 3 à 5 µm, ce qui est intéressant pour les applications militaires. Le verre TAS a tout son intérêt de par sa transparence dans la bande III (8-12 µm). Les verres As-Se et TAS ont par ailleurs des critères de stabilité vis-à-vis de la cristallisation qui sont indispensables dans le processus de fabrication de fibres microstructurées par moulage. Les verres Ge-Se et As-S ont également été testés pour la fabrication de fibres microstructurées par moulage.

Les essais ont été concluants et une autre composition a été recherchée, afin de travailler avec un verre fortement non linéaire, transparent aux longueurs d'onde télécom et avec de bonnes propriétés thermiques afin de pouvoir le mouler. Une détermination de composition dans le système GeS_2-Sb_2S_3-CsI a été réalisée à l'aide d'un plan d'expérience. Avec seulement 9 échantillons synthétisés, les propriétés optiques (n, n_2, β, band gap) et thermiques (Tg, Tx et ΔT) ont été déterminées pour tout le domaine vitreux. Nos critères, une Tg inférieure à 270 °C, un ΔT supérieur à 150 °C et une FOM supérieure à 2, ont permis de sélectionner une composition qui a été fibrée. Elle présente un bon potentiel pour la fabrication de fibres microstructurées, sous réserve d'amélioration des pertes optiques.

Enfin, les fibres microstructurées en verres de chalcogénures ont montré un réel intérêt pour l'optique non linéaire puisque les essais réalisés ont permis de générer de l'automodulation de phase et des sauts Raman de troisième ordre. Cependant, en vue de génération de sources large bande, il est nécessaire d'ajuster la dispersion des fibres en verres de chalcogénures. En effet, celle-ci est beaucoup trop négative pour arriver à de bonnes conditions pour la génération de supercontinuum. La dispersion peut néanmoins être ajustée en fonction de la taille du cœur de la fibre. Un bon moyen de décaler la ZDW (Zero Dispersion Wavelength) vers les courtes longueurs d'onde est de diminuer la taille du cœur et d'augmenter la fraction d'air autour du cœur. Les solutions envisagées sont notamment la fabrication de « tapers », qui permettent d'injecter la lumière facilement et ensuite de générer les effets non linéaires avec une ZDW décalée vers les courtes longueurs d'onde. Une autre possibilité envisagée est d'atteindre la ZDW par sauts Raman successifs.

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec plusieurs équipes, en particulier le laboratoire FOTON à Lannion, l'ONERA à Palaiseau, le laboratoire POMA à Angers et l'université Paul Cézanne d'Aix Marseille.

Annexe

Annexe : publications de l'auteur

Publications :

1. Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. Chartier, T. N. NGuyen, F. Smektala, G. Renversez, A. Monteville, D. Méchin, T. Pain, H. Orain, J.-C. Sangleboeuf, and J. Trolès, "Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers," Opt. Express **18**, 9107-9112 (2010).
2. Q. Coulombier, M. Sergent, K. Fedus, G. Boudebs, J. Troles, G. Canat, O. Vasseur, P. Bourdon, M. Cathelinaud, and X. H. Zhang, "Sulfide-halide glasses with high nonlinear refractive index and low nonlinear absorption," Optical Materials **32**, 1102-1106 (2010).
3. Q. Coulombier, J. Troles, L. Brilland, P. Houizot, and F. Désévédavy, "Fibres microstructurées en verres de chalcogénures," Bulletin Poloq **2** (2008).
4. Q. Coulombier, S. Zhang, X. Zhang, B. Bureau, J. Lucas, C. Boussard-Plédel, J. Trolès, L. Calvez, H. Ma, S. Maurugeon, and E. Guillevic, "Planar waveguide obtained by burying a $Ge_{22}As_{20}Se_{58}$ fiber in As_2S_3 glass," Appl. Opt. **47**, 5750-5752 (2008).
5. 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 **116**, 1024-1027 (2008).
6. F. Charpentier, J. Troles, Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, F. Smektala, P. Boussard, C. del, V. Nazabal, N. Thibaud, K. Le Pierres, Renversez, and B. Bureau, "CO_2 Detection Using Microstructured Chalcogenide Fibers," Sensor Letters **7**, 745-749 (2009).
7. F. Désévédavy, G. Renversez, L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor, and J.-L. Adam, "Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared," Appl. Opt. **47**, 6014-6021 (2008).
8. F. Désévédavy, G. Renversez, J. Troles, L. Brilland, P. Houizot, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor, and J.-L. Adam, "Te-As-Se glass microstructured optical fiber for the middle infrared," Appl. Opt. **48**, 3860-3865 (2009).
9. K. Fedus, G. Boudebs, Q. Coulombier, J. Troles, and X. H. Zhang, "Nonlinear characterization of GeS_2-Sb_2S_3-CsI glass system," Journal of Applied Physics **107**, 023108-023105 (2010).
10. D. Mechin, L. Brilland, J. Troles, Q. Coulombier, D. M. Nguyen, M. Thual, and T. Chartier, "NEXT-GENERATION FIBERS: Chalcogenide photonic-crystal fibers expand nonlinear applications," Laser Focus World **46** (2010).
11. J. Troles, L. Brilland, F. Smektala, P. Houizot, F. Désévédavy, Q. Coulombier, N. Traynor, T. Chartier, T. N. Nguyen, J. L. Adam, and G. Renversez, "Chalcogenide Microstructured Fibers for Infrared Systems, Elaboration Modelization, and Characterization," Fiber and Integrated Optics **28**, 11-26 (2009).
12. A. A. Wilhelm, C. Boussard-Plédel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau, and P. Lucas, "Development of Far-Infrared-Transmitting Te Based Glasses Suitable for Carbon Dioxide Detection and Space Optics," Advanced Materials **19**, 3796-3800 (2007).
13. C. Conseil, Q. Coulombier, C. Boussard-Pledel, J. Troles, L. Brilland, G. Renversez, D. Mechin, B. Bureau, J. Adam, and J. Lucas, "Chalcogenide step index and microstructured single mode fibers," Journal of non crystalline solids **(Accepté)** (2010).

14. J. Troles, Q. Coulombier, G. Canat, M. Duhant, W. Renard, P. Toupin, L. Calvez, G. Renversez, F. Smektala, M. El-Amraoui, J. Adam, T. Chartier, D. Mechin, and L. Brilland, "Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm," Optics express **(Accepté)** (2010).
15. D. M. Nguyen, S. D. Le, K. Lengle, D. Mechin, M. Thual, T. Chartier, Q. Coulombier, J. Troles, L. Bramerie, and L. Brilland, "Demonstration of nonlinear effects in an ultra highly nonlinear AsSe suspended-core chalcogenide fiber," Photonics Technology Letters, IEEE **(Accepté)** (2010).
16. M. Thual, D. M. NGuyen, S. D. Le, T. Chartier, P. Rochard, C. Bastianelli, J. Trolès, Q. Coulombier, D. Mechin, L. Brilland, T. N. NGuyen, S. Blin, "Recent advances on low loss and highly non linear AsSe suspended core photonic crystal optical fibers", Journal of Science and Technology, Special Issue on Electronics, Telecommunications and Information Technology. **(invité)**

Communications orales :

1. Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. N. Nguyen, T. Chartier, G. Renversez, A. Monteville, J. Fatome, F. Smektala, T. Pain, H. Orain, J.-C. Sangleboeuf, and J. Troles, "Fabrication of low losses chalcogenide photonic crystal fibers by molding process," in *Photonic West,* (SPIE, San Francisco, 2010), pp. 75980O-75989.
2. L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, F. Desevedavy, Q. Coulombier, T. N. Nguyen, T. Chartier, and E. th European Conference on Optical Communication, "Improvement of the transmission of chalcogenide photonic crystal fibres: Observation of self phase modulation spectral broadening," European Conference on Optical Communication (2008).
3. F. Charpentier, V. Nazabal, J. Troles, Q. Coulombier, L. Brilland, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, P. Nemec, M. Frumar, H. Lhermite, J. Charrier, F. Smektala, K. Le Pierres, and N. Thybaud, "Infrared optical sensor for CO_2 detection," Proc SPIE Int Soc Opt Eng Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering **7356** (2009).
4. L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, F. Desevedavy, Q. Coulombier, J. Fatome, C. Fortier, F. Smektala, K. Messadd, and B. Kibler, "Recent progress on the realization of chalcogenides photonic crystal fibers (Invited Paper) " in *Photonic West* (San Jose, CA, 2009).
5. M. D. Nguyen, S. D. Le, L. Brilland, Q. Coulombier, J. Troles, D. Méchin, T. Chartier, and M. Thual, "Demonstration of a low loss and ultra highly nonlinear AsSe suspended core chalcogenide fiber," in *ECOC* (Torino, 2010).
6. T. N. Nguyen, T. Chartier, M. Thual, Q. Coulombier, P. Houizot, J. Troles, L. Brilland, F. Smektala, C. Fortier, and J. Fatome, "Ultra highly nonlinear AsSe chalcogenide holey fiber for nonlinear applications," European Conference on Optical Communication (2009).
7. J. Troles, J. L. Adam, L. Brilland, Q. Coulombier, and T. Chartier, "Elaboration of Photonic Crystal Fibers for Telecom and Mid Infrared Wavelengths," in *International Conference on Transparent Optical Networks* (Munich, Germany, 2010).
8. J. Troles, L. Brilland, Q. Coulombier, P. Toupin, F. Desevedavy, F. Smektala, T. Chartier, G. Renversez, D. Mechin, and J. Adam, "Elaboration by casting method of low losses chalcogenide microstructured fibers for near and mid infrared applications," in *ISNOG* (Shanghai, 2010).

Résumé

L'intérêt des verres de chalcogénures est concentré sur deux points : leur transparence dans l'infrarouge et leurs fortes propriétés non linéaires. Les fibres microstructurées (MOF) permettent de guider un signal monomode et/ou d'exacerber les effets non linéaires. L'association de la géométrie microstructurée aux verres de chalcogénures permet d'obtenir des fibres monomodes et/ou des effets non linéaires importants dans l'infrarouge.

Les applications potentielles des MOF sont variées. Si on exploite les propriétés de guidage passif, elles peuvent être utilisées pour la fabrication de lasers fibrés, pour la spectrométrie ou encore pour l'interférométrie. Quand on exploite le guidage actif, les applications concernent la régénération de signal, la génération de sources large bande, la tomographie et la métrologie militaires.

Le développement d'une méthode de fabrication par moulage des MOF en verres de chalcogénures est expliqué dans cette thèse. Cette méthode permet d'obtenir les pertes optiques les plus basses dans des MOF de chalcogénures. De nombreuses MOF sont fabriquées en As-Se, en Te-As-Se. Des MOF de différentes géométries sont synthétisées afin de couvrir toutes les applications visées. Les MOF sont ensuite testées pour la génération d'automodulation de phase et de diffusion Raman. En outre, une composition fortement non linéaire et qui possède des propriétés physiques favorables au moulage est déterminée par le biais d'un plan d'expérience.

Abstract

There are two main interests in chalcogenide glasses: their transparency in the infrared and their strong non linear properties. The microstructured optical fibers (MOF) allow single mode signal guiding and/or exacerbate non linear effects. The association of chalcogenide glasses to microstructured geometries permits to obtain single mode and/or non linear fibers in the infrared region.

There are many potential applications for MOF. As passive optical component, they can be used to build lasers, for spectrometry of for nulling interferometry. As active optical component, they can be used for signal regeneration, supercontinuum sources, or military applications.

The invention of a casting method to make chalcogenide MOF is explained in this thesis. This method permits to obtain the lowest optical losses in chalcogenide MOF. Many MOF were fabricated in As-Se, Te-As-Se glasses. Various fiber geometries were fabricated to cover all the applications. Then, chalcogenide MOF are tested to obtain self phase modulation (SPM) and Raman scattering. Besides, a strongly non linear composition, with good thermal properties to be molded, was determined using a design of experiments.