



**HAL**  
open science

# Fibres optiques à coeur suspendu en verre d'oxyde de tellure et génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge au-delà de 2 microns

Inna Savelii

► **To cite this version:**

Inna Savelii. Fibres optiques à coeur suspendu en verre d'oxyde de tellure et génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge au-delà de 2 microns. Autre. Université de Bourgogne, 2012. Français. NNT: 2012DIJOS086 . tel-00905841

**HAL Id: tel-00905841**

**<https://theses.hal.science/tel-00905841v1>**

Submitted on 18 Nov 2013

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

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

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

ICB – Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Département OMR équipe SLCO

UMR 6303 CNRS – DIJON – FRANCE

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline : Chimie – Physique

par

Inna SAVELII

Le 18 Décembre 2012

# Fibres Optiques à Cœur Suspendu en Verre d'Oxyde de Tellure et Génération d'Effets Non Linéaires dans l'Infrarouge au-delà de 2 microns

Directeur de thèse  
Frédéric SMEKTALA

Jury :

MORTIER Michel	Directeur de Recherche, LCMCP, ENSCP, Paris	Rapporteur
THOMAS Philippe	Directeur de Recherche, SPCTS, Université de Limoges	Rapporteur
CARDINAL Thierry	Chargé de Recherche, ICMCB, Bordeaux	Examineur
QUIQUEMPOIS Yves	Professeur, Laboratoire PhLAM, Université de Lille 1	Examineur
GRELU Philippe	Professeur, ICB, Université de Bourgogne	Examineur
SMEKTALA Frédéric	Professeur, ICB, Université de Bourgogne	Directeur



*A mes parents...*



## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements au directeur de cette thèse, Frédéric Smektala, Professeur à l'Université de Bourgogne, pour son encadrement, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour ces brillantes idées et conseils et pour son encouragement incroyable ! Je souhaite à tous les doctorants d'avoir un encadrant de cette envergure !*

*J'adresse mes très sincères remerciements à Philippe Thomas, Directeur de Recherche au Centre Européen de la Céramique, et à Michel Mortier, Directeur de Recherche à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et de participer au Jury. Je tiens à exprimer ma gratitude à Thierry Cardinal, Chargé de Recherche à l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, à Yves Quiquempois, Professeur à l'Université de Lille 1, et Philippe Grelu, Professeur à l'Université de Bourgogne, pour avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*J'exprime ma gratitude au Pr. Yasutake Ohishi de l'Institut Technologique de Toyota (Nagoya, Japon) pour la collaboration dans le cadre du programme « Sakura » et pour l'accueil chaleureux dans son équipe. Merci à Etsuko Miyase pour l'organisation de toutes les questions administratives et à Hiroyasu Kawashima pour son assistance.*

*Je remercie Julien Fatome et Bertrand Kibler pour le travail commun pendant mes missions au Japon. Un grand merci à Bertrand pour ses modélisations numériques des résultats obtenus et pour ses explications!*

*Je tiens à remercier Guillaume Canat, Ingénieur de Recherche à l'ONERA, et Mathieu Duhan, doctorant à l'Université de Bourgogne, pour la collaboration en caractérisations optiques de nos fibres.*

*Je remercie Johann Troles, Professeur à l'Université de Rennes 1, et Laurent Brillant, PERFOS, pour leur collaboration dans l'étirage de nos premières fibres de tellurite.*

*Merci à Grégory Gadret, à notre opticien génial, pour son aide dans les caractérisations de fibres au sein de notre équipe.*

*Merci à Jean-Charles Jules pour m'avoir accompagné dans mes premiers pas en fabrication du verre, pour ces conseils, pour son soutien et son aide.*

*Merci à Frédéric Désévéday pour son assistance fidèle dans la synthèse du verre et l'étirage des fibres et sa bonne humeur.*

*Merci à Oussama Mouwad, mon voisin de bureau, pour son aide et pour l'ambiance de travail si nécessaire pour ma rédaction.*

*Merci à Marie Laure Léonard (ESIREM), Jean-Marc Dachicourt (ESIREM) et aussi Frédéric Herbst (ARSEN) pour leur aide en caractérisation du matériau.*

*Je remercie également Sandra Klein, Olivier Bidault, Pierre Mathey, Sophie Salaiïn, Yves Didelot et Emeline Iltis.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Christine Geraci-Gautheron et Frédéric Demoisson pour les heures d'enseignements et une ambiance chaleureuse pendant les cours faits ensemble.*

*Et enfin des millions de mercis à mes parents pour avoir soutenu ma décision de poursuivre mes études en France ! Je remercie énormément mon père pour ces conseils précieux au début de ma thèse. Oui, il est déjà parti au ciel, mais j'espère qu'il est fier de moi et des résultats de mon travail ! Je remercie ma chère maman pour son soutien, son encouragement et sa patience.*

*Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein de l'équipe SLCO, et j'en remercie ici tous les membres qui sont devenus pour moi une deuxième famille.*



## Résumé

Les travaux réalisés dans ce manuscrit portent sur la fabrication de fibres optiques microstructurées (FOMs) à cœur suspendu en verre de tellurite pour la génération de supercontinua au-delà de 2  $\mu\text{m}$ . Pour atteindre ce but, nous avons tout d'abord étudié les propriétés thermiques et optiques des verres  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-R}_2\text{O}$  et  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_2\text{O}$  (où  $\text{R} = \text{Li, Na}$  et  $\text{K}$ ). La composition  $80\text{TeO}_2\text{-10ZnO-10Na}_2\text{O}$  (% molaire) a été sélectionnée pour la fabrication des FOMs destinées aux caractérisations des effets optiques non linéaires. La synthèse sous atmosphère sèche et oxydante nous a permis de réduire la concentration des groupements hydroxyles d'un facteur 30 par rapport à la fabrication du même verre sous air. L'utilisation d'agents déshydratants ( $\text{ZnF}_2$  et  $\text{TeCl}_4$ ) nous a permis d'abaisser encore la concentration des groupements OH jusqu'à quelques ppm. Le verre  $80\text{TeO}_2\text{-5ZnO-5ZnF}_2\text{-10Na}_2\text{O}$  donne une fibre transparente jusqu'à 4  $\mu\text{m}$  laissant apparaître l'influence de l'absorption multiphonon. Par utilisation des précurseurs commerciaux les plus purs, nous avons pu réaliser une fibre de tellurite ayant de très faibles pertes (0,1 dB/m).

Nous avons fabriqué des FOMs à cœurs suspendus ayant des diamètres de cœur variant de 2,7  $\mu\text{m}$  à 3,5  $\mu\text{m}$  autorisant la gestion de la dispersion chromatique et le décalage de la longueur d'onde du zéro dispersion vers 1500-1660 nm. Pour optimiser la génération de supercontinuum, nous avons utilisé des sources laser pulsées pico- et femtosecondes pour pomper les fibres en régime de dispersion anormale. En parallèle aux mesures expérimentales, nous avons effectué des modélisations numériques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger non linéaire généralisée. Les résultats expérimentaux, en bon accord avec les simulations, nous ont permis de mettre en évidence un élargissement spectral s'étalant de 850 nm à 2850 nm avec une puissance totale en sortie de 112 mW, dont l'extension plus loin dans l'infrarouge est encore pour l'instant fortement limitée par l'absorption des groupements hydroxyles. Cependant la déshydratation du matériau, même si elle doit encore être améliorée, a permis de montrer que dans le cas de pompage à 2000-2200 nm, le supercontinuum peut atteindre 4000-4500 nm, gamme de longueurs d'onde à partir de laquelle l'absorption multiphonon commence à être perceptible.

Mots clefs : verres de tellurites, fibres optiques microstructurées, non-linéarités optiques, supercontinuum.



## Abstract

The work reported in this thesis deals with the fabrication of suspended core tellurite microstructured optical fibers (MOFs) for supercontinuum generation beyond 2  $\mu\text{m}$ . In order to reach our aim, we first studied thermal and optical properties of  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-R}_2\text{O}$  and  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_2\text{O}$  (where R = Li, Na and K) glasses. The glass  $80\text{TeO}_2\text{-10ZnO-10Na}_2\text{O}$  (molar %) has been chosen in order to make MOFs for characterization of the generated non linear optical effects. Synthesis performed under dry and oxidative atmosphere allowed us to reduce the hydroxyl groups concentration by a factor of 30 compared to fabrication in air atmosphere. Use of dehydrating agents ( $\text{ZnF}_2$  and  $\text{TeCl}_4$ ) allowed to reduce again the OH groups concentration down to a few ppm. The glass composition  $80\text{TeO}_2\text{-5ZnO-5ZnF}_2\text{-10Na}_2\text{O}$  increases the fiber transparency up to 4  $\mu\text{m}$  letting the influence of multiphonon absorption appear. Using the purest commercial raw powders, we have fabricated one tellurite fiber exhibiting very low losses (0,1 dB/m).

We have fabricated suspended core MOFs with a core diameter varying from 2,7  $\mu\text{m}$  up to 3,5  $\mu\text{m}$  allowing to deal with the chromatic dispersion and to shift the zero dispersion wavelength down to the 1500-1660 nm range. In order to optimize the supercontinuum generation, we have used pico- and femtosecondes pulsed laser sources to pump the fibers in anomalous dispersion regime. In parallel to the experimental measurements, we have performed numerical simulations based on the resolution of the generalized nonlinear Schrödinger equation. The experimental results, in good agreement with the simulations, allowed us to point out a spectral broadening expanding from 850 nm up to 2850 nm with a total output power of 112 mW, with an extinction near the longest infrared wavelengths which is again strongly limited by the hydroxyl groups absorption. However, the dehydrated material, even though it needs to be improved further, allowed to show that by pumping at 2000-2200 nm, the supercontinuum can reach 4000-4500 nm, the wavelength range from which the multiphonon absorption starts to be perceptible.

Keywords: tellurite glasses, microstructured optical fibers, optical non linearities, supercontinuum.



# Table des matières

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. LE MONDE DES FIBRES OPTIQUES. ÉTAT DE L'ART.....</b>	<b>5</b>
<b>1. DEVELOPPEMENT DES FIBRES OPTIQUES.....</b>	<b>9</b>
<b>2. MECANISMES DE PROPAGATION DE LA LUMIERE.....</b>	<b>13</b>
2.1. PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS UNE FIBRE CONVENTIONNELLE....	13
2.1.1. Principe de réflexion totale interne.....	13
2.1.2. Structure de la fibre optique conventionnelle .....	15
2.1.3. Mécanisme de propagation de la lumière.....	16
2.1.4. Classification des fibres optiques conventionnelles (à saut d'indice).....	17
2.1.4.1. Modes. Définition.....	17
2.1.4.2. Types de fibres optiques conventionnelles.....	18
2.1.5. Dispersion du signal transmis.....	20
2.2. PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS UNE FIBRE MICROSTRUCTUREE....	22
2.2.1. Propagation de la lumière dans les FOMs à cœur plein.....	23
2.2.1.1. Mécanisme de guidage .....	23
2.2.1.2. Fibres monomodes.....	23
2.2.1.3. Contrôle de la dispersion.....	25
2.2.2. Propagation de la lumière dans les FOMs à cœur creux.....	26
<b>3. NATURE DES PERTES OPTIQUES.....</b>	<b>26</b>
3.1. ABSORPTION DU MATERIAU.....	27
3.2. DIFFUSION.....	27

3.2.1. Diffusion Rayleigh.....	28
3.2.2. Diffusion de Mie .....	28
3.3. PERTES PAR COURBURE.....	29
3.4. ATTENUATION TOTALE.....	29
<b>4. DEVELOPPEMENT DES EFFETS NON LINEAIRE ET DU SUPERCONTINUUM DANS UNE FOM.....</b>	<b>30</b>
4.1. POLARISATION NON LINEAIRE.....	31
4.2. EFFET KERR OPTIQUE.....	33
4.2.1. Auto-modulation de phase.....	33
4.2.2. Solitons.....	34
4.2.3. Modulation de phase croisée (intermodulation).....	35
4.2.4. Mélange à quatre ondes.....	35
4.3. DIFFUSION NON LINEAIRE.....	35
4.3.1. Diffusion Raman .....	35
4.3.2. Diffusion Brillouin.....	36
4.4. GENERATION DE SUPERCONTINUUM.....	37
<b>5. MATERIAUX VITREUX POUR L’OPTIQUE NON LINEAIRE.....</b>	<b>38</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>41</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>42</b>
<b>CHAPITRE II. LES VERRES DE TELLURITE POUR LES FIBRES OPTIQUES MICROSTRUCTUREES.....</b>	<b>47</b>
<b>1. LE VERRE.....</b>	<b>51</b>
1.1. TRANSITION VITREUSE.....	52
1.2. STRUCTURE ET COMPOSITION.....	53

<b>2. METHODES DE FABRICATION DU VERRE.....</b>	<b>56</b>
<b>3. SELECTION DES COMPOSITIONS .....</b>	<b>57</b>
3.1. PROPRIETES THERMIQUES.....	59
3.1.1. <i>Propriétés thermiques des verres TZR.....</i>	<i>60</i>
3.1.2. <i>Propriétés thermiques des compositions TWR.....</i>	<i>64</i>
3.2. PROPRIETES OPTIQUES.....	68
3.2.1. <i>Propriétés optiques de TZR et TWR verres en UV-VIS-mIR.....</i>	<i>71</i>
3.2.2. <i>Transmission optiques des verres TZR et TWR dans le mIR.....</i>	<i>71</i>
3.2.3. <i>Indice de réfraction linéaire et non linéaire.....</i>	<i>75</i>
3.3. CONCLUSIONS.....	77
<b>4. SYNTHESE DU VERRE.....</b>	<b>78</b>
4.1. ETUDE DE PARAMETRES THERMIQUES DE LA SYNTHESE.....	78
4.1.1. <i>Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique.....</i>	<i>78</i>
4.1.2. <i>Etude de la température de vitrification du verre.....</i>	<i>82</i>
4.2. SYNTHESE DES PREFORMES DE VERRE TZN.....	84
4.2.1. <i>Protocole de synthèse.....</i>	<i>84</i>
4.2.2. <i>Caractérisation du verre TZN synthétisé.....</i>	<i>86</i>
4.2.2.1. <i>Composition du verre.....</i>	<i>86</i>
4.2.2.2. <i>Spectres de transmission.....</i>	<i>88</i>
4.2.2.3. <i>Origine de la couleur du verre.....</i>	<i>89</i>
<b>5. METHODES DE PURIFICATION DU VERRE TZN.....</b>	<b>91</b>
5.1. SYNTHESE DU VERRE SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE.....	91
5.2. PRE-SECHAGE.....	93
5.3. APPLICATION D'AGENTS DESHYDRATANTS.....	94

5.4. CARACTERISATION DES VERRES TZN SYNTHETISES.....	98
5.4.1. <i>Composition des verres</i> .....	98
5.4.2. <i>Propriétés thermiques</i> .....	99
5.4.3. <i>Absorption des verres dans l'infrarouge</i> .....	100
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>104</b>

**CHAPITRE III. FABRICATION DES FOMS ET CARACTERISATION DE LEURS PROPRIETES LINEAIRES.....107**

<b>1. METHODES D'ELABORATION DES PREFORMES MICROSTRUCTUREES...112</b>	
1.1. STACK-AND-DRAW.....	112
1.2. EXTRUSION.....	115
1.3. MOULAGE.....	115
1.4. PERÇAGE.....	116
1.5. FABRICATION DES PREFORMES MICROSTRUCTUREES DES VERRES DE TELLURITE.....	117
<b>2. ÉTIRAGE DES FIBRES MICROSTRUCTUREES.....119</b>	
<b>3. CARACTERISATIONS OPTIQUES LINEAIRES DES FOMS.....122</b>	
3.1. PROPRIETES DE GUIDAGE.....	122
3.2. PERTES OPTIQUES.....	125
3.3. MESURE DE DISPERSION.....	130
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>134</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>135</b>

<b>CHAPITRE IV. GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FOMS DE TELLURITE.....</b>	<b>139</b>
<b>1. AIRE EFFECTIVE ET COEFFICIENT DE NON-LINEARITE.....</b>	<b>143</b>
<b>2. PREMIERS ESSAIS DE GENERATION D'UN SUPERCONTINUUM.....</b>	<b>146</b>
<b>3. GENERATION DE SUPERCONTINUUM EN REGIME PICOSECONDE.....</b>	<b>149</b>
<b>4. GENERATION DE SUPERCONTINUUM EN REGIME FEMTOSECONDE.....</b>	<b>153</b>
4.1. POMPAGE DE LA FOM « TZN-OX » A 1620 NM.....	153
4.2. POMPAGE DE LA FOM « TZN-OX » A 1745 NM.....	159
4.3. POMPAGE DE LA FOM « TZN-50 » A 1745-2200 NM.....	163
4.4. GENERATION DE LUMIERE VISIBLE.....	166
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>168</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>169</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>171</b>



## Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 : Indices linéaire <math>n_0</math>, non linéaire <math>n_2</math> et ZDW de différentes familles de verres</i> ....	39
<i>Tableau II.1 : Produits de départs</i> .....	60
<i>Tableau II.2 : Propriétés thermiques des <math>TeO_2</math>-<math>ZnO</math>-<math>R_2O</math> verres synthétisés</i> .....	61
<i>Tableau II.3 : Produits de départs</i> .....	65
<i>Tableau II.4 : Propriétés thermiques des <math>TeO_2</math>-<math>WO_3</math>-<math>R_2O</math> verres synthétisés</i> .....	66
<i>Tableau II.5: Indice de réfraction dans le visible et dans le mIR</i> .....	76
<i>Tableau II.6 : Composition d'un échantillon de verre (valeurs moyennées sur 9 mesures)</i> ....	87
<i>Tableau II.7 : Composition d'un échantillon du verre TZN (valeurs moyennes sur 6 points)</i> ..	99
<i>Tableau II.8 : Composition d'un échantillon du verre <math>80TeO_2</math>-<math>5ZnO</math>-<math>5ZnF_2</math>-<math>10Na_2O</math> (valeurs moyennes sur 6 points)</i> .....	99
<i>Tableau II.9 : Propriétés thermiques des verres synthétisés sous le flue d'oxygène et avec l'ajout des agents déshydratants</i> .....	99
<i>Tableau II.10 : Propriétés optiques des verres en fonction de leur protocole de synthèse</i> .....	101
<i>Tableau III.1 : Pertes de fibres optiques à <math>\lambda = 1,55 \mu m</math></i> .....	129



## Liste des figures

<i>Figure I.1 : La fontaine lumineuse de Colladon. 1841</i> .....	10
<i>Figure I.2 : La fontaine lumineuse et musicale. Kyoto, Japon. Novembre 2011</i> .....	10
<i>Figure I.3 : Profils des fibres silices (a) multimodes et (b) monomodes fabriquées par P. Kaiser en 1973</i> .....	12
<i>Figure I.4 : Profil de la première FOM monomode en silice fabriquée par J. C. Knight et al en 1996</i> .....	12
<i>Figure I.5 : Lois de Snell-Descartes pour <math>n_1 &gt; n_2</math> : a) Réfraction et réflexion d'un rayon lumineux pour <math>\theta_1 &lt; \theta_c</math> ; b) <math>\theta_1 = \theta_c</math> et c) réflexion totale interne pour <math>\theta_1 &gt; \theta_c</math></i> .....	14
<i>Figure I.6 : Structure de la fibre optique conventionnelle</i> .....	16
<i>Figure I.7 : Schéma d'injection et de propagation des rayons lumineux dans une fibre conventionnelle à saut d'indice</i> .....	17
<i>Figure I.8 : Propagation de la lumière dans les différents types de fibres optiques conventionnelles</i> .....	19
<i>Figure I.9 : Exemple du profil géométrique d'une section de FOM à cœur plein</i> .....	22
<i>Figure I.10 : a) Profil géométrique de FOM monomode en silice; b) Influence des paramètres opto-géométriques sur la fréquence normalisée des modes guidés.</i> ....	24
<i>Figure I.11 : Dispersion pour différents diamètres de trous. Le pas du réseau est fixé à <math>\Lambda = 2,3\mu\text{m}</math></i> .....	25
<i>Figure I.12 : Dispersion pour différents pas respectant la condition <math>d/\Lambda = 0,4</math></i> .....	25
<i>Figure I.13 : Atténuation spectrale d'une fibre monomode en silice</i> .....	29
<i>Figure I.14 : Première génération de SC dans une FOM en silice par pompage autour de 780 nm</i> .....	31

<i>Figure I.15 : Mécanisme d'auto-modulation de phase : a) Profil Gaussien de l'intensité du signal ; b) Modulation de la fréquence ; c) Profil de l'impulsion modulée en fréquence.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure I.16: Mécanisme des diffusions Raman et Rayleigh.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure I.17 : Transmission de différents systèmes vitreux.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure I.18 : Indice de réfraction non linéaire <math>n_2</math> en fonction de l'indice de réfraction linéaire <math>n</math> pour les différentes familles de verre.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure II.1 : Variation du volume <math>V</math> et de l'enthalpie <math>H</math> en fonction de la température.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure II.2 : Représentation schématique bidimensionnelle de la silice cristalline (a) et vitreuse (b).....</i>	<i>54</i>
<i>Figure II.3 : Rupture de liaisons dans le réseau de la silice vitreuse par l'ajout d'oxyde alcalin.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure II.4 : Dispositif de la synthèse du <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO}</math> verre à partir les précurseurs organométalliques.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure II.5 : Coulée du verre synthétisé sous atmosphère d'air.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure II.6: Comportement des verres <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}</math> après la trempe : a) cristallisation ; b) et c) fissuration du verre due au choc thermique.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure II.6 : Thermogramme du verre <math>50\text{TeO}_2\text{-}30\text{ZnO}\text{-}20\text{Na}_2\text{O}</math>.....</i>	<i>60</i>
<i>Figure II.7 : Thermogramme de différentes compositions du système <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}</math>.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure II.8 : Diagramme ternaire du système <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO-K}_2\text{O}</math>.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure II.9 a) : Diagramme ternaire expérimental du système <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}</math>.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure II.9 b): Diagramme ternaire du système <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}</math> disponible dans la littérature.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure II.10 : Diagramme ternaire du système <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}</math>.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure II.11 : Courbes d'analyse thermique différentielle du <math>\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O}</math> verre.....</i>	<i>65</i>

<i>Figure II.12 : Diagramme ternaire du système <math>\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O}</math></i> .....	67
<i>Figure II.13 : Diagramme ternaire du système <math>\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}</math></i> .....	67
<i>Figure II.14 : Diagramme ternaire du système <math>\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-K}_2\text{O}</math></i> .....	68
<i>Figure II.15 : Spectre de transmission dans l'UV-VIS-proche IR des verres TZN et TWN. ...</i>	71
<i>Figure II.16 : Structure électronique d'un matériau amorphe</i> .....	71
<i>Figure II.17 : Courbe de transmission des verres <math>75\text{TeO}_2\text{-15WO}_3\text{-10R}_2\text{O}</math> (épaisseur = 2,5 mm)</i> .....	72
<i>Figure II.18 : Courbe de transmission des verres <math>75\text{TeO}_2\text{-15ZnO-10R}_2\text{O}</math> (épaisseur = 2,8 mm).</i> .....	73
<i>Figure II.19 : Coefficient d'absorption des verres <math>75\text{TeO}_2\text{-15ZnO-10R}_2\text{O}</math> en fonction de longueurs d'onde</i> .....	74
<i>Figure II.20 : Principe de mesure d'indice de réfraction</i> .....	75
<i>Figure II.21 : Evolution des indices des verres <math>75\text{TeO}_2\text{-20ZnO-5Na}_2\text{O}</math> et <math>80\text{TeO}_2\text{-10ZnO-10Na}_2\text{O}</math> dans le mIR</i> .....	76
<i>Figure II.22 a) : Analyse thermique du ZnO</i> .....	79
<i>Figure II.22 b) : Analyse thermique du <math>\text{TeO}_2</math></i> .....	80
<i>Figure II.22 c) : Analyse thermique du <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></i> .....	80
<i>Figure II.22 d) : Analyse thermique du mélange <math>80\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{CO}_3</math></i> .....	81
<i>Figure II.23 : Profil thermique de synthèse du verre TZN</i> .....	82
<i>Figure II.24 : Etude de la vitrification du verre en fonction de la température</i> .....	82
<i>Figure II.25 : Diffractogramme X des verres TZN synthétisés à différentes températures</i> .....	83
<i>Figure II.26 : Diffractogramme X (non normalisé) de l'échantillon totalement amorphe du verre TZN</i> .....	84
<i>Figure II.27 : Les barreaux de verre TZN après la trempe à 260°C (a) et à 190°C (b)</i> .....	85
<i>Figure II.28 : Courbe de DSC du verre <math>80\text{TeO}_2\text{-10ZnO-10Na}_2\text{O}</math>. (Rampe : 10 °C/min.)</i> .....	85

<i>Figure II.29 : Profil thermique utilisé lors de la synthèse du verre TZN.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure II.30 : Poire de microanalyse MEB.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure II.31 : Transmission d'un verre TZN (épaisseur = 2mm).....</i>	<i>88</i>
<i>Figure II.32 : Spectres de transmission du verre TZN de différents couleurs dans le VIS-proche IR (épaisseur = 2mm).....</i>	<i>89</i>
<i>Figure II.33 : Etat de surface du creuset en platine après une synthèse à partir de paratellurite fabriquée au laboratoire. On observe au fond du creuset le dépôt-protecteur. (Diamètre du creuset 50 mm).....</i>	<i>90</i>
<i>Figure II.34 : Profil thermique de synthèse de TZN verre.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure II.35 : Spectres de transmission infrarouge des verres TZN synthétisés sous air (TZN-air) et sous oxygène sec (TZN-ox) (épaisseur = 4mm).....</i>	<i>92</i>
<i>Figure II.36 : Montage utilisé lors de l'étape de pré-séchage.....</i>	<i>93</i>
<i>Figure II.37 : Spectres de transmission des verres TZN synthétisés sous air (TZN-air), sous oxygène sec (TZN-ox) et sous oxygène sec avec pré-séchage (TZN-ox-2) (épaisseur = 4mm).....</i>	<i>94</i>
<i>Figure II.38 : Dispositif expérimental.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure II.39 : Protocole de purification.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure II.40 : Spectres de transmission infrarouge des verres TZN synthétisés sous air (TZN-air), sous oxygène (TZN-ox) et des verres <math>80\text{TeO}_2-7,5\text{ZnO}-2,5\text{ZnF}_2-10\text{Na}_2\text{O}</math> (TZN-25), <math>80\text{TeO}_2-5\text{ZnO}-5\text{ZnF}_2-10\text{Na}_2\text{O}</math> (TZN-50), <math>80\text{TeO}_2-2,5\text{ZnO}-7,5\text{ZnF}_2-10\text{Na}_2\text{O}</math> (TZN-75) et <math>80\text{TeO}_2-10\text{ZnF}_2-10\text{Na}_2\text{O}</math> (TZN-100) également synthétisés sous oxygène (épaisseur = 4mm).....</i>	<i>97</i>
<i>Figure II.41 : Spectres de transmission des TZN verres synthétisés sous air (TZN-air), sous oxygène (TZN-ox), avec ajout de 1000 ppm en <math>\text{TeCl}_4</math> (TZN-1000) et du verre <math>77,5\text{TeO}_2-2,5\text{TeCl}_4-10\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}</math> (TZN-2,5) également synthétisés sous oxygène (épaisseur = 4mm).....</i>	<i>98</i>

<i>Figure II.42 : Coefficients d'absorption (<math>\text{cm}^{-1}</math>) des verres synthétisés selon les protocoles contenant les étapes de purifications complémentaires .....</i>	<i>100</i>
<i>Figure III.1 : Courbe de dispersion des verres de tellurite en fonction de longueur d'onde..</i>	<i>111</i>
<i>Figure III.2 : Dispositif pour fabrication des capillaires du verre de tellurite par rotational casting.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure III.3 : Illustration de fabrication de FOMs par le procédé de stack-and-draw.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure III.4 : Fabrication de FOMs à cœur suspendu par le procédé de stack-and-draw modifié .....</i>	<i>114</i>
<i>Figure III.5 : Fabrication de FOMs à cœur suspendu par la technique d'extrusion .....</i>	<i>115</i>
<i>Figure III.6 : Fabrication de FOMs par la technique de moulage.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure III.7 : Fabrication de FOMs par la technique de perçage .....</i>	<i>117</i>
<i>Figure III.8 : Photo de la préforme de tellurite usinée mécaniquement.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure III.9 : Profil de la rugosité du trou usiné par l'outil appliqué.....</i>	<i>118</i>
<i>Figure III.10 : Schéma (à gauche) et photo (à droite) de la tour de fibrage.....</i>	<i>119</i>
<i>Figure III.11 : Formation de la goutte et conséquent étirage de la fibre.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure III.12 : Profil géométrique des FOMs tirées des préformes élaborées par l'usinage mécanique.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure III.14 : Dispositif expérimental pour la caractérisation des paramètres opto-géométriques.....</i>	<i>122</i>
<i>Figure III.15 : Images collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de <math>2,2 \mu\text{m}</math> de diamètre de cœur et <math>130 \mu\text{m}</math> de diamètre externe (<math>\lambda = 1,55 \mu\text{m}</math>) : a) Propagation de la lumière avant et b) après le dépôt d'une couche métallique In/Ga sur; c) Propagation de la lumière et répartition de l'énergie dans le cœur ; d) Profil du signal à la sortie de la fibre.....</i>	<i>123</i>

<i>Figure III.16 : Distribution de la lumière collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de 2,2 <math>\mu\text{m}</math> de diamètre de cœur et 130 <math>\mu\text{m}</math> de diamètre externe (<math>\lambda = 1,55 \mu\text{m}</math>).....</i>	<i>123</i>
<i>Figure III.17 a) : Distribution de la lumière collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de 5,7 <math>\mu\text{m}</math> de diamètre de cœur et 310 <math>\mu\text{m}</math> de diamètre externe (<math>\lambda = 1,55 \mu\text{m}</math>).....</i>	<i>124</i>
<i>Figure III.17 b) : Distribution de la lumière collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de 5,7 <math>\mu\text{m}</math> de diamètre de cœur et 310 <math>\mu\text{m}</math> de diamètre externe (<math>\lambda = 3,39 \mu\text{m}</math>).....</i>	<i>124</i>
<i>Figure III.18 : Principe de la technique de « cut-back » de mesure des pertes optiques.....</i>	<i>125</i>
<i>Figure III.19 : Dispositif pour la mesure des atténuations spectrales.....</i>	<i>126</i>
<i>Figure III.20 : Atténuation spectrale d'une fibre monoindice de TZN (premier essai).....</i>	<i>127</i>
<i>Figure III.21 : Pertes spectrales de fibres monoindices fabriquées à base de verres synthétisés dans différentes conditions : sous air (TZN-air), sous flux d'oxygène (TZN-ox) et sous flux d'oxygène avec ajout d'agents déshydratants (TZN-50).....</i>	<i>128</i>
<i>Figure III.22 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de dispersion.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure III.23 : Le supercontinuum injecté dans la fibre.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure III.24 : Coupes transverses d'une TZN FOM à cœur suspendu utilisée dans les études de dispersion : (à gauche) vue globale, (à droite) zoom sur le cœur de la fibre.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure III.25 : Dispersion chromatique de FOM 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O à cœur suspendu : les cercles bleus correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne rouge continue correspond à la modélisation numérique.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure III.26 : Modélisation de l'évolution du zéro de dispersion en fonction de la taille du cœur pour les FOMs 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O à cœur suspendu.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure IV.1 : Images MEB d'une TZN FOM à cœur suspendu: (a) vue globale et (b) zoom sur le cœur de la fibre (diamètre de cœur 3,4 <math>\mu\text{m}</math>).....</i>	<i>144</i>
<i>Figure IV.2 : (a) Répartition calculée de l'intensité lumineuse dans le coeur (noir : trous d'air); (b) Aire effective en fonction de la longueur d'onde.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure IV.3 : Aire effective d'une FOM à cœur suspendu en fonction de la taille du cœur... </i>	<i>145</i>

<i>Figure IV.4 : Images MEB des FOMs tirées des préformes élaborées par usinage mécanique.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure IV.5 : Simulation de la dispersion chromatique d'une FOM (diamètre de cœur 2,2 <math>\mu\text{m}</math>) fabriquée en verre de tellurite TZN.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure IV.6 : Atténuation spectrale d'une fibre monoindice de TZN (premier essai).....</i>	<i>147</i>
<i>Figure IV.7 : Génération de supercontinuum dans une fibre tellurite : (a) Simulations numériques et (b) mesures expérimentales obtenues avec une longueur de fibre <math>L_1 = 58 \text{ cm}</math> (pointillés rouges : limite de l'analyseur de spectre optique à 1,75<math>\mu\text{m}</math>) ; (c) Comparaison entre la simulation numérique et la mesure expérimentale (spectromètre IR) pour une longueur de fibre <math>L_2 = 20 \text{ cm}</math>.....</i>	<i>148</i>
<i>Figure IV.8 : Pertes spectrales de fibres optiques monoindices fabriquées à base des verres <math>80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}</math> (TZN-ox) et <math>80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}</math> (TZN-50) synthétisés sous flux d'oxygène.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure IV.9 : Dispositif pour la génération de SC en régime picoseconde.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure IV.10 : Image MEB de la FOM « TZN-ox » à cœur suspendu utilisée dans la génération de SC en régime picoseconde. Diamètre de cœur 3,2 <math>\mu\text{m}</math>.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure IV.11 : Génération de SC dans la FOM « TZN-ox » en régime picoseconde pour différentes puissances crête. . . . .</i>	<i>151</i>
<i>Figure IV.12 : Image MEB de la FOM « TZN-ox » à cœur suspendu utilisée dans la génération de SC en régime picoseconde (diamètre de cœur 3,4 <math>\mu\text{m}</math>).....</i>	<i>152</i>
<i>Figure IV.13: Génération de SC dans la FOM « TZN-ox » en régime picoseconde différentes valeurs de puissance crête.....</i>	<i>152</i>
<i>Figure IV.14: Dispositif pour la génération du SC en régime femtoseconde.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure IV.15: Visualisation de la répartition d'énergie lumineuse dans la fibre.....</i>	<i>154</i>
<i>Figure IV.16: Élargissement spectral (captures d'écran OSA) en fonction de la longueur d'onde de pompe dans la FOM « TZN-ox » (le capteur de l'OSA est localement saturé).....</i>	<i>156</i>

<i>Figure IV.17: Élargissement spectral (captures d'écran OSA) en fonction de la longueur dans la FOM « TZN-ox » obtenu par pompage à 1620 nm.....</i>	<i>156</i>
<i>Figure IV.18: Élargissement spectral (captures d'écran OSA) dans la FOM « TZN-ox » en fonction de la puissance injectée.....</i>	<i>157</i>
<i>Figure IV.19: (a) Elargissement spectral optimal dans la FOM « TZN-ox »; (b) Dispersion d'indice de groupe; <math>\lambda_1 = 1,17\mu\text{m}</math>, <math>\lambda_2 = 2,4\mu\text{m}</math>.....</i>	<i>158</i>
<i>Figure IV.20: Dispositif schématisé utilisé pour la génération de SC en régime femtoseconde à 1745 nm.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure IV.21: Génération de SC en fonction de la longueur de la FOM « TZN-ox » (pompage à 1745 nm).....</i>	<i>160</i>
<i>Figure IV.22 : (a) Résultats expérimentaux de la génération de SC dans la FOM « TZN-ox » (longueur 40 cm) en fonction de la puissance mesurée en sortie ; (b) Simulations numériques correspondantes.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure IV.23 : Dispersion chromatique d'indice de groupe modélisée pour la FOM « TZN-ox » (ligne rouge) et longueurs d'onde des extrémités des élargissements spectraux pour différentes puissances moyennes.....</i>	<i>162</i>
<i>Figure IV.24 : Photos MEB de la FOM « TZN-50 » à cœur suspendu utilisée pour la génération de SC en régime femtoseconde. Diamètre de cœur <math>2,7\mu\text{m}</math>.....</i>	<i>163</i>
<i>Figure IV.25 : Génération de SC dans la FOM « TZN-50 » (longueur 50 cm) en fonction de la puissance mesurée en sortie (pompage à 1725 nm).....</i>	<i>163</i>
<i>Figure IV.26: Génération de SC dans la FOM « TZN-50 » (pompage à 1745 nm) en fonction de la longueur de la fibre.....</i>	<i>164</i>
<i>Figure IV.27: Génération de SC dans la FOM « TZN-50 » (longueur 50 cm) en fonction de la longueur d'onde de pompe.....</i>	<i>165</i>
<i>Figure IV.28 : Génération de lumière visible dans la FOM « TZN-50 » (longueur 50 cm) lors des mesures de SC (pompage à 1745 nm).....</i>	<i>166</i>
<i>Figure IV.29 : Génération de troisième harmonique dans la FOM « TZN-ox » (longueur 20 cm) en fonction de la longueur d'onde de pompe.....</i>	<i>167</i>

# **Introduction**



## **Introduction**

Si le monde connaît les verres de silicates depuis l'époque ancienne, l'existence des verres de tellurite a été mentionnée pour la première fois dans les travaux du chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius en 1834. Par contre, les études de leurs propriétés n'ont débuté que dans des années 50-s du XX<sup>ième</sup> siècle. Ils ont par la suite connu un essor important dans les années 90-s, quand des chercheurs japonais ont commencé des études sur de nouveaux matériaux pour le domaine de l'optoélectronique. Plus précisément ces chercheurs étaient intéressés par des verres présentant des propriétés optiques non linéaires, ce qui est le cas des verres de tellurite. Il faut noter qu'à cette époque les sources laser de haute puissance étaient déjà à disposition. Cela a énormément accéléré les recherches dans cette thématique. De plus, l'apparition des fibres optiques microstructurées (FOMs) a offert de nouvelles opportunités, notamment de renforcer le confinement de la lumière, d'augmenter la non linéarité des fibres et de contrôler les propriétés de dispersion chromatique en ajustant les paramètres opto-géométriques de ces fibres. Ainsi la combinaison de la non linéarité intrinsèque des verres avec la non linéarité extrinsèque associée au guide d'onde a donné des résultats prometteurs. Ainsi la fabrication des FOMs à base de verres de tellurite a permis de développer des élargissements spectraux importants dans le but de fabriquer de nouvelles sources laser infrarouge large bande. L'intérêt de ces sources réside dans leur application en spectroscopie, métrologie, médecine et même dans le domaine militaire. Le principal problème quant à l'utilisation des verres de tellurite sous forme de fibres optiques, comme d'ailleurs pour les autres verres d'oxydes, réside dans les impuretés absorbantes présentes au sein du verre. La plus préjudiciable est l'eau qui se manifeste sous forme de bandes d'absorptions, associées aux différents modes de vibration de la liaison O-H, situées autour de 3  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, cette absorption limite le développement de l'élargissement spectral dans l'infrarouge. Nos travaux de thèse s'inscrivent donc dans une contribution à l'étude de la génération de supercontinuum dans des fibres microstructurées à cœur suspendu en verre de tellurites. Précisons que, au début de ces travaux, l'état de l'art est le suivant : un seul résultat de supercontinuum atteignant 4  $\mu\text{m}$  a été publié, obtenu dans un fragment de quelques millimètres de fibre optique tellurite microstructurée. Les autres résultats de la littérature relatifs aux tellurites font état de supercontinuum ne dépassant pas 2  $\mu\text{m}$ .

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne) en collaboration avec l'Equipe Verres et Céramiques (EVC) de Rennes, la plateforme d'Etudes et de Recherches sur les Fibres Optiques Spéciales (PERFOS) de Lannion, l'Onera de Palaiseau dans le cadre du projet ANR CONFIAN et avec l'Institut Technologique de Toyota (Nagoya, Japon) dans le cadre du programme d'échange Hubert Curien « Sakura ».

Dans le premier chapitre on présente une courte revue sur les fibres optiques microstructurées, notamment, sur les mécanismes de transmission de la lumière ainsi que sur le développement des effets non linéaires conduisant à la génération d'énergie à grandes longueurs d'ondes.

Le deuxième chapitre est dédié aux procédés de fabrication du verre et aux techniques de caractérisations. Dans la première partie on fabrique les verres  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-R}_2\text{O}$  et  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_2\text{O}$  (où  $R = \text{Li, Na et K}$ ) pour sélectionner, selon leurs propriétés thermiques, les compositions pour la futur élaboration des préformes microstructurées et l'étirage de fibres à cœur suspendu. Puis, quand la composition est définie, on optimise les paramètres de synthèse du verre, ce qui constitue la première étape dans la fabrication des FOMs à cœur suspendu. L'accent est donc mis sur les procédés de purification afin de réduire la quantité d'eau dans le verre voire de l'éliminer.

Le troisième chapitre traite de l'élaboration des préformes microstructurées par l'adaptation de la technique du perçage, ce qui rend la fabrication des FOMs plus rapide sans augmentation des pertes. D'autre part, la réalisation d'un cœur solide entouré de seulement trois trous permet de simplifier le processus d'élaboration tout en renforçant le confinement de la lumière guidée par rapport aux FOM à plusieurs couronnes de trous et permet de contrôler les propriétés de dispersion. Nous discuterons aussi des paramètres de fibrage. Seront présentées les caractérisations des fibres telles que leurs paramètres opto-géométriques et leurs propriétés optiques linéaires, les mesures de pertes à l'aide d'une diode laser émettant à  $1,55 \mu\text{m}$  ainsi que les pertes spectrales entre  $1$  et  $5 \mu\text{m}$  et les mesures de dispersion chromatiques des FOM.

Le but principal de nos travaux est la génération d'un supercontinuum et le chapitre IV est dédié à la caractérisation des propriétés non linéaires des FOMs fabriquées en régime pico- et femtosecondes. Les résultats expérimentaux correspondant aux supercontinuum obtenus sont comparés aux modélisations numériques.

**Chapitre I**  
**Le monde des Fibres Optiques**  
**État de l'art**



<b>CHAPITRE I. LE MONDE DES FIBRES OPTIQUES. ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>9</b>
<b>1. DEVELOPPEMENT DES FIBRES OPTIQUES.....</b>	<b>9</b>
<b>2. MECANISMES DE PROPAGATION DE LA LUMIERE.....</b>	<b>13</b>
2.1. PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS UNE FIBRE CONVENTIONNELLE.....	13
2.1.1. Principe de réflexion totale interne.....	13
2.1.2. Structure de la fibre optique conventionnelle .....	15
2.1.3. Mécanisme de propagation de la lumière .....	16
2.1.4. Classification des fibres optiques conventionnelles (à saut d'indice).....	17
2.1.4.1. Modes. Définition.....	17
2.1.4.2. Types de fibres optiques conventionnelles .....	18
2.1.5. Dispersion du signal transmis.....	20
2.2. PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS UNE FIBRE MICROSTRUCTUREE.....	22
2.2.1. Propagation de la lumière dans les FOMs à cœur plein.....	23
2.2.1.1. Mécanisme de guidage.....	23
2.2.1.2. Fibres monomodes .....	23
2.2.1.3. Contrôle de la dispersion .....	25
2.2.2. Propagation de la lumière dans les FOMs à cœur creux.....	26
<b>3. NATURE DES PERTES OPTIQUES.....</b>	<b>26</b>
3.1. ABSORPTION DU MATERIAU .....	27
3.2. DIFFUSION.....	27
3.2.1. Diffusion Rayleigh.....	28
3.2.2. Diffusion de Mie.....	28
3.3. PERTES PAR COURBURE.....	29
3.4. ATTENUATION TOTALE .....	29
<b>4. DEVELOPPEMENT DES EFFETS NON LINEAIRE ET DU SUPERCONTINUUM DANS UNE FOM</b> <b>.....</b>	<b>30</b>
4.1. POLARISATION NON LINEAIRE .....	31
4.2. EFFET KERR OPTIQUE.....	33
4.2.1. Auto-modulation de phase.....	33
4.2.2. Solitons.....	34
4.2.3. Modulation de phase croisée (intermodulation) .....	35
4.2.4. Mélange à quatre ondes .....	35
4.3. DIFFUSION NON LINEAIRE .....	35
4.3.1. Diffusion Raman .....	35
4.3.2. Diffusion Brillouin .....	36
4.4. GENERATION DE SUPERCONTINUUM.....	37
<b>5. MATERIAUX VITREUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE .....</b>	<b>38</b>
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>41</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>42</b>



# **Chapitre I. Le monde des Fibres Optiques. État de l'art**

L'objectif de ce chapitre est de présenter un historique du guidage de la lumière, depuis les fontaines lumineuses jusqu'aux fibres optiques les plus récentes. Nous décrirons ensuite les mécanismes de propagation spécifiques à différents types de fibres, les limitations dues en particulier aux pertes, ainsi que les effets optiques non linéaires mis en jeu lors de la propagation d'impulsions lumineuses.

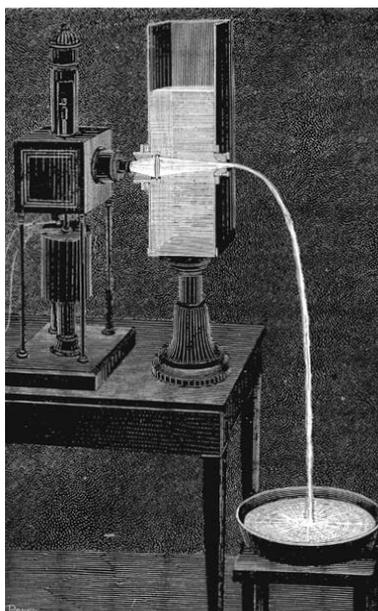
## **1. Développement des fibres optiques**

De nombreuses applications scientifiques, industrielles et domestiques récentes ont pu être développées grâce à la fibre optique. En particulier, le domaine des télécommunications a largement bénéficié des possibilités de transport d'information à haut débit offertes par la fibre optique. Ainsi, le gouvernement français a prévu de faire entrer la FO dans chaque foyer dans les 10 prochaines années.

Il semble que l'histoire de la fibre commence dans l'Égypte ancienne dans les années 1600 av. J.-C. La méthode de fabrication était gardée secrète, c'est pourquoi on ne trouve pas de notes jusqu'à XVIIème siècle [1].

Ce n'est donc qu'en 1825 que les premiers travaux attestés peuvent être situés. L'ingénieur Jean-Daniel Colladon commence des études sur la propagation du son dans l'eau [2]. Par la suite, en 1841, il montre que la lumière peut se propager dans l'eau jaillissant d'une fontaine dite « lumineuse » [3] (Figure I.1). Cette découverte a d'abord trouvé des applications en décoration. On trouve encore de nos jours des fontaines lumineuses dans certaines villes (Figure I.2).

Simultanément aux travaux de J.-D. Colladon, une expérience très similaire est présentée par Jacques Babinet à Paris. Opticien de formation, Babinet décrit le principe du guidage de la lumière [1] dans un jet d'eau ou dans de fins bâtons de verre. Au XIXème siècle, les fibres en verre sont déjà bien connues pour leur utilisation en décoration. Dans les années 1870 les artisans fabriquent des fibres plus fines que la soie.



*Figure I.1 : La fontaine lumineuse de Colladon. 1841.*



*Figure I.2 : La fontaine lumineuse et musicale. Kyoto, Japon. Novembre 2011.*

Petit à petit, la FO quitte le domaine de l'art et rentre dans le monde scientifique. En 1880, des tubes de verre sont utilisés pour l'éclairage domestique par l'ingénieur civil William Wheeler (Massachusetts). En 1888, Roth et Reuss utilisent des tubes de verre comme guides lumineux en médecine. En 1895, l'ingénieur français Henry C. Saint-Réné fait un premier essai d'utilisation de tubes de verre pour la transmission d'images [1]. Cette idée est reprise avec plus de succès par Baird et Hansell en 1926, en utilisant, non plus des tubes,

mais des fibres de verre [4]. Quelques années plus tard, en 1930, Heinrich Lamm réussit à transmettre l'image d'un filament de d'ampoule électrique grâce à des fibres souples en silice.

C'est seulement en 1954 que les propriétés particulières des fibres optiques sont mises à profit par l'invention du fibroscope flexible de Van Heel et Hopkins, appareil permettant la transmission d'images par des fibres en verre. Mais à cause de la mauvaise qualité des fibres utilisées (pertes de 1000 dB/km), la transmission ne pouvait se faire sur une grande distance [5]. Pour cette application le niveau de pertes devait descendre à 10-20 dB/km. De plus, selon E. Snitzer, la fibre devait être monomode [1,4].

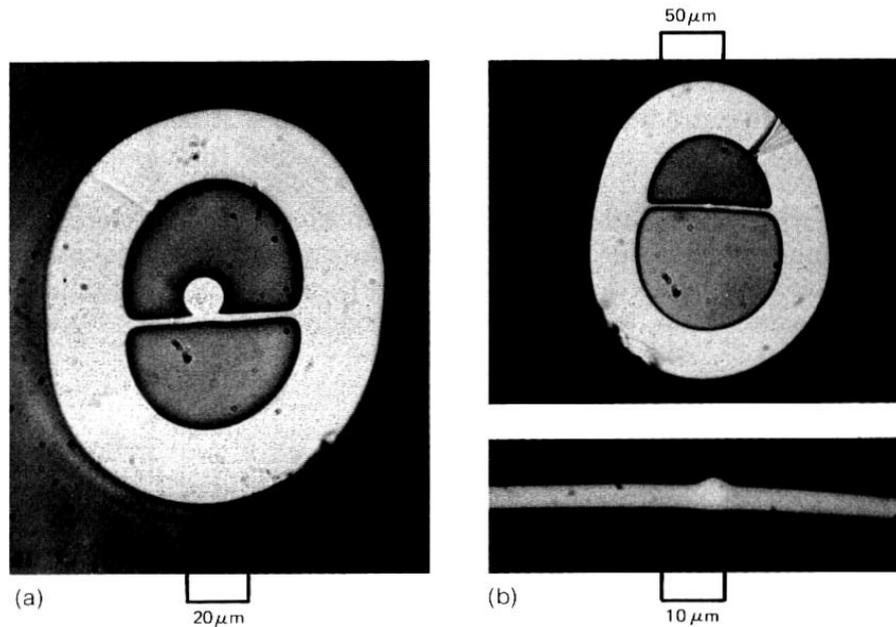
L'invention du laser en 1960 permet de passer outre ce problème de pertes, le signal lumineux étant suffisamment puissant pour être transmis sur une grande distance. En 1964, Charles Kao met en œuvre la première transmission de données par fibre optique [6]. A partir de ce moment, les recherches sur les fibres optiques à base de verre de silice s'amplifient. En 1970, trois chercheurs de la compagnie New-Yorkaise Corning Glass Works, Robert Maurer, Peter Schultz et Donald Keck, fabriquent la première fibre optique ayant des pertes suffisamment faibles pour être utilisées en télécommunications (20 dB/km à 1550 nm) [7]. Cette fibre était en mesure de supporter un débit d'informations 65 000 fois supérieur à celui d'un câble de cuivre [8]. Avec ses minima de pertes à 1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$  et sa bonne aptitude au tirage de fibres optiques, la silice s'est finalement imposée dans le domaine des télécommunications.

Quelques années plus tard (1977), le premier système de communication téléphonique optique est installé au centre-ville de Chicago et la première liaison optique entre deux centres téléphoniques (Tuileries et Philippe-Auguste) est inaugurée à Paris [1,4].

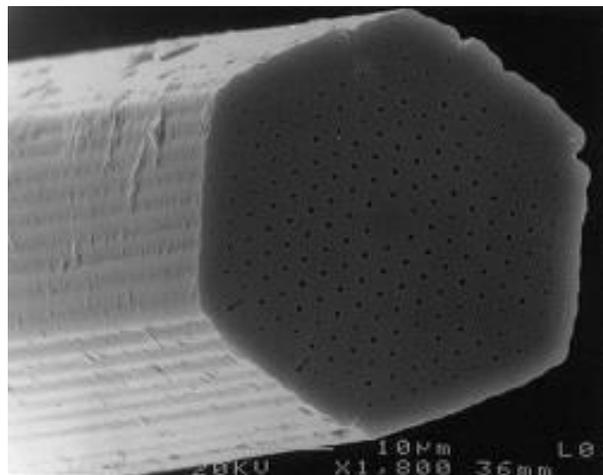
Dans les années 1960 le niveau de pertes optiques dans les fibres silice est de l'ordre de 1000 dB/km [4,5]. En 1975 il est ramené à 20 dB/km et la fabrication passe au niveau industriel [10,11]. 10 ans plus tard, la qualité des fibres est fortement améliorée et les pertes réduites à 0,2 dB/km [9]. En 1988 le niveau de pertes atteint une valeur record de 0,15 dB/km [10].

En parallèle aux recherches liées à l'amélioration de la qualité optique de la silice, d'autres solutions sont étudiées dans le but de diminuer le niveau de pertes. En 1973, P. Kaiser propose une nouvelle géométrie de fibre supposée améliorer l'efficacité de guidage de la lumière (Figure I.3) [11]. Si ces travaux n'ont pas été concluants, les pertes obtenues étant même plus élevées qu'auparavant, ils ont donné naissance à un nouveau type de FOs: les fibres optiques microstructurées (FOMs).

En 1996, le groupe d'Optoélectronique de l'Université de Bath décrit la fabrication de fibres optiques microstructurées obtenues par la réalisation d'un agencement périodique de trous d'air autour d'un cœur de silice (Figure I.4) [12]. Cette architecture particulière induit des propriétés de propagation singulières, inaccessibles aux fibres conventionnelles. De plus, cette géométrie autorise la propagation monomode sur un domaine spectral s'étalant de 450 à 1550 nm. Ces travaux ont marqué le début du développement de fibres de différentes géométries utilisant des verres de différentes compositions.



*Figure I.3 : Profils des fibres silices (a) multimodes et (b) monomodes fabriquées par P. Kaiser en 1973.*



*Figure I.4 : Profil de la première FOM monomode en silice fabriquée par J. C. Knight et al en 1996.*

## 2. Mécanismes de propagation de la lumière

### 2.1. Propagation de la lumière dans une fibre conventionnelle

#### 2.1.1. Principe de réflexion totale interne

Le principe de la réflexion totale interne est à la base de la propagation des ondes lumineuses dans la fibre optique. Ce phénomène est connu depuis l'époque antique, suite aux premiers essais de compréhension et d'explication de la nature de la lumière. Son expression mathématique est apparue seulement au XVII<sup>ème</sup> siècle. En 983, Ibn Sahl découvre la loi de la réfraction optique pour concevoir une lentille de forme hyperbolique, à focalisation parfaite [13]. Ses travaux ont été approfondis par Snell (1621) et Descartes (1637). En conséquence, les lois portent le nom de « lois de Snell-Descartes ». En octobre 2011, un groupe international de chercheurs travaillant à l'université d'Harvard aux États-Unis a généralisé les lois de la réflexion et de la réfraction [14].

Snell et Descartes ont introduit tout d'abord « l'indice de réfraction » comme la capacité de chaque milieu à « ralentir et dévier » la lumière. L'indice de réfraction d'une substance est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et sa vitesse dans le matériau.

$$n = c / v \quad (\text{I.1})$$

Où :

$n$  : indice de réfraction,

$c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $c \approx 3 \times 10^8$  m/s),

$v$  : vitesse de la lumière dans le milieu optique.

Lorsqu'un rayon lumineux passe d'un milieu à un autre milieu d'indice différent, sa vitesse et sa direction de propagation changent. Le rayon se propageant dans le même milieu symétriquement (par rapport à la normale au point d'incidence) au rayon incident est appelé « le rayon réfléchi ». L'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence. Le rayon transmis est appelé « le rayon réfracté ». Selon les lois de Snell-Descartes, lorsqu'un rayon lumineux passe d'un certain milieu à un milieu d'indice inférieur, le rayon réfracté s'éloigne de la normale, et

l'angle de réfraction est plus grand que l'angle d'incidence (Figure I.5 a). Ces lois sont décrites par l'équation suivante :

$$n_1 \cdot \sin\theta_1 = n_2 \cdot \sin\theta_2 \quad (I.2)$$

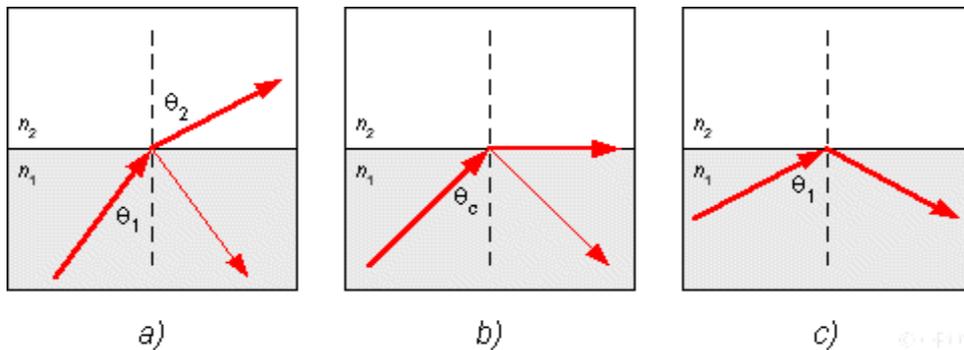
Où :

$n_1$  : indice du milieu incident,

$n_2$  : indice du milieu réfractant,

$\theta_1$  : angle d'incidence,

$\theta_2$  : angle de réfraction.



**Figure I.5 : Lois de Snell-Descartes pour  $n_1 > n_2$  : a) Réfraction et réflexion d'un rayon lumineux pour  $\theta_1 < \theta_c$  ; b)  $\theta_1 = \theta_c$  et c) réflexion totale interne pour  $\theta_1 > \theta_c$ .**

Puisque l'angle de réfraction varie plus rapidement que l'angle d'incidence, il peut arriver que le rayon réfracté soit perpendiculaire à la normale (Figure I.5 b). La valeur correspondante d'angle d'incidence est appelée « angle critique » et peut être calculée par l'équation suivante :

$$\sin\theta_c = n_2 / n_1 \quad (I.3)$$

Où :

$\theta_c$  : angle critique,

$n_1, n_2$  : indice de réfraction des deux milieux.

Quand l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, le rayon n'est plus réfracté mais réfléchi symétriquement par rapport à la normale (Figure I.5 c). Ce phénomène est appelé « réflexion totale interne ». Dans ce cas, la théorie ondulatoire de la lumière implique qu'une partie de l'énergie de l'onde incidente est transmise dans le second milieu sous forme d'une onde dite « évanescente ». Sa densité d'énergie diminue exponentiellement suivant la normale à l'interface pour pratiquement s'annuler à une distance comparable à la longueur d'onde incidente.

Connaissant les indices de réfraction des deux matériaux et l'angle d'incidence, le comportement du rayon lumineux peut donc être prédit (Figure I.5). Ainsi, dans les cas où l'angle d'incidence est inférieur ou égal à l'angle critique, on observe le phénomène de réflexion (Figure I.5 a et b) qui a pour effet, entre autres, de diminuer l'intensité du signal transmis. En incidence normale, le coefficient de réflexion en intensité ( $R$ ) est donné par l'équation suivante, où  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction des deux milieux:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (\text{I.4})$$

Le coefficient de transmission en intensité ( $T$ ) sera calculé comme  $T = 1 - R$  dans le cas de milieux non absorbants. La diminution de l'intensité transmise due à la réflexion est aussi appelée « pertes de Fresnel ». Lorsque la lumière se propage dans l'air avant de pénétrer dans un matériau de haut indice, la perte d'intensité est importante, à cause de la forte différence entre les indices de réfraction concernés. Par exemple, dans le cas du verre de tellurite (indice de réfraction 1,992 à 1,55 $\mu\text{m}$ ), cette valeur atteint 11%.

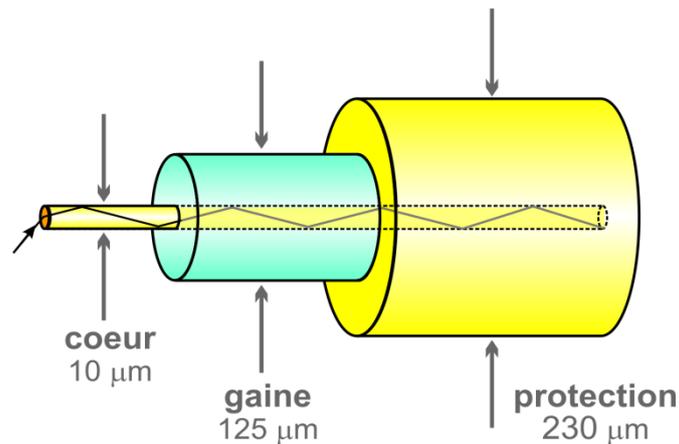
### **2.1.2. Structure de la fibre optique conventionnelle**

La fibre optique est un guide d'onde optique de géométrie cylindrique. Pour assurer la propagation des rayons lumineux, il faut garantir le confinement de la lumière. De plus, la fibre a parfois besoin d'une protection mécanique, car elle est faite de verre, qui est un matériau fragile.

La fibre optique se compose donc de trois parties (Figure I.6) :

- Le cœur, dans lequel a lieu la réflexion totale régie par les lois de Descartes.

- Pour assurer le confinement des ondes optiques dans le cœur, *la gaine optique* est constituée d'un matériau dont l'indice de réfraction est inférieur à celui du cœur. Dans le cas des fibres en silice, on utilise du germanium et du phosphore dans le cœur pour augmenter son indice de réfraction, du bore et du fluor dans la gaine pour le réduire.
- Pour assurer la protection mécanique, la fibre est généralement enrobée d'un film plastique, *le revêtement de protection*.



**Figure I.6 : Structure de la fibre optique conventionnelle.**

### **2.1.3. Mécanisme de propagation de la lumière**

Tous les rayons lumineux injectés dans la fibre ne seront pas guidés dans le cœur. Il existe un angle d'incidence limite au delà duquel le guidage du signal lumineux dans le cœur n'est pas assuré (rayon vert sur la Figure I.7). Il permet de définir le "cône d'acceptance". Arrivant sous cet angle, le rayon sera guidé dans la fibre suivant une direction parallèle à l'axe de cette fibre (rayon rouge sur la Figure I.7). Un rayon dont l'incidence est comprise dans le cône sera guidé suivant le principe de réflexion totale interne à l'interface cœur-gaine (rayon bleu sur la Figure I.7).

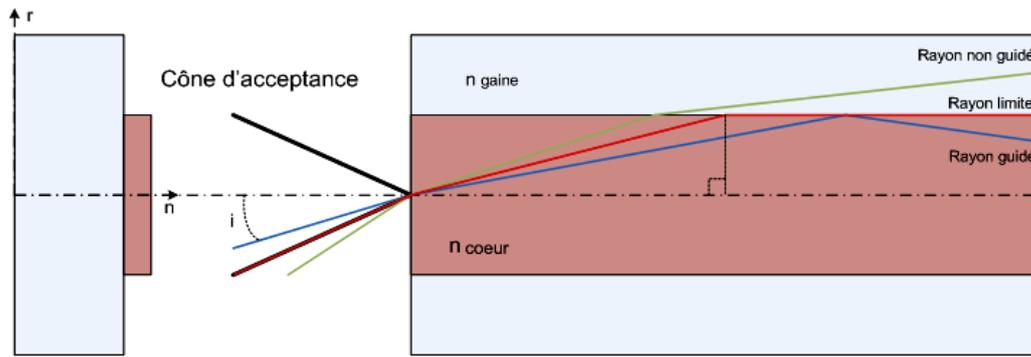


Figure I.7 : Schéma d'injection et de propagation des rayons lumineux dans une fibre conventionnelle à saut d'indice.

Le sinus de l'angle d'incidence limite, appelé "ouverture numérique", est une caractéristique des FOs, et est défini par l'équation suivante :

$$O.N. = \sin(\theta_i) = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (I.5)$$

Où :

$O.N.$  : ouverture numérique,

$\theta_i$  : angle d'incidence,

$n_c$  : indice de réfraction du cœur,

$n_g$  : indice de réfraction de la gaine.

## 2.1.4. Classification des fibres optiques conventionnelles (à saut d'indice)

### 2.1.4.1. Modes. Définition

Du point de vue de l'optique géométrique, tout se passe comme si seul un nombre discret d'angles (contenus dans le cône d'acceptance) donnait lieu à une propagation dans la fibre. Ces différentes valeurs d'angles sont alors associées à différents « modes de propagation ». En toute rigueur, la notion de « modes » résulte de la résolution de l'équation de la propagation de la lumière dans le guide en faisant intervenir les conditions aux limites et la symétrie du problème.

Pour calculer le nombre de modes dans une fibre à saut d'indice, il faut déterminer tout d'abord la valeur de la fréquence normalisée en utilisant l'équation suivante :

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (\text{I.6})$$

Où :

$V$  : fréquence normalisée,

$a$  : rayon du cœur,

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière,

$n_c$  : indice de réfraction du cœur,

$n_g$  : indice de réfraction de la gaine.

Si la fréquence normalisée est inférieure à 2,405 pour une longueur d'onde donnée, la fibre est monomode à cette longueur d'onde. On introduit ainsi la notion de longueur d'onde de coupure pour caractériser une fibre monomode, c'est la longueur d'onde en dessous de laquelle la fibre optique n'est plus monomode. Dans le cas d'une fibre multimode, la fréquence normalisée donne une indication du nombre de modes que cette fibre peut propager (I.7).

$$M = V^2 / 2 \quad (\text{I.7})$$

Où :

$M$  : nombre de modes,

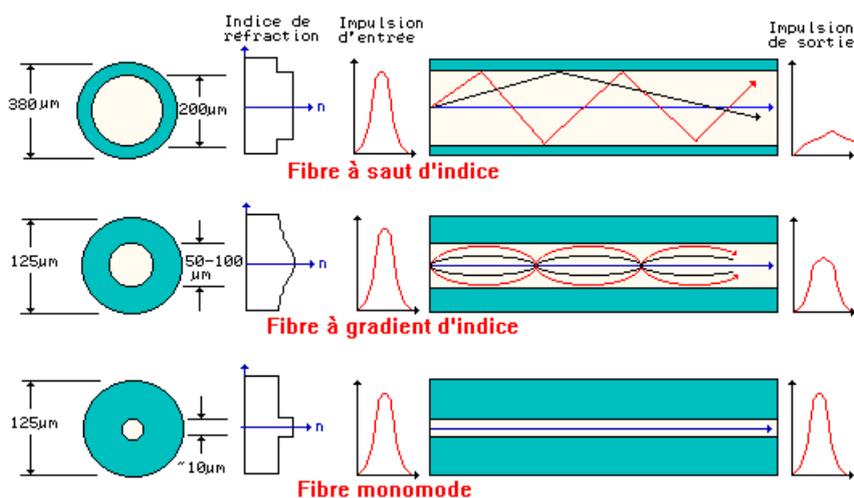
$V$  : fréquence normalisée.

#### **2.1.4.2. Types de fibres optiques conventionnelles**

Les fibres optiques peuvent être classées en deux catégories, multimode et monomode, selon le nombre de modes qu'elles peuvent propager.

Pour la silice, les fibres multimodes ont été les premières à apparaître sur le marché. Elles existent sous forme de fibres à saut ou à gradient d'indice.

Une grande ouverture numérique permet de coupler dans ces guides une grande quantité de lumière, même à partir d'une source assez divergente telle qu'une diode électroluminescente. Par contre, il existe une différence notable dans la longueur du chemin optique parcourue par chacun des modes (Figure I.8), menant à des temps de propagation respectifs différents. Or, pour les applications en télécommunications, il est nécessaire de transférer de l'information binaire avec un débit de plus en plus important, nécessitant donc l'utilisation d'impulsions lumineuses courtes. De telles impulsions, propagées selon plusieurs modes dans une fibre multimodes, subissent un étalement temporel (effet de dispersion intermodale), ce qui limite leur utilisation pour le transfert d'information malgré leur faible coût de fabrication.



**Figure I.8 : Propagation de la lumière dans les différents types de fibres optiques conventionnelles.**

Les fibres à gradient d'indice ont été spécialement conçues pour les télécommunications, afin de minimiser l'effet de dispersion intermodale sans trop réduire l'ouverture numérique, donc l'énergie couplée. Dans ces fibres, l'indice du cœur diminue suivant une loi d'allure parabolique depuis l'axe jusqu'à l'interface cœur-gaine (Figure I.8). De la sorte, les faisceaux suivent une trajectoire d'allure sinusoïdale, ceux ayant le trajet le plus long traversant des milieux d'indice plus faible, ce qui leur confère une plus grande vitesse et permet l'égalisation approximative des temps de propagation. Ces fibres ont donc une bande passante raisonnable, mais leur fabrication est délicate et coûteuse.

Les fibres à saut d'indice présentant un petit diamètre de cœur (quelques microns) et une différence d'indice faible (moins de 0,5 %) sont des fibres monomodes. De telles fibres ne permettent la propagation que d'un seul mode dit « fondamental » (Figure I.8). Contrairement au cas des fibres multimodes, elles ne présentent donc pas de dispersion intermodale, ce qui explique leur rôle très important dans la transmission d'impulsions lumineuses sur de grandes distances. Leur bande passante est très importante mais leur fabrication reste coûteuse.

### **2.1.5. Dispersion du signal transmis**

La dispersion du signal ou « dispersion intramodale » regroupe deux types de dispersion : la dispersion du matériau et celle du guide.

Une impulsion lumineuse n'est jamais rigoureusement monochromatique (en règle général, plus une impulsion est courte, plus son spectre est large). L'indice de réfraction du verre constituant la fibre dépendant de la longueur d'onde de la lumière, les différentes composantes spectrales de l'impulsion se propagent à des vitesses différentes, menant à un étalement temporel de l'impulsion.

La dépendance de l'indice de réfraction vis-à-vis de la longueur d'onde peut être modélisée par les équations de Sellmeier [15]:

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{i=1}^m \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (\text{III.4})$$

Où:

$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c$  : pulsation de la lumière ( $c$  sa vitesse dans le vide),

$\lambda$  : longueur d'onde considérée (dans le vide),

$\lambda_i$  : longueur d'onde dans le vide de la résonance (bande d'absorption)  $i$ ,

$B_j$  : constante associée à la résonance  $i$ .

Toutes ces grandeurs sont déterminées expérimentalement. La sommation se fait sur toutes les fréquences de résonance du matériau étudié. Comme la vitesse de propagation d'une onde monochromatique dans un milieu d'indice  $n(\omega)$  est donnée par  $c/n(\omega)$ , avec  $c$  la

célérité de la lumière dans le vide, une impulsion lumineuse composée de plusieurs composantes spectrales et voyageant au sein d'une fibre optique verra ses composantes spectrales se propager à des vitesses différentes pour finalement engendrer un étalement de l'impulsion. Généralement, on utilise la constante de propagation  $\beta(\omega)$  développée en série de Taylor autour de la fréquence de la porteuse  $\omega_0$  pour rendre compte des effets de la dispersion chromatique [15]:

$$\beta(\omega) = \frac{\omega}{c} n_{\text{eff}}(\omega) = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (\text{III.5})$$

Le paramètre  $\beta_2$  représente la dépendance de la vitesse de propagation de l'énergie vis-à-vis de la fréquence de l'onde. Il est appelé paramètre de dispersion d'ordre 2 et s'exprime en ps<sup>2</sup>/nm.  $\beta_2$  est également nommé « coefficient de dispersion de vitesse de groupe » (GVD). On introduit fréquemment un paramètre  $D$  s'exprimant en ps/km.nm, relié à  $\beta_2$  par [16] :

$$\beta_2 = \frac{\partial \beta_1}{\partial \omega} = -\frac{1}{v_g^2} \frac{\partial v_g}{\partial \omega} \quad (\text{III.6})$$

$$D = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \quad (\text{III.7})$$

La dispersion  $D$  de la fibre est la somme de la dispersion chromatique du matériau  $D_m$  et de la dispersion du guide  $D_g$ , laquelle a pour origine la dispersion chromatique de l'indice effectif :

$$D = D_m + D_g \quad (\text{III.8})$$

L'influence de la dispersion du guide est plus faible et dépend du confinement dû aux caractéristiques opto-géométriques de la fibre. En général, les contributions de ces deux phénomènes varient, avec la longueur d'onde, en sens inverse, ce qui peut conduire à une annulation de la dispersion totale à certaines longueurs d'onde, qu'on appelle « longueurs d'onde de dispersion nulle » (ZDW, Zero Dispersion Wavelength).

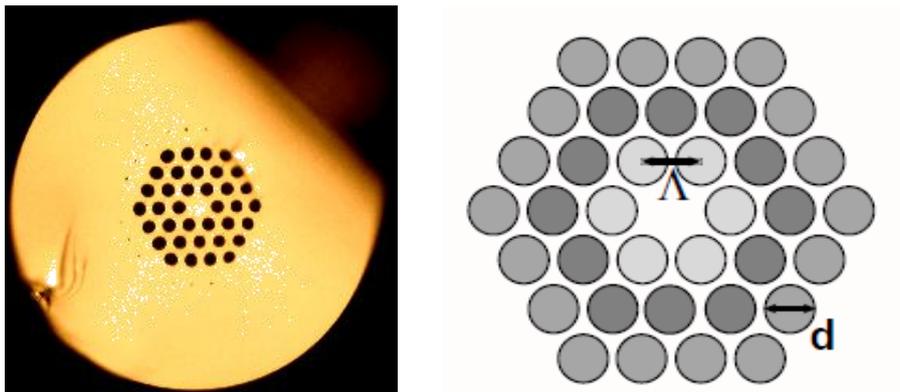
On peut aussi choisir une ZDW en agissant sur le diamètre du cœur et/ou la différence d'indice cœur-gaine (propriétés opto-géométrique).

La longueur d'onde de dispersion nulle permet de définir deux régimes de propagation :

- pour  $D < 0$ , la fibre présente une dispersion dite « normale ». Les composantes basse longueur d'onde d'une impulsion se déplacent plus lentement que les composantes haute longueur d'onde.
- pour  $D > 0$ , la fibre présente une dispersion dite « anormale ». Les composantes haute longueur d'onde d'une impulsion se déplacent plus lentement que les composantes basse longueur d'onde.

## 2.2. Propagation de la lumière dans une fibre microstructurée

La FOM est constituée d'un agencement périodique de trous d'air autour d'un cœur [12], lequel peut être plein ou creux. On distingue deux types de guidage. Dans le cas des FOMs à cœur plein, le guidage se fait par réflexion totale interne. Si le cœur est creux, le guidage est basé sur les bandes photoniques interdites (BPI). En ajustant les paramètres opto-géométriques (la distance entre les centres de deux trous ( $\Lambda$ ) appelée « pas du réseau » et le diamètre des trous ( $d$ ) Figure I.9), on contrôle les propriétés de guidage.



*Figure I.9 : Exemple du profil géométrique d'une section de FOM à cœur plein.*

## 2.2.1. Propagation de la lumière dans les FOMs à cœur plein

### 2.2.1.1. Mécanisme de guidage

Les FOMs à cœur plein présentent de nombreuses analogies avec les fibres à saut d'indice standard. L'agencement périodique des trous d'air forme une gaine d'indice effectif ( $n_{geff}$ ) inférieur à l'indice du matériau constitutif du cœur. En pratique,  $n_{geff}$  correspond à l'indice effectif du mode de plus haut indice effectif autorisé à se propager dans la gaine. Le guidage de la lumière se fait par réflexion totale interne. Le confinement de la lumière dans une fibre photonique à cœur plein est toutefois beaucoup plus fort que dans une fibre à saut d'indice.

Pour assurer le guidage de la lumière dans le cœur, il faut que la constante de propagation  $\beta$  respecte la condition (I.8), pour laquelle seule une onde évanescente peut exister dans la gaine. Si la valeur de  $\beta$  est inférieure à la constante de propagation maximale autorisée dans la gaine, la lumière va fuir dans celle-ci.

$$kn_g < \beta < kn_c \quad (I.8)$$

Où :

$n_c$  : indice de réfraction du cœur,

$n_g$  : indice de réfraction de la gaine,

$kn_c$  : constante de propagation maximale autorisée dans le cœur,

$kn_g$  : constante de propagation maximale autorisée dans la gaine.

### 2.2.1.2. Fibres monomodes

Les propriétés de guidage des FOMs dépendent de leurs paramètres optogéométriques. Par exemple, un rapport des paramètres  $d$  et  $\Lambda$  bien choisi pour une fibre à cœur haut indice peut permettre d'obtenir une propagation monomode sur tout le domaine de transparence de la fibre. La Figure I.10 met en évidence un exemple de l'influence des paramètres optogéométriques sur la fréquence normalisée  $V_{eff}$ . Dans les fibres à saut d'indice, la propagation monomode correspond à une fréquence normalisée inférieure à 2,405. Pour la calculer dans le cas des FOM, on utilise la même équation que pour les à saut d'indice, dans

laquelle l'indice de réfraction de la gaine est remplacé par l'indice effectif de la gaine microstructurée (I.9).

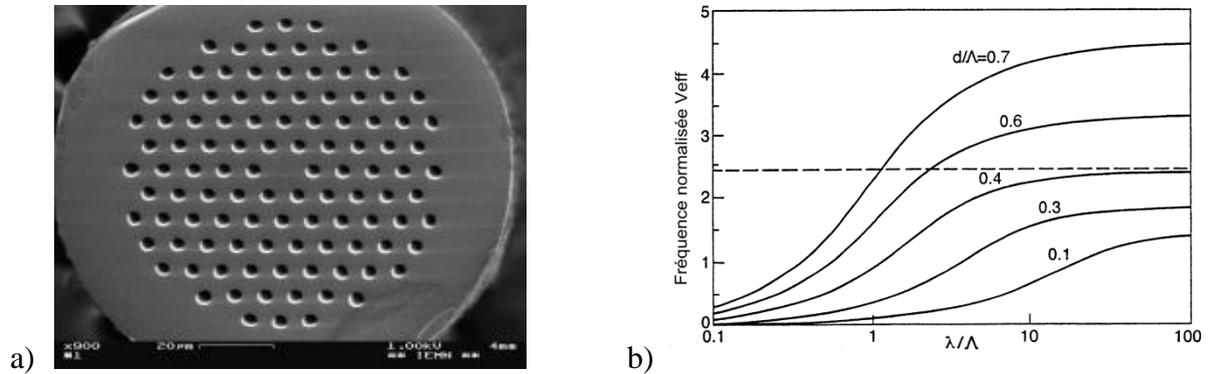


Figure I.10 : a) Profil géométrique de FOM monomode en silice; b) Influence des paramètres opto-géométriques sur la fréquence normalisée des modes guidés.

Ainsi, pour un rapport des paramètres  $d$  et  $\Lambda$  inférieur à 0,4, les fibres peuvent être monomodes quelle que soit la longueur d'onde. Il est donc possible de réaliser une fibre monomode large bande possédant un cœur de très grande dimension [17, 18].

$$V_{eff} = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_{geff}^2} \quad (I.9)$$

Où :

$V_{eff}$  : fréquence normalisée,

$a$  : rayon du cœur,

$\Lambda$  : longueur d'onde du rayon propagé,

$n_c$  : indice de réfraction du cœur,

$n_{geff}$  : indice effectif de la gaine microstructurée.

### 2.2.1.3. Contrôle de la dispersion

Les FOMs à cœur plein permettent une grande liberté de choix des paramètres géométriques. On peut ainsi modifier les propriétés de dispersion. Si on envisage une FOM à cœur plein entouré de petits trous, l'influence de leur taille sera limitée et la dispersion de la fibre sera proche de la dispersion du matériau. Par contre, dès que le diamètre des trous commence à augmenter pour un pas du réseau fixé, la forme de la courbe de dispersion de la fibre change significativement (Figure I.11). Sachant que la fibre peut assurer le guidage monomode quand  $d/\Lambda=0,4$  [15], on essaiera de respecter cette condition pour la conception des fibres. La Figure I.12 montre l'influence du changement du pas du réseau sur la valeur de la dispersion [19, 20].

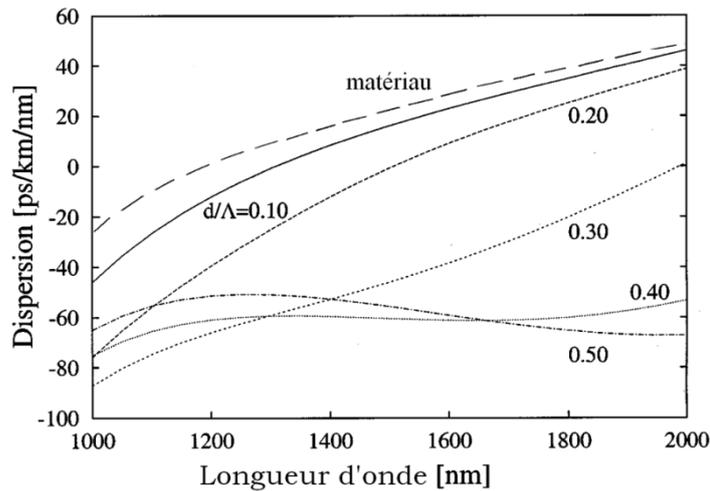


Figure I.11 : Dispersion pour différents diamètres de trous. Le pas du réseau est fixé à  $\Lambda = 2,3\mu\text{m}$ .

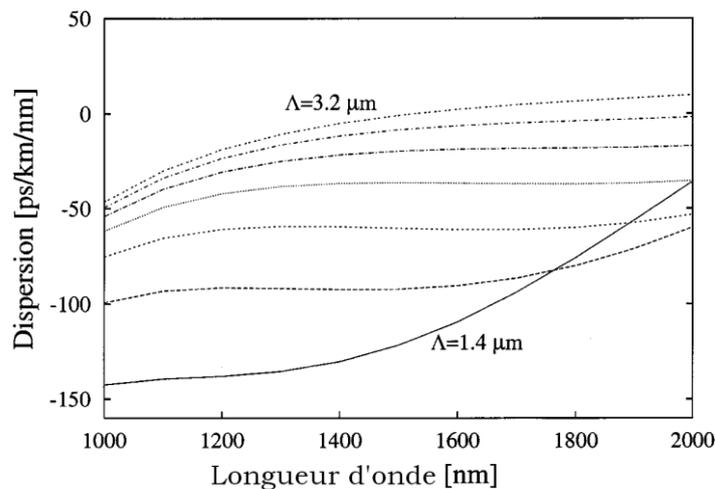


Figure I.12 : Dispersion pour différents pas respectant la condition  $d/\Lambda = 0,4$ .

### **2.2.2. Propagation de la lumière dans les FOMs à cœur creux**

Dans ces fibres dites à « cristaux photoniques », l'indice de cœur est inférieur à l'indice effectif de la gaine, ce qui rend impossible la propagation par réflexion totale interne.

Le mécanisme de guidage de la lumière repose dans ce cas sur l'existence de bandes photoniques interdites (BPI). Concrètement, il existe des plages de fréquences pour lesquelles la propagation de la lumière est impossible dans la gaine mais autorisée dans le cœur [21], de manière analogue aux niveaux d'énergie des électrons qui ne peuvent se trouver que dans les bandes de conduction et de valence dans les semi-conducteurs. Les cristaux photoniques peuvent ainsi, d'une certaine façon, être assimilés à des « semi-conducteurs de lumière » [22].

La largeur de la bande interdite photonique dépend de la différence des indices de réfraction entre le cœur et la gaine microstructurée [23] et du pas du réseau [24]. Par rapport aux FOMs à cœur plein, le guidage dans les FOMs à cœur creux est toujours assuré quel que soit l'indice de réfraction du cœur [25]. Ce phénomène s'explique par le fait que les propriétés de guidage dépendent uniquement de la structure de la gaine.

Les FOMs à cœur creux autorisent une grande diversité de profils. Tout comme pour les FOMs à cœur plein, le contrôle des propriétés de guidage dans les FOMs à cœur creux nécessite de changer le pas du réseau et la taille des trous. On peut également modifier la forme et la taille du trou central (le cœur), indépendamment des paramètres de la gaine microstructurée [19].

## **3. Nature des pertes optiques**

Au cours de sa propagation dans la fibre, une impulsion lumineuse subit toujours des dégradations: d'une part, son amplitude diminue (atténuation), d'autre part l'impulsion « s'étale » temporellement (dispersion). De nombreux phénomènes participent à l'atténuation de l'impulsion. On distingue généralement ceux qui relèvent du matériau (absorption, diffusion) de ceux qui relèvent de « fuites » d'énergie hors de la fibre (propagation).

### **3.1. Absorption du matériau**

Il existe deux types d'absorption du matériau : l'absorption intrinsèque et l'absorption extrinsèque.

L'absorption intrinsèque est causée par l'interaction de la lumière guidée avec les principaux constituants du verre: dans le domaine des petites longueurs d'ondes, l'énergie du rayonnement est suffisante pour exciter les électrons externes des atomes constituant le verre et la transmission lumineuse chute. Par analogie aux semi-conducteurs cristallins, la longueur d'onde de coupure correspondante est appelée « gap ». Dans le domaine des grandes longueurs d'onde, l'énergie du rayonnement correspond à l'énergie de vibration des liaisons des constituants du verre (absorption multiphonon), et au delà le verre ne transmet plus la lumière. Ces deux bandes d'absorption limitent la fenêtre de transparence du verre et déterminent le minimum possible de pertes dans cette fenêtre.

L'absorption extrinsèque a pour origine l'interaction de la lumière guidée avec les impuretés contenues dans le verre. Celles-ci peuvent être des métaux de transition (comme  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ) qui absorbent dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 600 nm et 1600 nm. Dans les fibres en silice, une concentration de ces ions de l'ordre de 1 ppm entraîne des atténuations de l'ordre de 1 à 3 dB/km. Ce niveau de pertes peut être réduit significativement par purification des précurseurs jusqu'à des concentrations autour de 1 ppb. La présence des ions hydroxyles OH (eau dans le matériau) rentre aussi dans ce type d'atténuation, les longueurs d'onde d'absorption correspondantes étant comprises entre 700 nm et 6300 nm. Ces impuretés sont plus difficiles à enlever. Actuellement, avec les nouvelles technologies de fabrication, il est possible d'obtenir des fibres en silice avec des concentrations en ions OH en dessous de 1ppm [26].

### **3.2. Diffusion**

L'atténuation par diffusion est due à l'interaction de la lumière guidée avec le matériau. Il existe deux types de diffusion : la diffusion linéaire (élastique), pour laquelle les photons diffusés gardent la même fréquence, et la diffusion non linéaire (inélastique), pour laquelle les photons diffusés voient leur fréquence modifiée. Cette dernière sera abordée dans

le paragraphe 4. On distingue deux sous-types de diffusion linéaire : la diffusion Rayleigh et la diffusion de Mie.

### **3.2.1. Diffusion Rayleigh**

Ce phénomène a été découvert par le physicien anglais John William Strutt, plus connu sous le nom de Lord Rayleigh. Le champ électrique d'une onde lumineuse incidente sur un atome déforme le nuage électronique de l'atome, ce qui mène à la création d'un dipôle induit. C'est le rayonnement isotrope de ce dipôle à la longueur d'onde de la lumière incidente qui constitue la diffusion Rayleigh.

L'intensité diffusée est proportionnelle au diamètre des particules et inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde :  $I \propto \frac{1}{\lambda^4}$ . L'atténuation due à la diffusion Rayleigh diminue donc vers les grandes longueurs d'ondes [27]. Pour cette raison les courtes longueurs d'onde ne sont pas utilisées en télécommunications, leurs atténuations minimales étant limitées par la diffusion Rayleigh.

### **3.2.2. Diffusion de Mie**

Ce type de diffusion a été découvert par le physicien allemand Gustav Mie. Le phénomène est causé par l'interaction de la lumière guidée avec des particules de taille comparable à la longueur d'onde. L'origine de cette diffusion vient de la présence de fluctuations d'indice de réfraction dans le cœur et la gaine (inhomogénéité du verre, impuretés, défauts...). L'intensité diffusée est inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde :  $I \propto \frac{1}{\lambda^2}$ . Réduire ou éliminer ce type d'atténuation est possible par l'amélioration de la qualité du verre. Aujourd'hui, dans les fibres commerciales en silice, la diffusion de Mie est négligeable [23].

### 3.3. Pertes par courbure

Du fait de courbures ou de la présence de défauts à l'interface cœur/gaine (micro-courbures) de la fibre, la condition de réflexion totale peut ne plus être remplie : une partie de l'énergie est alors découplée dans la gaine. Par exemple, une fibre monomode silice peut avoir des pertes par courbure de 0,005 dB/m lorsque le rayon de courbure est de 30 mm [28].

### 3.4. Atténuation totale

L'atténuation d'une fibre, qui prend en compte l'ensemble des pertes évoquées précédemment, est calculée à partir des puissances optiques mesurées à l'entrée et à la sortie de cette fibre (I.10). Elle est généralement exprimée en décibels par unité de longueur (dB/m ou dB/km).

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L} \log \frac{P}{P_0} \quad (\text{I.10})$$

Où :

$\alpha(\lambda)$  : atténuation,

L : longueur de la fibre,

$P_0$  : Puissance du signal couplé dans la fibre,

P – Puissance du signal après propagation sur une longueur L de fibre.

Pour une fibre donnée, l'atténuation est fonction de la longueur d'onde (Figure I.13).

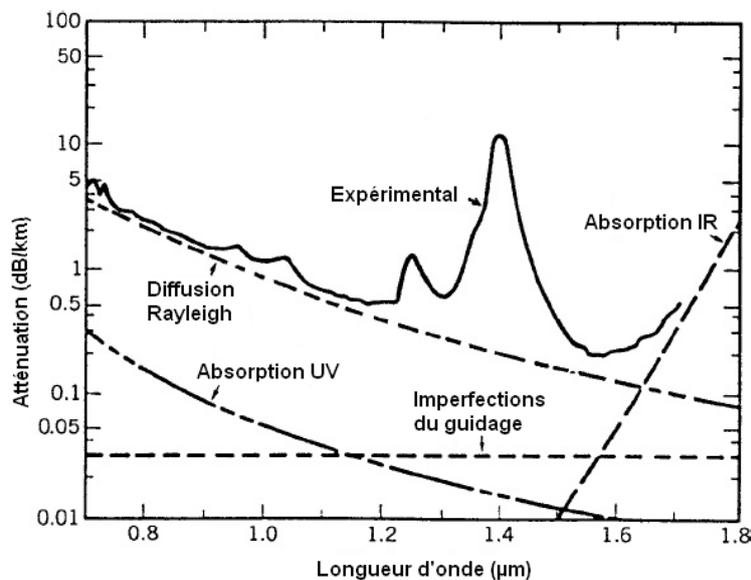


Figure I.13 : Atténuation spectrale d'une fibre monomode en silice [29].

## **4. Développement des effets non linéaire et du supercontinuum dans une FOM**

Nous nous intéressons à l'effet d'élargissement spectral d'une impulsion à forte puissance crête dans une fibre constituée d'un matériau hautement non linéaire, dans laquelle le confinement de guidage des modes est important. Cet élargissement spectral, appelé « supercontinuum » (SC), a pour origine un certain nombre d'effets optiques non linéaires. Un des paramètres essentiels pour l'obtention d'un supercontinuum est donc la puissance crête des impulsions de pompe.

D'un point de vue historique, les premières expériences d'optique non linéaire n'ont pu être réalisées qu'à partir des années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des lasers [30], et en particulier des lasers impulsions. Dès cette époque on a pu être observé que, lors de la propagation d'une impulsion lumineuse dans un milieu non linéaire, différents processus pouvaient être mis en jeu simultanément [31, 32].

Ainsi, des élargissements spectraux notables ont été observés pour la première fois dès 1963 [33]. La génération d'un spectre blanc, car couvrant tout le visible, dans un matériau massif (un verre borosilicate BK7) est effectuée en 1970 par Alfano et Shapiro [34] par utilisation d'impulsions picosecondes (énergie 5 mJ à 532 nm).

Dans les années 1970 et 1980, de nombreuses tentatives ont été faites pour générer un SC dans les fibres silice. En 1976, Lin et Stolen obtiennent un élargissement spectral s'étalant sur 200 THz vers les longueurs d'ondes supérieures à celles de la pompe [35]. Les résultats les plus remarquables sont obtenus avec le développement des FOMs dans les années 1990, fibres connues pour leur aptitude à confiner efficacement la lumière, la liberté dont on dispose dans l'élaboration de leur géométrie permettant l'ajustement de leur dispersion à la longueur d'onde de pompe. En même temps, la forte non linéarité des FOMs rend possible l'utilisation d'impulsions de plus faible puissance. En 2000, J. K. Ranka et al [36] ont injecté des impulsions de 100 fs à 770 nm dans 75 cm d'une FOM dont le zéro de dispersion était situé autour de 770nm. L'élargissement spectral obtenu s'étalait de 400 à 1500 nm (Figure I.14).

La génération de SC a rapidement trouvé des applications en spectroscopie, métrologie, médecine et dans le domaine militaire [37-40].

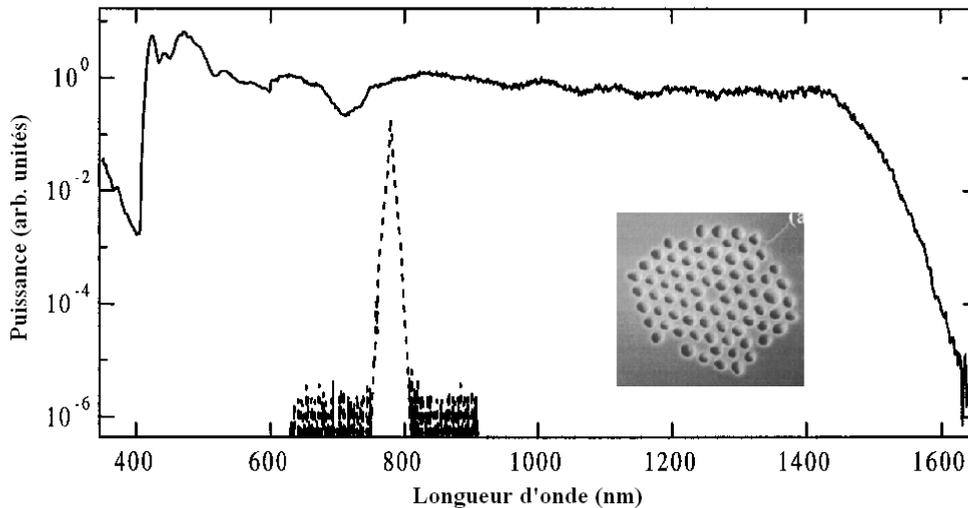


Figure I.14 : Première génération de SC dans une FOM en silice [33] par pompage autour de 780 nm.

L'importance de l'élargissement spectral observé en sortie d'une FOM dépend de plusieurs paramètres (longueur de fibre, puissance crête injectée et longueur d'onde de l'impulsion pompe), mais le phénomène prend sa source dans les propriétés optiques non linéaires du matériau. Nous allons donc dans la suite, après un bref rappel concernant les polarisations linéaire et non linéaire engendrées dans un matériau soumis à un champ électromagnétique, examiner les phénomènes optiques non linéaires qui en découlent et dont la génération de supercontinuum tire parti.

#### 4.1. Polarisation non linéaire

Lorsqu'un milieu diélectrique est soumis à un champ électrique, le milieu se polarise. Le champ vu localement par le matériau résulte alors du champ appliqué sur le matériau et du champ de polarisation induit. Lorsque le champ électrique appliqué est faible, la polarisation induite est proportionnelle à ce champ. Lorsque le champ appliqué atteint des valeurs de l'ordre de grandeur des champs intra-atomiques, la polarisation induite n'est plus proportionnelle à ce champ : on entre alors dans le domaine de l'optique non linéaire.

D'un point de vue microscopique, chaque atome ou molécule d'un matériau diélectrique est entouré d'un nuage électronique susceptible de se déformer sous l'action d'un champ électrique, créant ainsi un dipôle électrique (polarisabilité électronique). Ce dipôle, pour une

petite déformation, est proportionnel au champ, mais si la déformation est trop importante, ce n'est plus le cas.

La somme vectorielle des dipôles microscopiques engendre la polarisation macroscopique. Cette polarisation peut être écrite sous sa forme la plus générale (I.11) :

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots) \quad (\text{I.11})$$

Où :

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide,

$\chi^{(i)}$  : susceptibilité diélectrique d'ordre  $i$ , caractéristique du matériau.

Cette polarisation peut être décomposée selon une composante linéaire (I.12) et une contribution non linéaire (I.13).

$$P = P_L + P_{NL}$$

$$P_L = \varepsilon_0\chi^{(1)}E \quad (\text{I.12})$$

$$P_{NL} = \varepsilon_0(\chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots) \quad (\text{I.13})$$

La partie linéaire (I.12) décrit l'optique linéaire classique (lois de Snell-Descartes, diffusion Rayleigh...), pour laquelle la fréquence de l'onde rayonnée est identique à celle de l'onde initiale.

Les effets non linéaires peuvent être classés en fonction des différents ordres.

Pour les milieux amorphes (par exemple, les verres) ou cristallins possédant un centre de symétrie, la susceptibilité non-linéaire du second ordre est nulle. Ceci est bien sûr valable pour tous les ordres de polarisation paires.

Les phénomènes non linéaires du troisième ordre ont une amplitude plus faible que ceux du second ordre. En pratique, ils sont cependant très importants car ils constituent les premiers effets non linéaires rencontrés dans les verres.

Selon le mécanisme mis en jeu, les effets de polarisation non linéaire induits par la susceptibilité d'ordre 3 peuvent être divisés en :

- effets élastiques sans échange d'énergie entre le rayonnement et le milieu de propagation (effet Kerr),
- effets inélastiques ou diffusion non linéaire, correspondant à un échange d'énergie entre le rayonnement incident et le matériau (diffusions Raman et Brillouin).

## 4.2. Effet Kerr optique

L'effet électro-optique Kerr (modification de l'indice sous l'effet d'un champ électrique statique) a été découvert en 1875 par le physicien écossais John Kerr. Lorsqu'un matériau à effet Kerr est soumis au champ électrique d'une onde lumineuse d'intensité  $I$ , son indice de réfraction s'écrit :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{I.14})$$

Où :

$n$  : indice de réfraction,

$n_0$  : indice de réfraction linéaire,

$n_2$  : indice de réfraction non linéaire,

$I$  : intensité lumineuse.

Selon l'équation I.14, l'indice de réfraction est constitué d'une composante linéaire liée à la susceptibilité diélectrique du premier ordre et d'une composante non linéaire liée à la susceptibilité diélectrique du troisième ordre. Lorsque l'intensité du champ électrique est faible, la contribution non linéaire à l'indice de réfraction peut être négligée. Dans le cas contraire, elle doit être prise en compte.

Pour la silice, la valeur de l'indice de réfraction non linéaire est de  $3,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$  à  $1,06 \mu\text{m}$  [41]. Pour le verre de tellurite, elle est de  $3,8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$  à  $1,55 \mu\text{m}$  [42].

L'effet Kerr est à l'origine, entre autres, des phénomènes d'auto-modulation de phase et de modulation de phase croisée.

### 4.2.1. Auto-modulation de phase

Lors de l'interaction d'un champ électrique avec un milieu non linéaire, on observe une modification de l'indice de réfraction due à l'effet Kerr. Cette modification momentanée et locale induit en retour une modulation de phase du champ électrique. Cet effet conduit à la diminution de la fréquence instantanée de l'onde à l'avant de l'impulsion et à son augmentation à l'arrière de l'impulsion (Figure I.15). L'auto-modulation de phase introduit donc un élargissement du spectre, alors que l'enveloppe temporelle de l'impulsion reste

inchangée. La conjugaison de la dispersion et de l'auto-modulation de phase engendre des impulsions à faible dispersion appelées « solitons temporels ». Ils sont utilisés dans la transmission longue distance des informations.

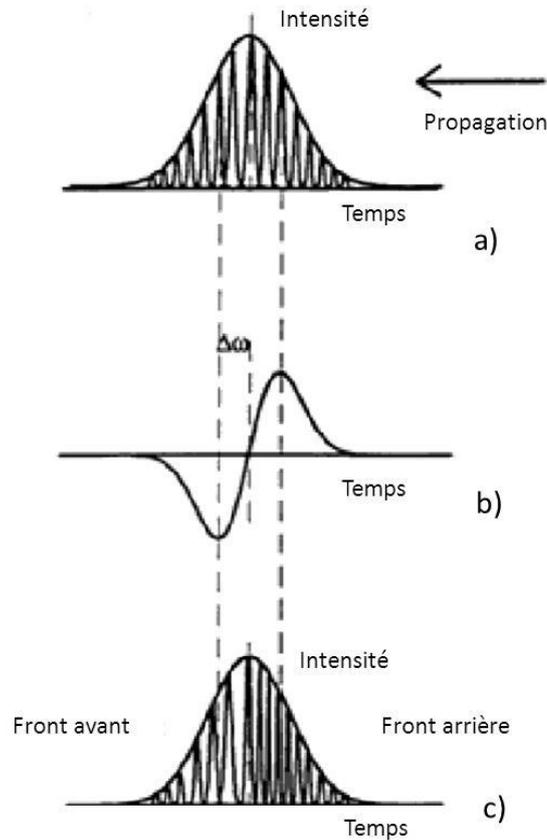


Figure I.15 : Mécanisme d'auto-modulation de phase : a) Profil Gaussien de l'intensité du signal ; b) Modulation de la fréquence ; c) Profil de l'impulsion modulée en fréquence.

#### 4.2.2. Solitons

En règle générale, un soliton est défini comme une onde qui se propage en ignorant les lois classiques de la dispersion de l'énergie. Cette onde est suffisamment intense pour exciter un effet non linéaire qui va compenser l'effet normal de dispersion [43, 44]. En optique, on distingue deux types de solitons :

- les solitons temporels résultant des effets de dispersion et de non linéarité Kerr,
- les solitons spatiaux résultent des effets de diffraction et de non linéarité Kerr.

### **4.2.3. Modulation de phase croisée (intermodulation)**

Une autre conséquence de l'effet Kerr est observée dans le cas où plusieurs impulsions se propagent dans la fibre. L'indice de réfraction « vu » par une de ces impulsions se trouve modifié par l'effet Kerr engendré par les autres. Ce phénomène s'appelle « modulation de phase croisée ».

### **4.2.4. Mélange à quatre ondes**

Ce phénomène correspond à l'interaction de trois ondes électromagnétiques, qui génèrent ou en amplifient une quatrième. Leurs fréquences sont reliées par l'expression suivante (I.16) :

$$\omega_4 = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \quad (\text{I.15})$$

En théorie les différentes combinaisons de fréquences sont possibles. En pratique certaines sont limitées en efficacité par l'accord de phase.

## **4.3. Diffusion non linéaire**

Elle représente l'interaction inélastique d'ondes électromagnétiques avec le matériau. On distingue deux effets : la diffusion Raman et la diffusion Brillouin [45]. A basse puissance d'impulsion, leur contribution est négligeable mais peut devenir importante à forte puissance. Les diffusions Raman et Brillouin ont été observées pour la première fois dans les FOs dans les années 1970 [46-49].

### **4.3.1. Diffusion Raman**

La diffusion Raman a été découverte indépendamment en 1928 par les physiciens Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstam. Cet effet consiste en un échange d'énergie entre le photon incident et l'atome (ou la molécule) via la création ou l'annihilation

d'un phonon optique. Si en résultat d'une telle interaction on obtient, en plus d'un phonon, un photon d'énergie plus basse (décalée vers le rouge) que celle du photon incident, on parle de décalage Stokes (Figure I.16). Si l'interaction d'un photon avec un phonon mène à l'émission d'un photon d'énergie plus haute que celle du photon incident, on parle de décalage anti-Stokes. La lumière est décalée vers le bleu ou vers les plus courtes longueurs d'onde. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente (Figure I.16).

S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique, la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée, et on retrouve la diffusion Rayleigh.

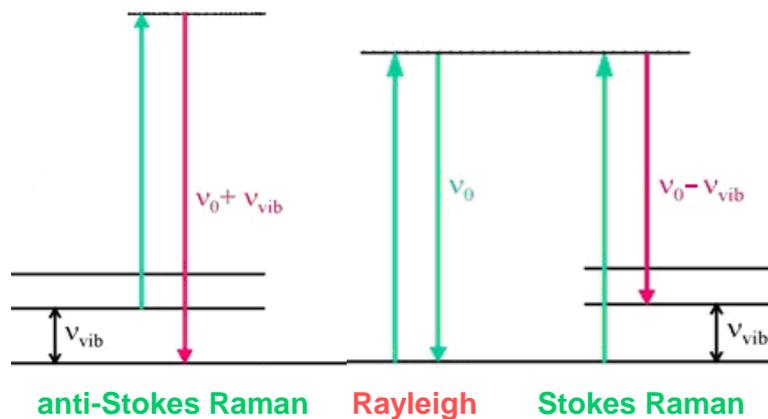


Figure I.16: Mécanisme des diffusions Raman et Rayleigh.

### 4.3.2. Diffusion Brillouin

La diffusion de la lumière résultant de l'interaction avec les phonons acoustiques d'un milieu porte le nom de diffusion Brillouin. Ce phénomène a été découvert par Léon Brillouin en 1914 [50, 51]. L'énergie de vibration moléculaire fournit des phonons acoustiques pouvant interagir avec la lumière pour donner naissance, par un processus comparable à celui impliqué dans la diffusion Raman, à des photons et des phonons acoustiques.

L'onde acoustique ainsi générée module l'indice de réfraction du milieu en constituant un réseau d'indice local de type Bragg, qui réfléchit alors une partie de la lumière incidente

sous la forme d'une onde Stokes. La diffusion Brillouin se produit donc dans le sens opposé à celui de la propagation de la lumière.

Les décalages en fréquence observés sont de l'ordre de 1 à 200 GHz, à comparer aux décalages Raman (supérieures à 300GHz). La largeur des bandes Brillouin est plus faible que celle des bandes Raman.

La diffusion Brillouin peut être observée spontanément même à faible puissance de pompe. Par contre, le développement de la diffusion Brillouin stimulée, pour laquelle les phonons acoustiques mis en jeu sont générés par l'onde optique elle-même, nécessite une puissance importante.

#### **4.4. Génération de supercontinuum**

L'ensemble des effets non linéaires évoqués précédemment contribue à engendrer un élargissement spectral des impulsions lumineuses se propageant dans un milieu présentant de l'effet Kerr. On parle alors de supercontinuum. L'ampleur de cet élargissement dépend fortement du régime temporel impulsionnel de la source de pompe. Ainsi, des impulsions dite « ultracourtes » de type femtoseconde favoriseront l'auto-modulation de phase et la création de solitons, tandis que des régimes impulsionnels de type nanoseconde favoriseront les effets Raman et Brillouin.

Dans les fibres optiques, la diffusion Raman stimulée et l'auto-modulation de phase sont responsables d'un élargissement spectral vers les grandes longueurs d'onde [52], tandis que la modulation de phase croisée intervient dans l'élargissement spectral vers les courtes longueurs d'onde. Les longueurs d'onde générées par le mélange à quatre ondes peuvent aussi contribuer à l'élargissement spectral.

Outre la non linéarité Kerr présentée par le matériau, d'autres paramètres peuvent influencer l'efficacité de génération d'un supercontinuum, en particulier la longueur de fibre utilisée (effet cumulatif). Cependant, les pertes optiques doivent dans ce cas être prises en compte.

## 5. Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire

Les premiers travaux sur le développement et les applications des FOs ont concerné les fibres en silice. Ce matériau est connu comme le meilleur des matériaux bas coût. De plus, il permet de fabriquer des fibres à faibles pertes. Mais à cause de l'absorption multiphonon, les pertes optiques augmentent rapidement pour les longueurs d'onde au-delà de 1,8  $\mu\text{m}$ . En conséquence, les travaux se sont orientés vers la recherche de matériaux possédant à la fois une fenêtre de transparence dans l'infrarouge plus large que celle de la silice et des propriétés non linéaires importantes.

Les verres de chalcogénures sont connus pour leur transparence jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ , ce qui permet l'exploitation des fenêtres de transparence atmosphériques dans le moyen infrarouge (Figure I.17).

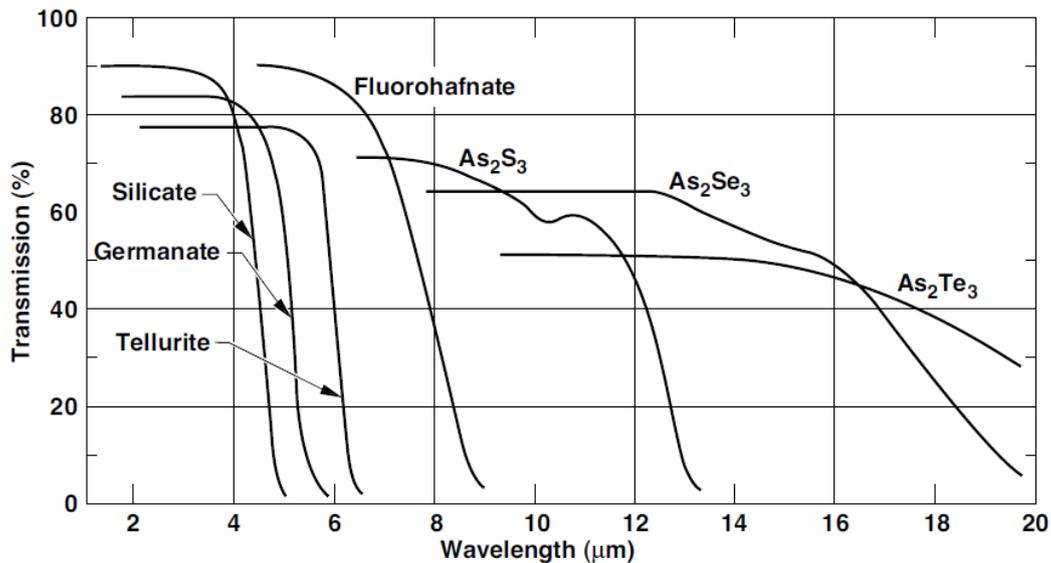


Figure I.17 : Transmission de différents systèmes vitreux [53].

Les verres de tellurite et de fluorozirconate présentent une solubilité importante des ions de terres rares, ce qui permet la fabrication de lasers fibrés et d'amplificateurs optiques. Les verres non silice ont des températures de transition vitreuse plus basse que celle de la silice, ce qui simplifie la conception des fours de fibrage. Les fortes valeurs des indices de réfraction linéaire des verres non silice favorisent le confinement de la lumière dans les guides, tandis que les forts indices de réfraction non linéaires favorisent l'efficacité des effets non linéaires.

Dans le Tableau I.1, on trouve un récapitulatif des propriétés linéaires et non linéaires de la silice et de différentes familles de verres.

**Tableau I.1 : Indices linéaire  $n_0$ , non linéaire  $n_2$  et ZDW de différentes familles de verres [54].**

Type de verre	Composant principal	$n_0$	$n_2 \times 10^{20}$ (m <sup>2</sup> /W)	ZDW ( $\mu\text{m}$ )
<b>Oxydes :</b>				
Silice (SiO <sub>2</sub> )	SiO <sub>2</sub>	1,45 à 1,06 $\mu\text{m}$	2,7 à 1,06 $\mu\text{m}$	1,26
Silicate de plomb (SF57)	PbO-SiO <sub>2</sub>	1,81 à 1,06 $\mu\text{m}$	41 à 1,06 $\mu\text{m}$	2,00
Oxyde bismuth	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02 à 1,55 $\mu\text{m}$	32 à 1,5 $\mu\text{m}$	2,29
Tellurite	ZnO-TeO <sub>2</sub>	2,03 à 1,06 $\mu\text{m}$	51 à 1,06 $\mu\text{m}$	2,24
<b>Fluorures :</b>				
Fluorozirconate (ZBLAN)	ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub>	1,50 à 1,06 $\mu\text{m}$	3,3 à 1,06 $\mu\text{m}$	1,62
<b>Chalcogénures</b>				
GLS	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,41 à 1,55 $\mu\text{m}$	216 à 1,55 $\mu\text{m}$	-
GLSO	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,25 à 1,55 $\mu\text{m}$	177 à 1,55 $\mu\text{m}$	4,64
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,44 à 1,55 $\mu\text{m}$	200 [54] à 594 à 1,55 $\mu\text{m}$	4,81
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	2,81 à 1,55 $\mu\text{m}$ [55]	Entre 1100 et 2400 à 1,55 $\mu\text{m}$ [56]	Environ 6 $\mu\text{m}$

On constate que  $n_0$  varie de 1,5 à 2,0 dans le cas des oxydes lourds et de 2,0 à 3,0 dans le cas des verres de chalcogénures. L'ajout d'oxyde dans la matrice silice créant des oxygènes non pontants plus polarisables que les oxygènes portants,  $n_0$  et  $n_2$  augmentent. Les verres de chalcogénures sont parmi les verres les plus fortement non linéaires grâce à la très grande polarisabilité des ions S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup> et Te<sup>2-</sup> par rapport à O<sup>2-</sup> [57]. Leurs indices non linéaires sont de 100 à 1000 fois supérieurs à celui de la silice (Figure I.18). Ces propriétés rendent ces matériaux très intéressants pour l'optique non linéaire fibrée.

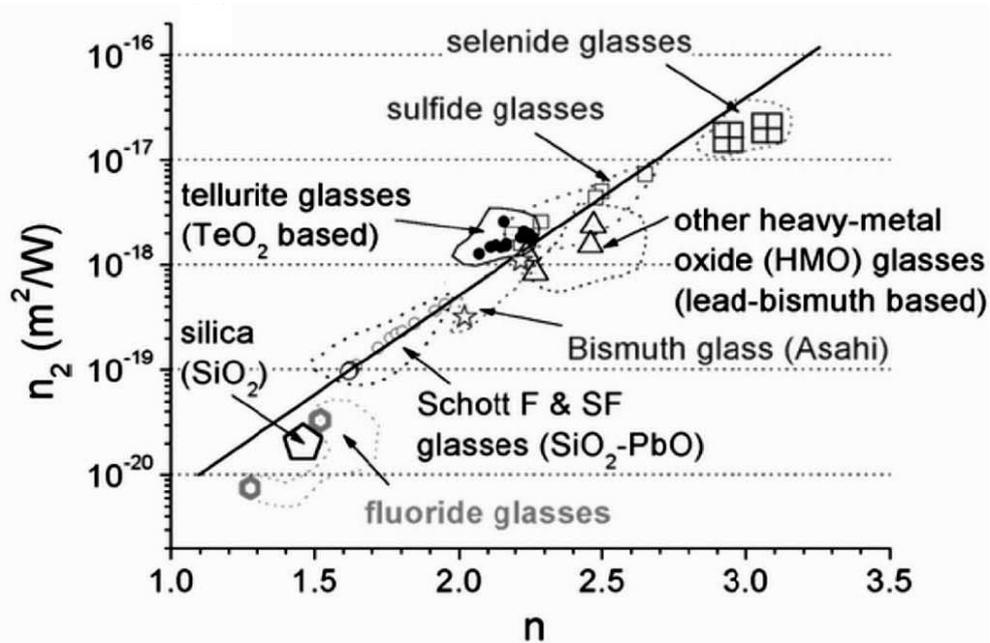


Figure I.18 : Indice de réfraction non linéaire  $n_2$  en fonction de l'indice de réfraction linéaire  $n$  pour les différentes familles de verre [54].

Cependant, on observe (Tableau I.1.) un déplacement du zéro de dispersion du matériau vers l'infrarouge, ce qui est défavorable compte tenu des longueurs d'onde de pompe disponibles. Pour envisager la possibilité d'utiliser des verres non silice, il faut pouvoir déplacer leurs ZDW vers les longueurs d'onde émises par les sources laser de pompe disponibles. L'utilisation de FOMs à cœur plein, autorisant la gestion de la dispersion par le biais de leur géométrie, apparaît comme une possible solution [16]. Toutefois, le problème majeur des pertes extrinsèques de ces matériaux limite encore leur utilisation. Par exemple, l'absorption des ions OH dans les verres d'oxydes entraîne des pertes supérieures à 1000 dB/m à certaines longueurs d'onde. Lors de la fabrication du verre, on utilise alors différentes techniques pour réduire la concentration des ions OH. Les verres fluorés étant moins sujets à l'absorption des ions OH, leur niveau de pertes peut être réduit jusqu'à 1 dB/km [58]. Si dans les oxydes la bande d'absorption OH est très large, elle est plus étroite dans les fluorures et les chalcogénures. La mise en œuvre de techniques de fabrication spécifiques peut permettre d'abaisser le niveau de pertes sous les 2 dB/m à  $3\mu\text{m}$  dans les fibres de chalcogénures.

Les fibres microstructurées non silice ont connu un grand essor en optique non linéaire ces dernières années. Des fibres en verre de bismuth, de tellurite, de fluorure et de chalcogénures ont été utilisées pour la génération de SC [59-62].

## **Conclusions**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la classification des fibres optiques selon leurs paramètres opto-géométriques, leur propriétés de propagation et de guidage ainsi que leur utilisation en optique non linéaire. Les premiers travaux ont été réalisés sur les fibres en silice, puis sur des verres spéciaux, dont l'intérêt s'est trouvé considérablement augmenté par la conception des fibres microstructurées déjà connues pour la silice. La microstructuration a rendu possible le contrôle de la dispersion, l'augmentation des seuils de dommage, le renforcement du confinement de la lumière et donc l'amélioration des rendements non linéaires. Ces verres spéciaux possèdent en outre une bande de transparence infrarouge plus large que celle de la silice.

Les travaux exposés dans ce mémoire portent sur la génération d'effets optiques non linéaires dans des fibres microstructurées à cœur suspendu en verres de tellurite. Dans le chapitre suivant, nous présenterons plus précisément cette famille de verre et les avantages que présente leur utilisation en optique non linéaire.

## **Bibliographie**

- [1] J. Hecht, "City of Light: The Story of Fiber Optics", Oxford University Press, New York, 1999.
- [2] J.-D. Colladon, "Souvenirs et mémoires", Genève, 1893.
- [3] J.-D. Colladon, "La fontaine lumineuse", La Nature, vol. 12, p. 325, 1884.
- [4] <http://inventors.about.com>
- [5] <http://physique.unice.fr>
- [6] K.C. Kao, et G.A. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies", Proc. Inst. Elect. Eng., 113, 1151-1158 (1966).
- [7] D. B. Keck, P. C. Schultz, US Patent 3711262.
- [8] R.D. Maurer, P. C. Schultz, US Patent 3659915.
- [9] G. P. Agrawal. "Fiber-Optic Communication Systems". A John Wiley&Sons, Inc., Third Edition, 2002.
- [10] G. Tanaka, M Watanabe, et K Yano, "Characteristics of pure silica core single-mode fiber", Fiber and Integrated Optics. 7(1), 47 (1988).
- [11] P. Kaiser, E. A. J. Marcatili, et S. Miller, "The Bell System", Technological Journal, 52(2), 265-269 (1973).
- [12] J. C. Knight, T. A. Birks, P.S. J. Russell, et D.M. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding", Opt. Lett., 21 (19), 1547-1549 (1996).
- [13] A. Kwan, J. M. Dudley, et E. Lantz, "Who really discovered Snell's law?", Physics World. 15, 64-84 (2002).
- [14] N. Yu, P. Genevet, M. Kats, F. Aieta, J.-P. Tetienne, F. Capasso, et Z. Gaburro, "Light Propagation with Phase Discontinuities: Generalized Laws of Reflection and Refraction", Science, 334 (6054), 333-337 (2011).
- [15] Handbook of optics, Volume II, Part 5, chp 38&39 (1995).
- [16] D. Mogilevtsev, T. A. Birks et P. St J. Russell, "Group velocity dispersion in photonic crystal fibers", Optics Letters, 23 (21), 1662 – 1664 (1998).
- [17] T. A. Birks, J. C. Knight, P. S. J. Russell, US Patent 6603912.
- [18] J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell, et J.P. de Sandro, "Properties of photonic crystal fiber and the effective index model", J. Opt. Soc. Am. A 15, 748 (1998).
- [19] J. Broeng, D. Mogilevtsev, S. E. Barkou, et A. Bjarklev, "Photonic crystal fibers: a new class of optical waveguides," Optical Fiber Technology, 5(3) 305–330 (1999).
- [20] A. Bjarklev, J. Broeng, S. E. Barkou, et K. Dridi, "Dispersion properties of photonic crystal fibers," in ECOC'98, Madrid (1998).
- [21] E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures", J. Opt. Soc. Am. B., 10(2), 283-294 (1993).

- [22] L. Bigot, et P. Roy, "Fibres à cristal photonique: 10 ans d'existence et un vaste champ d'applications," *Images de la physique*, 71–80 (2007).
- [23] P. St. J. Russell, "Holey new fibers". Optical Fiber Communication Conference, OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington DC, 2001), papier TuL1, Anaheim, Californie, Etats Unis (2001).
- [24] T. A. Birks, P. J. Roberts, P. St.J. Russell, D. M. Atkin, et T. J. Shepherd, "Full 2D photonic band gaps in silica/air structures", *Electron. Lett.* 31, 1941-1943 (1995).
- [25] P. St. J. Russell, T. A. Birks, et F. D. Lloyd-Lucas, "Photonic Bloch waves and photonic band gaps," in *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications*, E. Burstein and C. Weisbuch, eds., Plenum, New York, 585–633 (1995).
- [26] G. A. Thomas, B. L. Shraiman, P. F. Glodis, et M. J. Stephan, "Towards the clarity limit in optical fibre", *Nature*, 404, 262-264 (2000).
- [27] M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics", 7th ed., Cambridge University Press, NewYork, (1999).
- [28] O. Audouin, "Fibre optique monomode à dispersion décalée". Patent EP0749024 A2.
- [29] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, et T. Miyoshita, "Ultimate low-loss single-mode fibre at 1,55  $\mu\text{m}$ ", *Electron. Lett.*, 15, 106-108 (1979).
- [30] G. Vitrant, "Effets non linéaires en optique guide". Collection SFO, 6 (6 ) 157-184 (1998).
- [31] J.M. Dudley, G. Genty, et S. Coen, "Supercontinuum generation in photonic crystal fiber", *Reviews of Modern Physics* 78, 1135-1184 (2006).
- [32] J.T. Manassah, P.P. Ho, A. Katz et R.R. Alfano, "Ultrafast supercontinuum laser source", *Photonics Spectra*, 18, 53-59 (1984).
- [33] B.P. Stoicheff, "Characteristics of stimulated Raman radiation geneated by coherent lights", *Phys. Lett.*, 7, 186-188 (1963).
- [34] R.R. Alfano, et S.L. Shapiro, "Emission in the region 4000 to 7000  $\text{\AA}$  via four-photon coupling in glass", *Phys. Rev. Lett.*, 24, 584-587 (1970).
- [35] C. Lin, et R.H. Stolen, "New nanosecond continuum for excited-state spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 28, 216-218 (1976).
- [36] J.K. Ranka, R.S. Windeler, et A.J. Stentz, "Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm", *Opt. Lett.*, 25, 25-27 (2000).
- [37] R. Holzwarth, T. Udem, T. W. Hänsch, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, et P. S. J. Russell, "Optical Frequency Synthesizer for Precision Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, 85, 2264–2267 (2000).
- [38] I. Hartl, X. D. Li, C. Chudoba, R. K. Ghanta, T. H. Ko, J. G. Fujimoto, J. K. Ranka, et R. S. Windeler, "Ultrahigh-resolution optical coherence tomography using continuum generation in an air-silica microstructure optical fiber", *Opt. Lett.*, 26, 608–610 (2001).
- [39] 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, G. Brambilla, M. Feng, et D. J. Richardson, "Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers", *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, 13, 738-749 (2007).
- [40] V.L. Kalashnikov, E. Sorokin, et I.T. Sorokina, "Raman effects in the infrared supercontinuum generation in soft-glass PCFs", *Appl. Phys.*, B 77, 37-44 (2007).

- [41] G.P. Agrawal, "Nonlinear Fiber Optics", 4th ed., Optics and Photonics (2007).
- [42] A. Lin, A. Zhang, E. J. Bushong, et J. Toulouse, "Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications," *Opt. Express*, 17(19), 16716–16721 (2009).
- [43] V. E. Zakharov, et S. Wabnitz, "Optical Solitons: Theoretical Challenges and Industrial Perspectives", Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [44] Y. V. Kartashov, V. A. Vysloukh, et L. Torner, "Soliton shape and mobility control in optical lattices", *Progress in Optics*, 52, 63-148 (2009).
- [45] R. W. Boyd, "Nonlinear Optics", Academic Press, San Diego, CA, 1992.
- [46] R. H. Stolen, E. P. Ippen, et A. R. Tynes, "Raman oscillation in glass optical waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, 20, 62-64 (1972).
- [47] E. P. Ippen, et R. H. Stolen, "Stimulated Brillouin Scattering in Optical Fibers" *Appl. Phys. Lett.*, 21, 539 (1972).
- [48] D. Cotter, "Observation of Stimulated Brillouin Scattering in Low-Loss Silica Fibre at 1,3  $\mu\text{m}$ ", *Electron. Lett.* 18 , 495-496 (1982).
- [49] R. W. Tkach, A. R. Chraplyvy, et R. M. Derosier, "Spontaneous Brillouin scattering for single-mode optical fiber characterization", *Electron. Lett.*, 22 , 1011 (1986).
- [50] L. Brillouin, "Diffusion de la lumière par un corps transparent homogène". *Comptes Rendus* 158, 1331-1334 (1914).
- [51] L. Brillouin, "Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. Influence de l'agitation thermique". *Ann. de Phys. (Paris)*, 17, 88-122 (1922).
- [52] J. M. Dudley, et J. R. Taylor, "Supercontinuum Generation in Optical Fibers", Cambridge, 2010.
- [53] M. J. Weber, "Handbook of optical materials", (CRC: New York, 2003).
- [54] 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, et X. Feng, "Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ ", *Proceedings of SPIE* 6102, 61020A (2006).
- [55] J. S. Sanghera, C. M. Florea, L. B. Shaw, P. Pureza, V. Q. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, et I. D. Aggarwal, "Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers", *J. Non Cryst. Solids*, 354, 462-467 (2008).
- [56] R. E. Slusher, G. Lenz, J. Hodelin, J. Sanghera, L. B. Shaw, et I. D. Aggarwal, "Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> chalcogenide fibers", *J. Opt. Soc. Am.*, B 21, 1146-1155 (2004).
- [57] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, et T. M. Monro, "Nonsilica Glasses for Holey Fibers", *J. Lightwave Technol.*, 23, 2046 (2005).
- [58] P. W. France, S. F. Carter, M. W. Moore, et C. R. Day, "Progress in fluoride fibres for optical communications", *Br. Telecom. Technol. J.*, 5, 28-44 (1987).
- [59] N. Sugimoto, T. Nagashima, T. Hasegawa, S. Ohara, K. Taira, et K. Kikuchi, "Bismuth-based optical fiber with nonlinear coefficient of 1360 W<sup>-1</sup> km<sup>-1</sup>", presented at OFC 2004, Los Angeles, California, USA, PDP26 (2004).

- [60] A. Mori, H. Masuda, K. Shikano, et M. Shimizu, "Ultra-wide-band tellurite-based fiber Raman amplifier," *J. Lightwave Technol.*, 21(5) 1300-1306 (2003).
- [61] J. Fatome, B. Kibler, M. El-Amraoui, J-C. Jules, G. Gadret, F. Desevedavy, et F. Smektala, "Mid-infrared extension of supercontinuum in a chalcogenide suspended core fibre through soliton gas pumping", *Electronics Letters*, 47, 398-400 (2011).
- [62] C. Xia, "Mid-infrared supercontinuum generation to 4,5 $\mu$ m in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping" *Opt. Lett.*, 31, 2553-2555 (2006).



**Chapitre II**  
**Les verres de tellurite pour**  
**les fibres optiques microstructurées**



<b>CHAPITRE II. LES VERRES DE TELLURITE POUR LES FIBRES OPTIQUES MICROSTRUCTUREES .....</b>	<b>51</b>
<b>1. LE VERRE .....</b>	<b>51</b>
1.1. TRANSITION VITREUSE .....	52
1.2. STRUCTURE ET COMPOSITION.....	53
<b>2. METHODES DE FABRICATION DU VERRE .....</b>	<b>56</b>
<b>3. SELECTION DES COMPOSITIONS .....</b>	<b>57</b>
3.1. PROPRIETES THERMIQUES .....	59
3.1.1. <i>Propriétés thermiques des verres TZR</i> .....	60
3.1.2. <i>Propriétés thermiques des compositions TWR</i> .....	64
3.2. PROPRIETES OPTIQUES .....	68
3.2.1. <i>Propriétés optiques de TZR et TWR verres en UV-VIS-mIR</i> .....	71
3.2.2. <i>Transmission optiques des verres TZR et TWR dans le mIR</i> .....	72
3.2.3. <i>Indice de réfraction linéaire et non linéaire</i> .....	75
3.3. CONCLUSIONS .....	77
<b>4. SYNTHESE DU VERRE.....</b>	<b>78</b>
4.1. ETUDE DE PARAMETRES THERMIQUES DE LA SYNTHESE .....	78
4.1.1. <i>Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique</i> .....	78
4.1.2. <i>Etude de la température de vitrification du verre</i> .....	82
4.2. SYNTHESE DES PREFORMES DE VERRE TZN. ....	84
4.2.1. <i>Protocole de synthèse</i> .....	84
4.2.2. <i>Caractérisation du verre TZN synthétisé</i> .....	86
4.2.2.1. <i>Composition du verre</i> .....	86
4.2.2.2. <i>Spectres de transmission</i> .....	88
4.2.2.3. <i>Origine de la couleur du verre</i> .....	89
<b>5. METHODES DE PURIFICATION DU VERRE TZN.....</b>	<b>91</b>
5.1. SYNTHESE DU VERRE SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE .....	91
5.2. PRE-SECHAGE.....	93
5.3. APPLICATION D'AGENTS DESHYDRATANTS .....	94
5.4. CARACTERISATION DES VERRES TZN SYNTHETISES.....	98
5.4.1. <i>Composition des verres</i> .....	98
5.4.2. <i>Propriétés thermiques</i> .....	99
5.4.3. <i>Absorption des verres dans l'infrarouge</i> .....	100
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>104</b>



## **Chapitre II. Les verres de tellurite pour les fibres optiques microstructurées**

Parmi les verres d'oxydes ceux à base d'oxyde de tellure (les tellurites) sont les plus attractifs pour des applications optiques non linéaires dans le moyen infrarouge. Sur le Tableau I.1 on constate que, parmi les verres d'oxydes cette famille de verres possède les plus grandes valeurs d'indices de réfraction linéaires et non linéaires [1]. Ces propriétés garantissent un fort confinement de la lumière dans le cas des fibres optiques et favorisent l'efficacité des effets non linéaires. Parmi les verres d'oxydes, les tellurites sont également les plus transparents dans l'infrarouge [2]. Leurs faibles températures de transition vitreuse (entre 250 et 400°C selon la composition) simplifient leur fabrication et leur mise en forme [3-5]. C'est pourquoi nous avons sélectionné ces verres dans le but de réaliser des fibres optiques microstructurées (FOMs) fortement non linéaires dans le moyen infrarouge.

L'objet de ce chapitre est de présenter les procédés de fabrication du verre et les techniques de caractérisation. Le principal problème quant à l'utilisation de ces verres, comme pour les autres verres d'oxyde, sous forme de fibres optiques réside dans la présence d'impuretés dans le verre. La plus préjudiciable est l'eau qui se manifeste sous forme de bandes d'absorptions, attribuées aux différents modes de vibration de la liaison O-H, centrée autour de 3  $\mu\text{m}$ . L'accent a donc été mis sur les procédés de purification afin de réduire la quantité d'eau dans le verre, voir à l'éliminer. La qualité du verre est en effet cruciale pour son utilisation sous forme de fibre optique.

### **1. Le verre**

Il existe plusieurs définitions possibles de l'état vitreux. Le verre peut être défini comme « un matériau fragile, homogène et transparent ». Dans le langage scientifique, la définition devient plus complexe, on parle de « solide non cristallin obtenu par figeage de liquide surfondu » ou encore « le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse, l'état physique correspondant est appelé état vitreux » [6]. C'est cette dernière qui est la plus communément acceptée.

## 1.1. Transition vitreuse

Dans la synthèse classique du verre, la première étape consiste à faire fondre les oxydes précurseurs à haute température pour obtenir un liquide homogène. Puis il est refroidi rapidement (trempe) pour éviter sa cristallisation. D'un point de vue thermodynamique, l'état cristallin est l'état solide le plus stable.

Le passage de l'état de liquide visqueux à l'état solide vitreux ne se fait pas à température constante mais sur un intervalle de température nommée transition vitreuse [7] (Figure II.I). Lors du refroidissement, dans un premier temps, la température de la phase liquide approche de sa température de cristallisation ( $T_c$ ) augmentant ainsi sa viscosité tout en se contractant. En atteignant  $T_c$ , deux phénomènes peuvent se produire : soit le liquide cristallise, soit la cristallisation est évitée. Le premier cas est marqué par une diminution brutale du volume, qui continue ensuite à diminuer avec la température. Dans le second cas, le liquide visqueux ne cristallise pas mais passe à l'état surfondu en continuant à se contracter au même rythme qu'aux températures supérieures à  $T_c$ . A partir d'une certaine température  $T_g$  on observe une rupture de pente de la courbe décrivant la variation du volume en fonction de la température, celle-ci diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin (Figure II.I). Ce changement de pente marque le passage du liquide surfondu à l'état vitreux, la température correspondante  $T_g$  est appelée température de transition vitreuse. A cette température la viscosité atteint une valeur de l'ordre de  $10^{13}$  poises empêchant les mouvements locaux d'où le changement de pente. Au-dessous de  $T_g$  le matériau est un solide présentant le désordre structural d'un liquide. Le matériau correspondant à cet état est appelé le verre.

En pratique, pour éviter la cristallisation et pour avoir un verre homogène on verse très rapidement le bain des éléments fondu dans un moule froid ce qui fait office de « trempe ». Cependant, lors de cette opération, on réduit violemment la mobilité atomique, rompant l'équilibre thermodynamique, la partie du liquide qui est en contact direct avec le moule se refroidit plus vite que celle qui se trouve au centre du moule engendrant des contraintes mécaniques. Pour fabriquer un verre stable mécaniquement, une étape complémentaire de recuit est nécessaire. Ce traitement thermique de quelques heures se fait à une température voisine de  $T_g$ , à cette température la relaxation structurale est possible sans pour autant compromettre la mise en forme du verre ni son intégrité vitreuse.

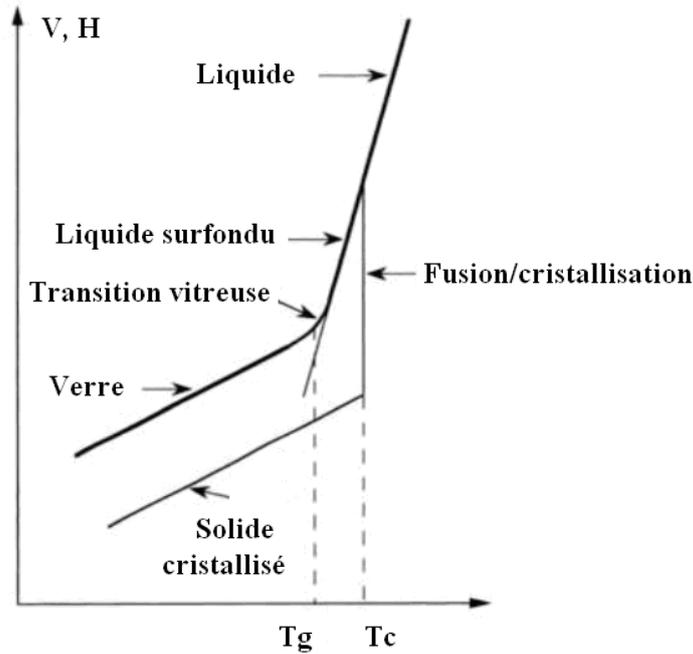


Figure II.1 : Variation du volume  $V$  et de l'enthalpie  $H$  en fonction de la température.

## 1.2. Structure et composition

Il existe une grande variété de substance pouvant former du verre. Ainsi, on connaît les verres minéraux, les verres organiques ou bien encore les verres métalliques.

Néanmoins, les verres d'oxydes représentent la catégorie de verres la plus répandue. Selon Zachariasen [8] pour former un réseau vitreux un oxyde doit satisfaire aux conditions suivantes :

- le nombre d'oxygènes entourant le cation doit être petit,
- chaque oxygène est au maximum lié à deux cations,
- les polyèdres peuvent partagés des sommets mais pas d'arêtes ni de faces,
- au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

En fonction du nombre de coordination, de la charge du cation ainsi que de son rayon, les oxydes qui interviennent dans le verre peuvent être classés en trois catégories [7] :

- les formateurs de réseau : ce sont les oxydes qui forment le réseau vitreux. Les cations de valence élevée (3 ou 4 et parfois même 5 – Ex:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ) forment des liaisons iono-covalentes avec les atomes d'oxygène créant les polyèdres de faible coordinance (3 ou 4). Liés par les sommets ils forment le réseau vitreux. Par exemple, dans le cas du verre de silice la coordinance du silicium est de 4. L'organisation des tétraèdres est complètement aléatoire. Lorsque l'organisation est régulière à longue distance, on parle d'un solide cristallin (Figure II.2).

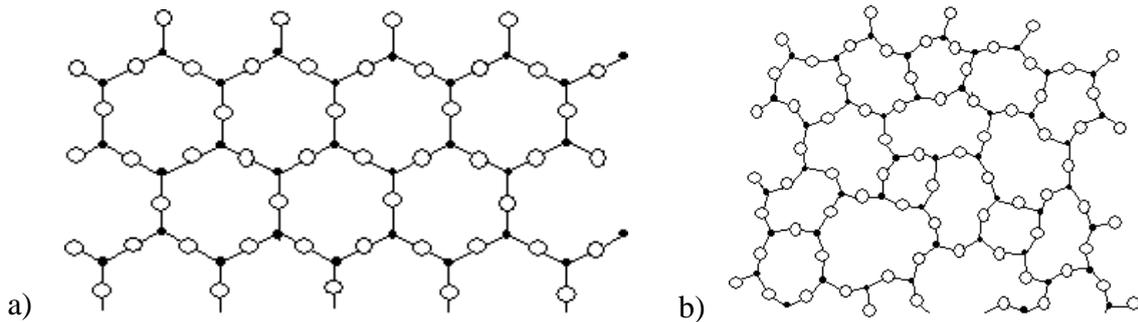


Figure II.2 : Représentation schématique bidimensionnelle de la silice cristalline (a) et vitreuse (b).

- les modificateurs : ce sont les oxydes qui ne forment pas le réseau mais qui s'insèrent dans la matrice vitreuse. En générale, ce sont les oxydes alcalins (Ex :  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) et les oxydes alcalino-terreux ( $\text{CaO}$ ), leur introduction provoque la rupture de certaines liaisons entre le cation formateur et l'oxygène conduisant à une structure « lâche » au sein de laquelle coexistent deux types d'oxygènes : les oxygènes pontants et les non pontants (c'est-à-dire lié à un seul cation formateur) (Figure II.3). Une des conséquences de leur présence est la réduction de la viscosité ce qui facilite l'élaboration du verre.
- les intermédiaires : ce sont les oxydes qui peuvent jouer le rôle de formateur du réseau, s'il y a suffisamment d'ions alcalins ou de modificateur du réseau selon la composition du verre. Ex :  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

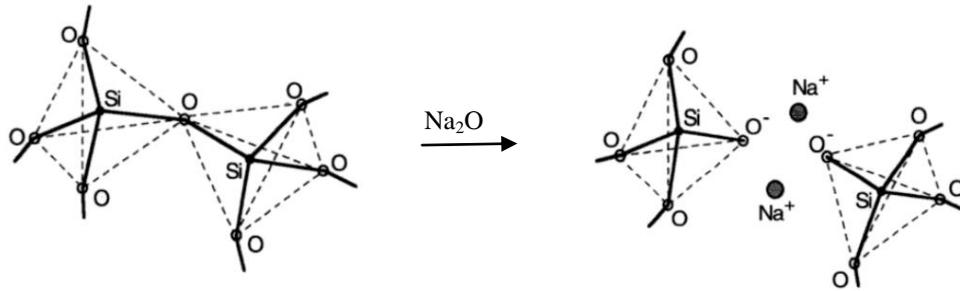


Figure II.3 : Rupture de liaisons dans le réseau de la silice vitreuse par l'ajout d'oxyde alcalin.

Nous recherchons des verres possédant des indices de réfraction linéaires et non linéaires élevés. Dans ce cadre les systèmes vitreux fabriqués à base d'oxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ) sont intéressants.  $\text{TeO}_2$  est un oxyde lourd et présente les propriétés optiques non linéaires très fortes. Par exemple, le verre  $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$  possède la non linéarité d'ordre 3 mesurée approximativement 50 fois plus élevée que dans la silice [9]. Il existe deux hypothèses concernant l'origine de la forte non linéarité de ces verres. La première attribue ce phénomène à l'hyperpolarisabilité du cation  $\text{Te}^{4+}$  lié à la présence d'un doublet  $5s^2$  dans sa configuration électronique [10, 11]. La seconde relie les propriétés non linéaires d'ordre 3 avec la structure polymérisée du verre de tellurite et plus particulièrement avec les chaînes des clusters de  $(\text{TeO}_2)_n$  [12, 13].

L'oxyde de tellure, comme le formateur du réseau, se vitrifie difficilement tout seul. C'est pourquoi l'ajout d'oxydes modificateurs et d'intermédiaires est nécessaire, il existe donc une grande diversité de compositions [3-5]. Si ces composants sont présents en proportions importantes la non linéarité du verre diminue sauf s'ils possèdent aussi une paire d'électrons célibataires [14]. Néanmoins, les systèmes vitreux binaires et ternaires permettent de synthétiser des verres suffisamment riches en oxyde de tellure (60-95% molaire). Une composition simple est également un critère, de cette façon les sources de pollution sont réduites. C'est pourquoi parmi les verres d'oxydes nous nous sommes intéressés à la famille des tellurites dans laquelle l'oxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ) est associé à un ou deux autres oxydes tels que l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [15], de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) [16, 17] ou bien encore de métaux alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) [5, 18, 19]. Plus particulièrement on s'est intéressé à deux types de verre :  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_2\text{O}$  (TWR) et  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-R}_2\text{O}$  (TZR), où  $\text{R} = \text{Li}$ ,  $\text{Na}$  et  $\text{K}$ , plus loin dans le manuscrit  $\text{R}$  sera remplacé par  $\text{L}$ ,  $\text{N}$  et  $\text{K}$  respectivement.

## 2. Méthodes de fabrication du verre

- amorphisation du cristal. Cette méthode consiste à bombarder des cristaux avec des particules de haute énergie ou en utilisant des ondes de choc de façon à ce que les atomes du réseau cristallin soient déplacés irréversiblement [7].
- formation du verre à partir de l'état gazeux. Cette technique permet l'élaboration de couches minces vitreuses via la condensation des espèces évaporées sur le substrat relativement froid. Le film déposé possède les propriétés de l'amorphe, car les atomes n'ont pas la mobilité suffisante pour s'arranger selon le motif cristallin. En générale, ce procédé est utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté telle que la silice [20], les verres métalliques de Fe, Co ou Bi [7] ainsi que les verres de chalcogénures [21]. Les tentatives de la synthèse des verres de tellurite  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  et  $\text{TeO-WO}_3$  ont été également réalisés (Figure II. 4) [22, 23].

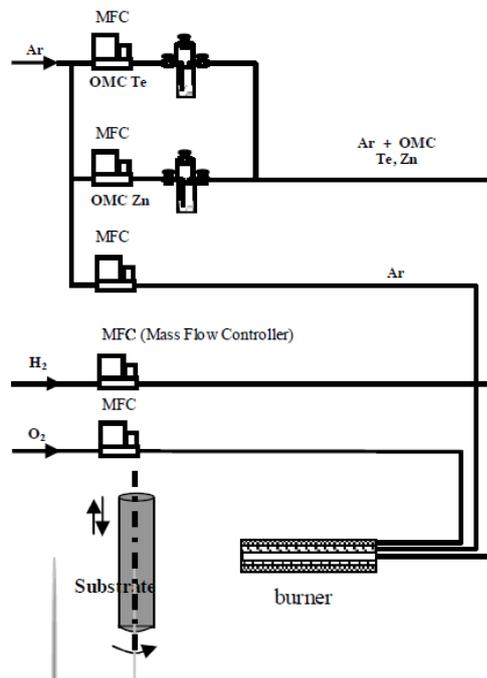


Figure II.4 : Dispositif de la synthèse du  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  verre à partir les précurseurs organométalliques [23].

Cette méthode permet de réduire le taux de contamination par les ions OH jusqu'à moins de 1 ppm. Outre des précurseurs organométalliques on peut utiliser des chlorures [24]. Dans ce cas, les oxydes correspondants sont obtenus par l'oxydation

des précurseurs provoquée thermiquement. L'oxydation par un plasma à décharge haute fréquence a été proposée pour travailler à la température basse.

- formation du verre par le procédé sol-gel. Cette méthode a été développée comme une alternative pour la fabrication du verre SiO<sub>2</sub> à basse température [25]. Le précurseur (alcoxyde de silicium) subit une étape d'initiation (hydrolyse), durant laquelle se forment les fonctions réactives suivi d'une étape de propagation, au cours de laquelle les groupements Si-OH se transforment en oxygènes pontants. Les particules de silice colloïdale forment au début un « sol » puis un « gel ». Le verre est finalement obtenu par séchage du gel de silice.
- la méthode de fusion-coulée. Cette méthode consiste à fondre le mélange des oxydes précurseurs dans un creuset, puis à couler le bain fondu dans un moule. Le barreau obtenu est recuit à une température proche de sa  $T_g$  [3, 4, 26-29]. L'avantage de cette technique est sa facilité de mise en œuvre. Un des risques est la contamination par le creuset. En générale, les creusets en platine ou en or (métaux inertes) sont utilisés pour éviter toute réaction avec le bain fondu.

La méthode la plus adaptée à la fabrication des tellurites est la méthode de fusion-coulée [26-29]. C'est celle que nous avons utilisée pour la synthèse de nos verres.

### **3. Sélection des compositions**

Dans un premier temps on réalise la synthèse d'une petite quantité (environ 4 g) du verre sous air afin de déterminer les domaines vitreux des verres TWR et TZR, les paramètres thermiques de synthèse et caractériser leurs transmissions optiques. Lors de la synthèse du verre on introduit les précurseurs (sous forme de poudre, selon les quantités stœchiométriques souhaitées) dans un creuset en platine, que l'on place dans un four de synthèse à 850°C pendant 30 minutes [26-29]. Il est important d'agiter régulièrement pour homogénéiser et oxygéner le bain afin d'éviter la réduction du tellure. Le bain fondu est ensuite coulé dans un moule (Figure II.5).



Figure II.5 : Coulée du verre synthétisé sous atmosphère d'air.

Selon la composition et les conditions de synthèse différents comportements sont observés à l'issue de la trempe : la cristallisation, la formation du verre et éventuellement la fissuration liée à l'écart de température entre le four et le moule (choc thermique) (Figure II.6). Pour éviter le choc thermique on préchauffe le moule à une température comprise entre 100-160°C en fonction de la composition. L'étape suivante consiste à recuire le verre à une température proche de  $T_g$  pour éliminer les contraintes mécaniques résiduelles. Les échantillons sont ensuite polis pour l'étude de leurs propriétés optiques.

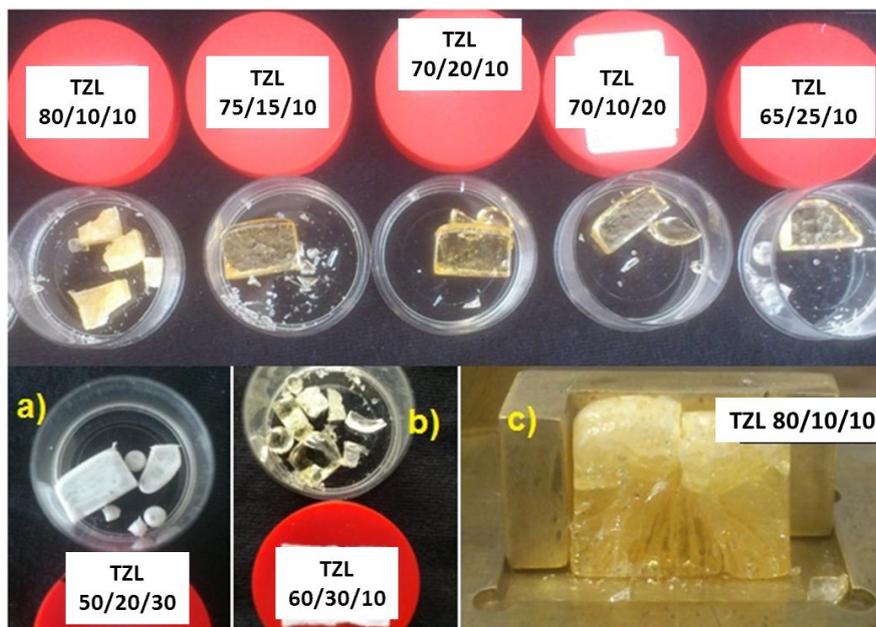


Figure II.6: Comportement des verres  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$  après la trempe : a) cristallisation ; b) et c) fissuration du verre due au choc thermique.

### 3.1. Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC). Cette technique consiste à comparer les puissances à fournir à l'échantillon et à une référence pour maintenir leur température identique. Les différences sont reliées aux transformations que subit l'échantillon. Le thermogramme ainsi obtenu permet de déterminer les températures caractéristiques : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) se traduisant par un pic endothermique et celle de cristallisation ( $T_c$ ) se traduisant par un pic exothermique. La différence entre ces deux températures,  $\Delta T = T_c - T_g$ , définit la stabilité du verre et la gamme de températures envisageable pour sa mise en forme. Plus cette valeur est importante, plus le verre est stable. Par exemple, si  $\Delta T > 150^\circ\text{C}$ , on considère que le verre est stable vis-à-vis de la cristallisation et adapté au fibrage.

Nous avons utilisé un appareil DSC 2920 de TA Instruments. Une petite masse de verre (environ 15-20 mg) est placée dans un creuset en aluminium qui est ensuite serti. Cette capsule ainsi que celle contenant la référence (creuset vide) sont placées dans l'enceinte de l'appareil constituée de deux fours, où elles sont chauffées depuis la température ambiante jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  (température maximale de l'appareil) sous azote. La rampe de température est égale à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La Figure II.6 présente un exemple de courbe DSC typique pour un verre de tellurite. Le petit pic endothermique correspond au phénomène de transition vitreuse. L'intersection des tangentes à la courbe de DSC et au point d'inflexion détermine la position de la  $T_g$ . Sa valeur dans le cas présent vaut  $251^\circ\text{C}$ . Le pic exothermique correspond à la cristallisation. La température de cristallisation est celle correspondante au pied du pic et est utilisée pour déterminer la stabilité du verre. Dans ce cas  $T_c$  vaut  $340^\circ\text{C}$ .  $\Delta T = T_c - T_g = 79^\circ\text{C}$  donne la stabilité, trop faible pour envisager un fibrage.

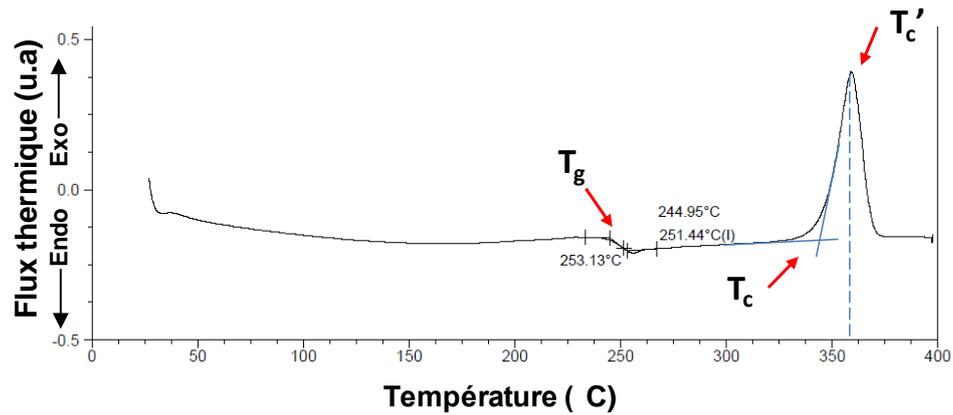


Figure II.6 : Thermogramme du verre 50TeO<sub>2</sub>-30ZnO-20Na<sub>2</sub>O.

### 3.1.1. Propriétés thermiques des verres TZR

Les verres TZR (où R = Li, Na et K) sont synthétisés à partir des précurseurs suivants : TeO<sub>2</sub>, ZnO et des carbonates des métaux alcalins en différentes proportions molaires (Tableau II.1). Les résultats d'analyse thermique sont rassemblés dans le Tableau II.2. Les propriétés thermiques du système vitreux TZN typiques pour les verres de la famille TZR sont présentées sur la Figures II.7.

Tableau II.1 : Produits de départs.

Précurseur	Pureté	Marque
TeO <sub>2</sub>	99,99%	Alfa Aesar
ZnO	99,99%	Alfa Aesar
Na <sub>2</sub> O	99,99%	Alfa Aesar
K <sub>2</sub> O	99,997%	Alfa Aesar
Li <sub>2</sub> O	99,998%	Alfa Aesar

**Tableau II.2 : Propriétés thermiques des  $TeO_2$ -ZnO- $R_2O$  verres synthétisés.**

Fraction molaire (%)			Température (°C)		
TeO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	T <sub>g</sub> (±3)	T <sub>c</sub> (±5)	ΔT
80	20	0	323	>400	>77
75	25	0	329	>400	>71
70	30	0	334	>400	>66
80	15	05	305	378	73
<b>80</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>285</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;115</b>
<b>76</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>283</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;117</b>
75	20	05	308	>400	>92
75	15	10	290	>400	>110
<b>70</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>274</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;126</b>
60	30	10	296	>400	>104
<b>60</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>257</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;143</b>
60	10	30	232	325	93
50	40	10	301	>400	>99
50	30	20	252	338	86
86,7	0	14,3	*273	*330	57
80	0	20	*256	*383	127
75	0	25	*244	*379	135
66,4	0	33,3	*234	*328	94
TeO <sub>2</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O			
86	07	07	297	377	80
<b>80</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>287</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;113</b>
<b>80</b>	<b>05</b>	<b>15</b>	<b>265</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;135</b>
<b>75</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>282</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;128</b>
<b>65</b>	<b>20</b>	<b>15</b>	<b>267</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;133</b>
65	15	20	246	345	99
60	30	10	295	>400	>105
80	0	20	**251	**327	76
85	0	15	**275	**364	89
90	0	10	**297	**421	124
95	0	05	**310	**394	84
TeO <sub>2</sub>	ZnO	Li <sub>2</sub> O			
75	20	05	301	>400	>99
<b>75</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>287</b>	<b>395</b>	<b>108</b>
70	20	10	290	>400	>110
70	10	20	267	350	83
65	25	10	292	375	83
<b>60</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>268</b>	<b>380</b>	<b>112</b>
80	0	20	***253	***313	60

\* valeurs prises dans les articles [18], \*\*[19] et \*\*\*[5]

Les compositions marquées *en rouge* peuvent être destinées au fibrage.

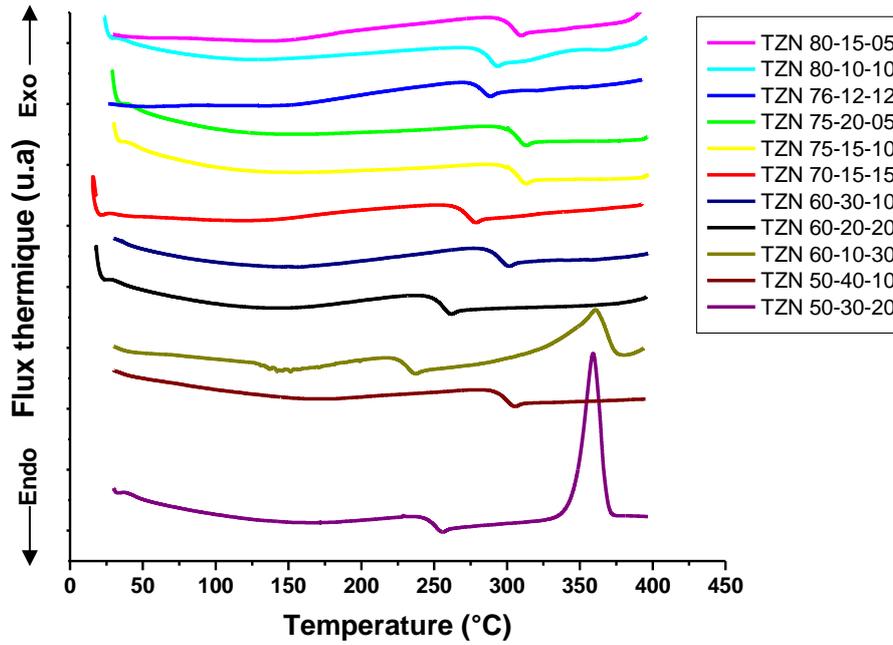


Figure II.7 : Thermogramme de différentes compositions du système  $TeO_2$ - $ZnO$ - $Na_2O$ .

Les résultats d'analyse thermique et les exigences quant à la stabilité du verre permettent de placer dans les diagrammes ternaires les compositions « fibrables » (Figures II.8, II.9 et II.10).

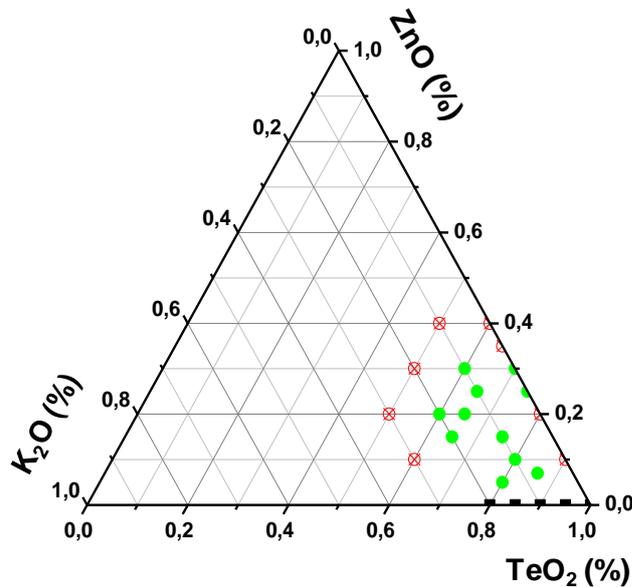


Figure II.8 : Diagramme ternaire du système  $TeO_2$ - $ZnO$ - $K_2O$ .

( $\otimes$ ) compositions cristallisées ou faiblement stables ; ( $\bullet$ ) compositions stables ; ( $\blacksquare$ ) compositions stables issues de la littérature.

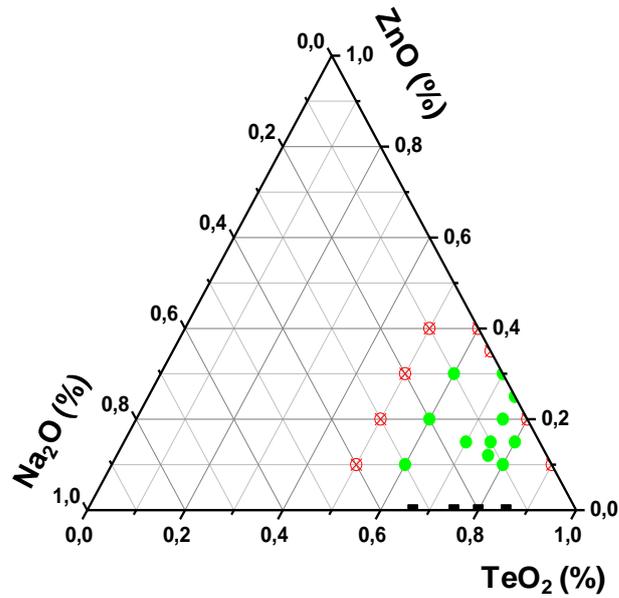


Figure II.9 a) : Diagramme ternaire expérimental du système  $TeO_2$ - $ZnO$ - $Na_2O$ .

(⊗) compositions cristallisées ou faiblement stables ; (●) compositions stables ; (■) compositions stables issues de la littérature.

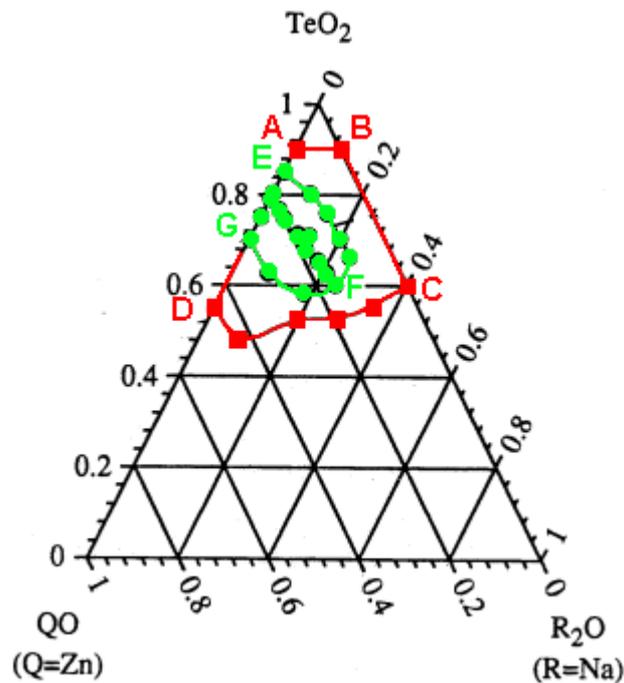


Figure II.9 b): Diagramme ternaire du système  $TeO_2$ - $ZnO$ - $Na_2O$  disponible dans la littérature [3], où la zone ABCD (■) zone vitreuse ; les compositions de la zone EFG (●) sont conseillées pour la fabrication des fibres optiques.

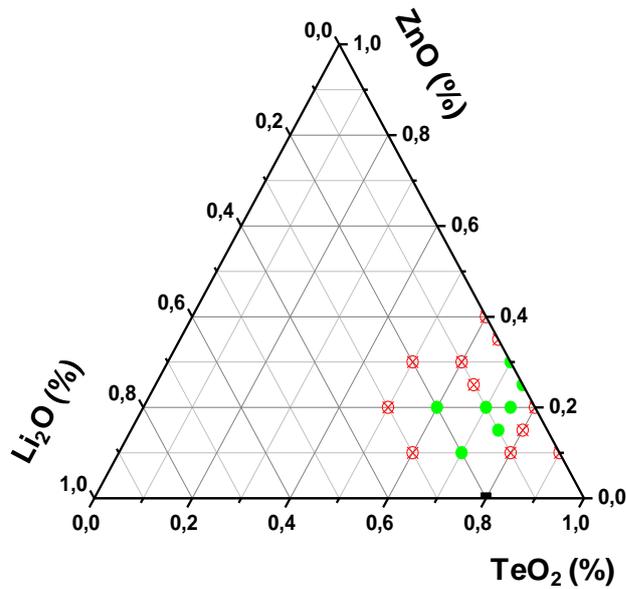


Figure II.10 : Diagramme ternaire du système  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ .

( $\otimes$ ) compositions cristallisées ou faiblement stables ; ( $\bullet$ ) compositions stables ; ( $\blacksquare$ ) compositions stables issues de la littérature.

### 3.1.2. Propriétés thermiques des compositions TWR

Les verres TWR (où  $R = \text{Li, Na et K}$ ) sont synthétisés à partir de  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  et des carbonates des métaux alcalins (Tableau II.3) en différentes proportions molaires afin de déterminer la zone vitreuse. Les systèmes vitreux TWL et TWN sont présentés sur les Figures II.12 à II.14. Dans le cas du système TWK, l'étude des propriétés thermiques a été faite par Kosuge et al [30]. Cependant nous avons effectué quelques synthèses pour vérifier les données publiées. Les résultats d'analyse thermique sont rassemblés dans le Tableau II.4. Les propriétés thermiques du système vitreux TWL typiques pour les verres de la famille TWR sont présentées sur la Figures II.11.

Tableau II.3 : Produits de départ.

Précurseur	Pureté	Marque
TeO <sub>2</sub>	99,99%	Alfa Aesar
WO <sub>3</sub> , 100 ppm Mo	99,998%	Alfa Aesar
Na <sub>2</sub> O	99,99%	Alfa Aesar
K <sub>2</sub> O	99,997%	Alfa Aesar
Li <sub>2</sub> O	99,998%	Alfa Aesar

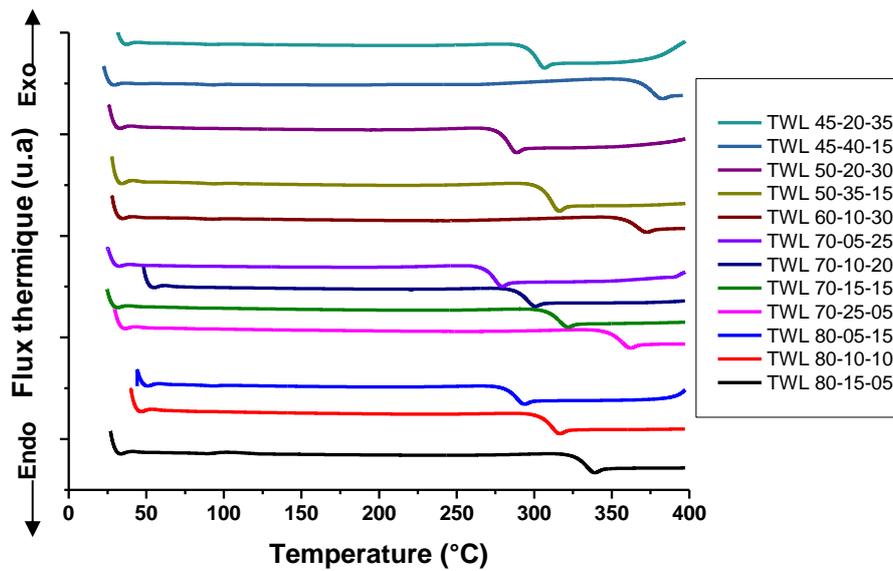


Figure II.11 : Courbes d'analyse thermique différentielle du TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O verre.

Les résultats d'analyse thermique et les exigences quant à la stabilité du verre permettent de placer dans les diagrammes ternaires les compositions « fibrables » (Figures II.12, II.13 et II.14).

Tableau II.4 : Propriétés thermiques des  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_2\text{O}$  verres synthétisés.

Fraction molaire (%)			Température (°C)		
$\text{TeO}_2$	$\text{WO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$T_g (\pm 3)$	$T_c (\pm 5)$	$\Delta T$
70	20	10	338	>400	>62
70	25	5	356	>400	>44
80	10	10	309	382	73
<b>80</b>	<b>15</b>	<b>5</b>	<b>331</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;69</b>
50	35	15	365	>400	>35
50	40	10	385	>400	>15
45	45	10	390	>400	>10
75	25	0	362	>400	>38
80	20	0	350	>400	>50
85	15	0	338	>400	>62
$\text{TeO}_2$	$\text{WO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$			
90	5	5	306*	416*	110
<b>90</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>281*</b>	<b>416*</b>	<b>135</b>
<b>80</b>	<b>20</b>	<b>0</b>	<b>353*</b>	<b>506*</b>	<b>153</b>
<b>80</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>308*</b>	<b>456*</b>	<b>148</b>
80	5	15	275*	370*	95
80	0	20	235*	320*	85
<b>70</b>	<b>30</b>	<b>0</b>	<b>368*</b>	<b>536*</b>	<b>168</b>
<b>70</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>344*</b>	<b>509*</b>	<b>165</b>
<b>60</b>	<b>15</b>	<b>25</b>	<b>252*</b>	<b>416*</b>	<b>164</b>
<b>50</b>	<b>35</b>	<b>15</b>	<b>370*</b>	<b>538*</b>	<b>168</b>
<b>50</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>281*</b>	<b>419*</b>	<b>138</b>
40	45	15	396*	511*	115
40	40	20	363*	486*	123
30	50	20	380*	458*	78
30	40	30	290*	377*	87
20	55	25	369*	439*	70
20	50	30	325*	422*	97
$\text{TeO}_2$	$\text{WO}_3$	$\text{Li}_2\text{O}$			
70	25	5	348	>400	>52
<b>80</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>306</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;94</b>
<b>80</b>	<b>15</b>	<b>5</b>	<b>325</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;75</b>
<b>70</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>310</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;90</b>
<b>70</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>289</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;111</b>
<b>70</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>269</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;131</b>
<b>60</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>278</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;122</b>
<b>80</b>	<b>5</b>	<b>15</b>	<b>284</b>	<b>&gt;400</b>	<b>&gt;116</b>
50	20	30	304	>400	>96
45	20	35	296	>400	>104
50	35	15	362	>400	>48
45	40	15	371	>400	>29

\* valeurs issues de l'article [30]

Les compositions marquées *en rouge* peuvent être destinées au fibrage.

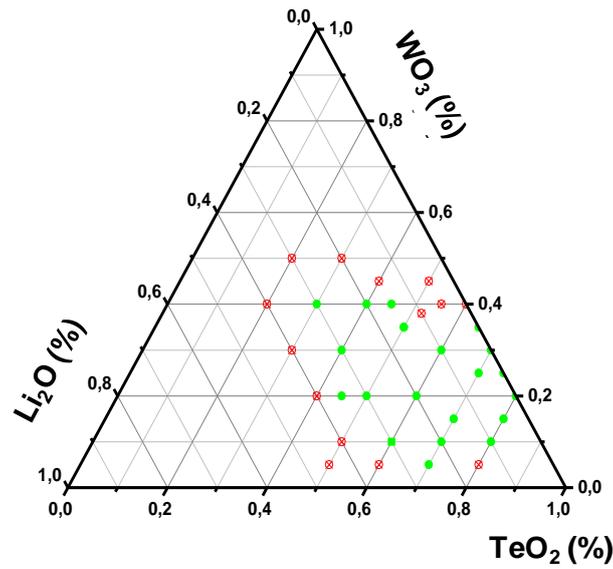


Figure II.12 : Diagramme ternaire du système  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ .

( $\otimes$ ) compositions cristallisées ou faiblement stables ; ( $\bullet$ ) compositions stables.

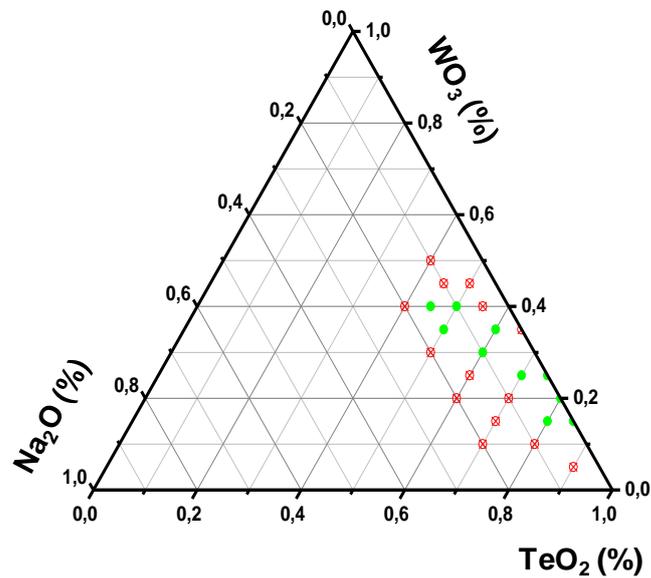


Figure II.13 : Diagramme ternaire du système  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .

( $\otimes$ ) compositions cristallisées ou faiblement stables ; ( $\bullet$ ) compositions stables.

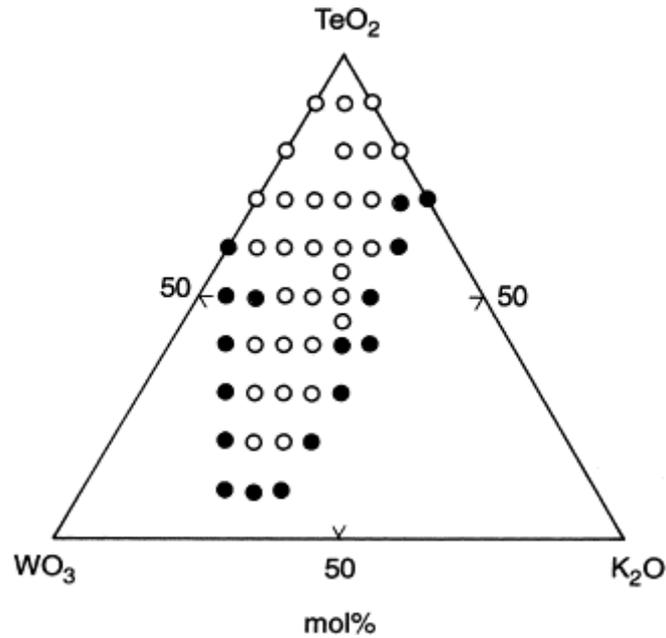


Figure II.14 : Diagramme ternaire du système  $TeO_2$ - $WO_3$ - $K_2O$  [30].

(●) compositions cristallisées ou faiblement stables ; (○) compositions stables.

### 3.2. Propriétés optiques

Pour l'étude de la transmission optique on découpe une pastille de verre de quelques millimètres d'épaisseur de façon à ce que ses deux faces soient bien parallèles. Pour minimiser les pertes dues à la diffusion aux interfaces air-verre, chacune des faces est polie. On réalise ensuite la collection des données avec un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900 (entre 200 et 3500nm) et un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum One (entre 1.5  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ ). La transmission est défini par :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :

$I_0$  et  $I$  sont respectivement les intensités incidentes et transmises.

Le but de cette analyse est de déterminer la fenêtre de transparence ainsi que les bandes d'absorption. Plus précisément, nous étudions l'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  du verre en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot e^{-(\alpha(\lambda) \cdot L)} \quad (\text{II.2})$$

Où :

$\lambda$  : la longueur d'onde,

$L$  : l'épaisseur de l'échantillon,

$I_0(\lambda)$  et  $I(\lambda, L)$  : respectivement intensité incidente et transmise.

Une partie de l'intensité lumineuse est réfléchiée à chacune des interfaces (réflexion de Fresnel). Si on néglige l'absorption (loin des bandes d'absorption) on peut écrire :

$$T + R = 1 \quad (\text{II.3})$$

ou  $T$  et  $R$  sont respectivement le coefficient de transmission et de réflexion en intensité à chaque interface avec :

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (\text{II.4})$$

Où :

$n$  : indices de réfraction du verre.

La transmission mesurée  $T$  est alors :

$$T = (1 - R)^2 \cdot e^{-(\alpha(\lambda) \cdot L)} \quad (\text{II.5})$$

On cherche donc la valeur de  $\alpha$ . Cependant, on ne connaît pas  $R$ . Après avoir effectué une première mesure de transmission infrarouge (IR) de l'échantillon, on en réduit son épaisseur et on réalise un nouveau spectre. (On peut répéter ce protocole pour avoir plusieurs courbes de transmission sur lesquelles s'appuyer.) Si le polissage est toujours bien effectué, la valeur de  $R$  reste constante car ne dépend pas de l'épaisseur. On peut alors éliminer  $R$  et déterminer  $\alpha$  en mesurant  $T(\lambda)$  pour deux épaisseurs  $L_1$  et  $L_2$  ou plus.

$$T(\lambda, L_1) = (1 - R)^2 \cdot e^{-(\alpha(\lambda) \cdot L_1)} \quad (\text{II.6})$$

$$T(\lambda, L_2) = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot L_2} \quad (\text{II.7})$$

On fait le rapport des expressions afin de s'affranchir des réflexions de Fresnel et de trouver le coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) après passage au logarithme népérien :

$$\alpha = \frac{1}{(L_2 - L_1)} \cdot \ln \frac{T(\lambda, L_1)}{T(\lambda, L_2)} \quad (\text{II.8})$$

Pour les fibres optiques, on exprime généralement  $\alpha$  en dB/m en utilisant la formule :

$$\alpha_{\text{dB/m}} = \frac{1000}{\ln(10)} \cdot \alpha(\text{cm}^{-1}) = 434 \cdot \alpha(\text{cm}^{-1}) \quad (\text{II.9})$$

Le passage des  $\text{cm}^{-1}$  au dB/m permet de comparer approximativement les « atténuations » obtenus sur les matériaux massifs à celles mesurées sur les fibres optiques. Il faut néanmoins garder à l'esprit que les faibles épaisseurs des échantillons massifs introduisent une incertitude.

### 3.2.1. Propriétés optiques de TZR et TWR verres en UV-VIS-mIR

Le spectre de transmission UV-VIS-proche IR pour les verres TZR et TWR est présenté sur la Figure II.15.

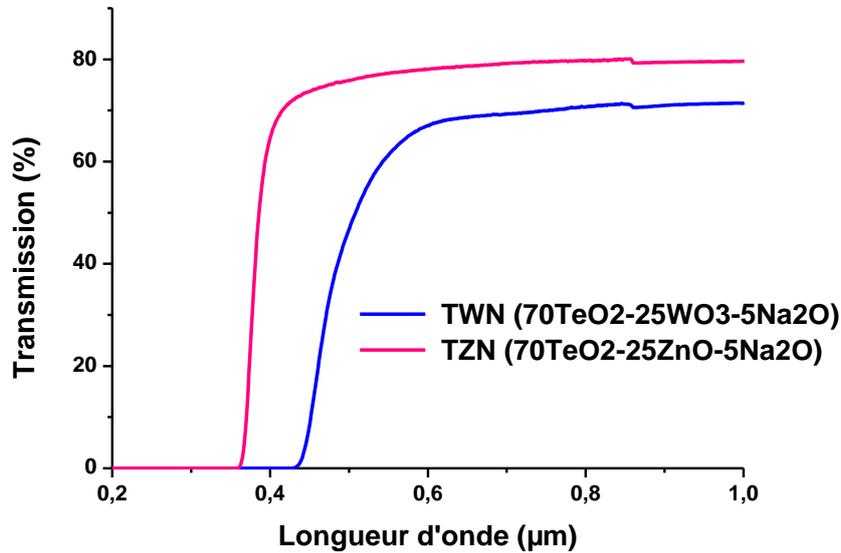


Figure II.15 : Spectre de transmission dans l'UV-VIS-proche IR des verres TZN et TWN.

La limite de transparence aux basses longueurs d'onde est due à l'absorption électronique (band-gap). Ce phénomène est observé quand l'énergie du photon incident est suffisante pour provoquer des transitions électroniques (Figure II.16). En raison du désordre structural du verre il existe des états électroniques supplémentaires localisés, qui participent également à l'absorption.

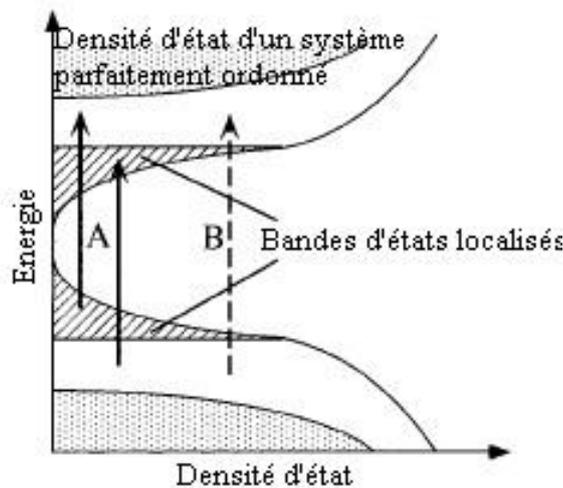


Figure II.16 : Structure électronique d'un matériau amorphe [31].

Le spectre de transmission est limité autour de 360 nm pour les verres TZR et autour de 430 nm pour les verres TWR, d'où la couleur jaune plus pale des verres TZR comparé aux verres TWR. La longueur d'onde de coupure du spectre  $\lambda_{BG}$  peut légèrement varier en fonction de la composition. Le remplacement des métaux alcalins n'induit pas à un fort changement de  $\lambda_{BG}$ . Un décalage peut être observé dans le cas des oxydes intermédiaires.

### 3.2.2. Transmission optiques des verres TZR et TWR dans le mIR

Les spectres de transmission pour les TZR et TWR verres dans le mIR sont présentés sur les Figure II.17 et II.18. Ils sont limités par l'absorption multiphonon ( $\lambda_{AM}$ ) qui a lieu autour de 6,0-6,5  $\mu\text{m}$  en fonction de leurs compositions.

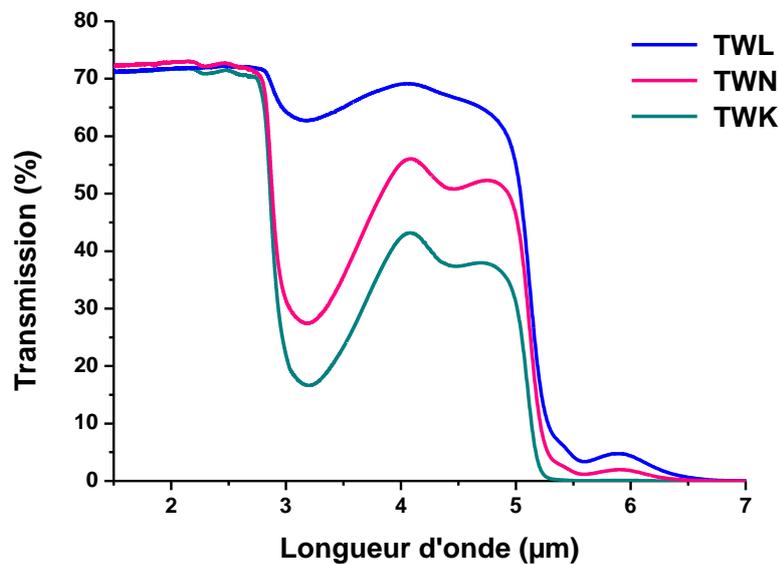


Figure II.17 : Courbe de transmission des verres  $75 \text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3\text{-}10\text{R}_2\text{O}$  (épaisseur = 2,5 mm).

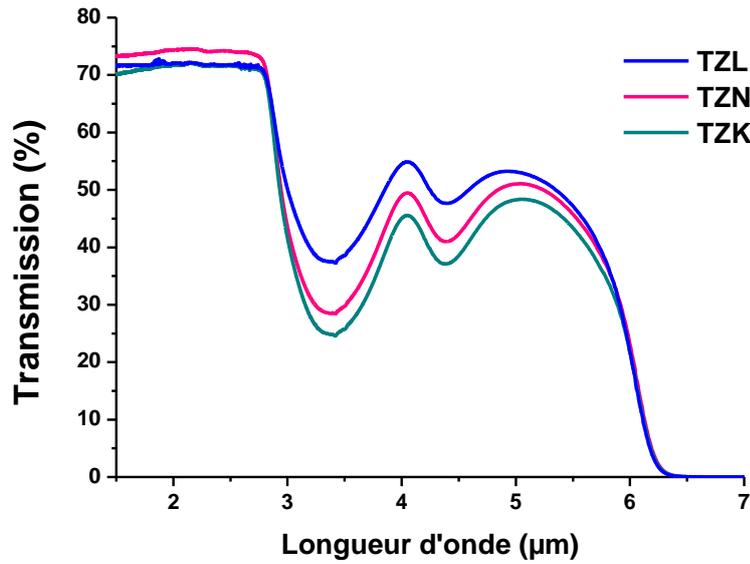


Figure II.18 : Courbe de transmission des verres  $75\text{TeO}_2\text{-}15\text{ZnO-}10\text{R}_2\text{O}$  (épaisseur = 2,8 mm).

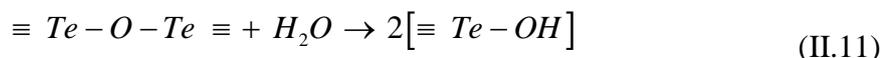
Ce phénomène a lieu lorsque l'énergie du rayonnement est de l'ordre de l'énergie de vibration du réseau (phonons). L'énergie de phonon dépend de la masse des atomes. La liaison entre deux atomes de masses  $m_1$  et  $m_2$  est souvent vu comme un ressort (oscillateur) avec une constante de force  $k$  :

$$E = h\nu \quad \text{et} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{u}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{u} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{II.10})$$

Plus les atomes sont lourds, plus la coupure du spectre est déplacée vers les grandes longueurs d'ondes.  $\lambda_{AM}$  varie peu selon le métal alcalin utilisé. Un décalage est observé dans le cas des oxydes intermédiaires. La coupure multiphonon des spectres de transmission des TWR  $\lambda_{AM}$  se situe autour de 6,6  $\mu\text{m}$ . Les compositions riches en métaux alcalins présentent une coupure multiphonon vers 5,5  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne les verres TZR,  $\lambda_{AM}$  est située autour de 6350 nm.

Les bandes d'absorptions situées autour de 3,3  $\mu\text{m}$  et de 4,4  $\mu\text{m}$  sont dues aux groupements hydroxyles (OH). D'après les études menées [3, 4, 22-24, 26-30, 32, 33] ces pics correspondent respectivement aux modes de vibration des OH libres ainsi qu'à ceux fortement ou faiblement liés aux atomes de tellure. L'origine de ces groupements hydroxyle est

probablement liée à la présence d'eau (voir ci-dessous) dans les produits de départ et éventuellement dans l'atmosphère de synthèse :



Sur les Figures II.17 et II.18 on constate que l'absorption des groupements hydroxyles est plus faible dans les compositions contenant  $Li_2O$  et plus forte dans le cas de  $K_2O$ , l'absorption correspondant aux modes de vibration des OH libres est plus faible dans les TWR verres.

Pour quantifier l'absorption nous calculons les coefficients d'absorptions au moyen des équations II.5 et II.8 de façon à estimer le coefficient d'absorption en dB/m, équation II.9. Plusieurs échantillons, correspondant à différentes épaisseurs, sont utilisés. Dans le cas des verres TZR on obtient les coefficients d'absorptions suivants à  $3,3\mu m$  :  $3,9\text{ cm}^{-1}$  pour TZK ;  $3,6\text{ cm}^{-1}$  pour TZN et  $2,5\text{ cm}^{-1}$  pour TZL (Figure II.19).

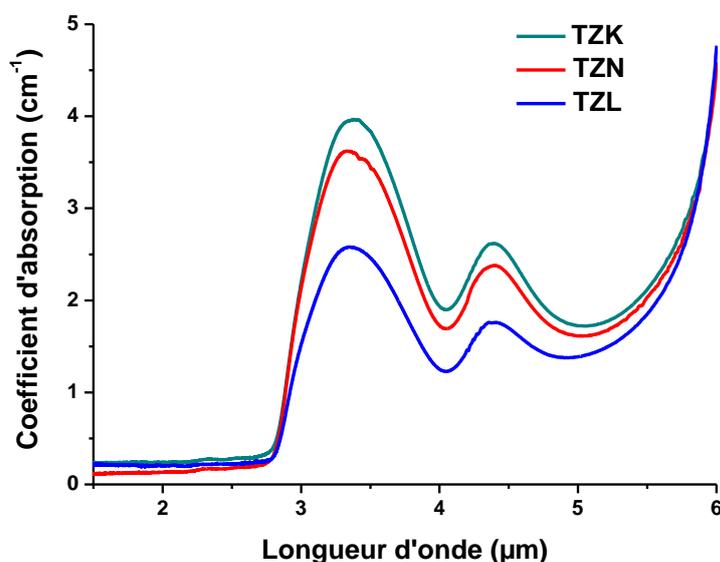


Figure II.19 : Coefficient d'absorption des verres  $75TeO_2-15ZnO-10R_2O$  en fonction de longueurs d'onde.

Les pertes du matériau autour de  $3-4\mu m$  sont donc estimées entre 1000-1700 dB/m, ce qui rend illusoire l'utilisation de ces verres dans le moyen infrarouge. Pour réduire le niveau de pertes il faut diminuer ou supprimer la quantité de groupements hydroxyles présents dans le verre, cela suppose de modifier le protocole de synthèse.

### 3.2.3. Indice de réfraction linéaire et non linéaire

L'indice de réfraction est déterminé par la mesure de l'angle de réflexion totale  $\theta_c$  à l'interface de l'échantillon et d'un prisme d'indice connu. Une pastille du verre étudié d'épaisseur millimétrique est mise au contact par appui mécanique d'un prisme dans lequel est injecté un faisceau monochromatique (Figure II. 20).

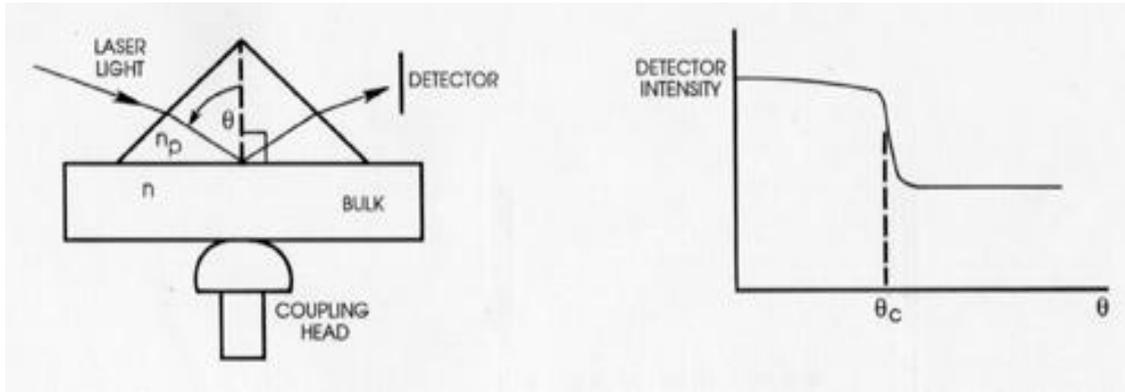


Figure II.20 : Principe de mesure d'indice de réfraction [34].

Dans la position initiale ce faisceau subit la réflexion totale à l'interface prisme-verre. L'intensité de la lumière réfléchie est mesurée par une photodiode. L'ensemble prisme-échantillon est mis en rotation et on enregistre l'intensité de la lumière réfléchie. Au-delà d'un angle  $\theta_c$  la lumière est couplée dans l'échantillon, l'intensité lumineuse réfléchie diminue brusquement. L'application des lois de Snell-Descartes conduit à l'équation :

$$\theta_c = \arcsin(n/n_p) \quad (\text{II.12})$$

Où:

$\theta_c$  : l'angle critique,

$n$  et  $n_p$  : indice de réfraction du verre et du prisme.

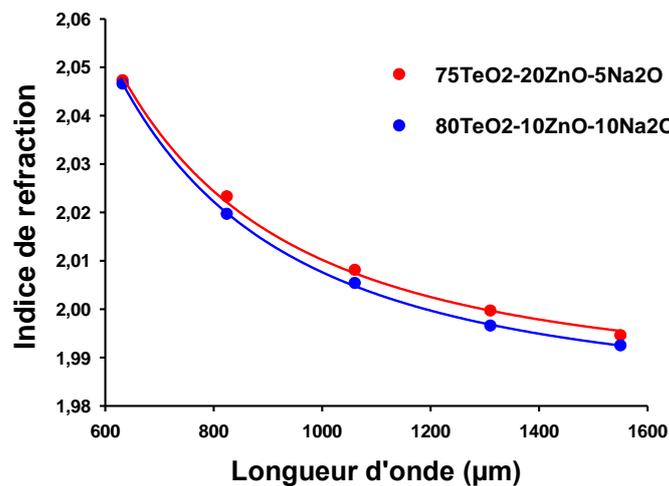
Les mesures d'indices de réfraction de  $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O}$  et  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  verres sont réalisées dans le visible à 632,8 nm et dans l'infrarouge à 825 nm, 1061 nm, 1311 et 1551 nm sur un appareil du type Metricon. Les indices de réfraction sont donnés dans le Tableau II.5. La Figure II.21 montre l'évolution de l'indice de réfraction en

fonction de la longueur d'onde. Les résultats expérimentaux sont parfaitement « fittés » par l'équation de Sellmeier.

$$n(\lambda)^2 = C + \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (\text{II.13})$$

**Tableau II.5: Indice de réfraction dans le visible et dans le mIR.**

Verre	Longueur d'onde (nm)				
	632,8	825	1061	1311	1551
<b>75TeO<sub>2</sub>-20ZnO-5Na<sub>2</sub>O</b>	2,047	2,023	2,008	1,999	1,995
<b>80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O</b>	2,046	2,019	2,005	1,997	1,992



**Figure II.21 : Evolution des indices des verres 75TeO<sub>2</sub>-20ZnO-5Na<sub>2</sub>O et 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O dans le mIR.**

Les indices de réfraction linéaires des verres TeO<sub>2</sub>-ZnO varient autour de 2,0 et ceux des verres TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> autour de 2,1 [5]. Ils augmentent avec l'ajout d'oxydes alcalins, surtout d'oxyde de lithium.

L'indice de réfraction non linéaire varie aussi avec la composition. Plus la polarisabilité du verre est élevée, plus l'indice non linéaire est important. Si les composants possèdent une paire d'électrons célibataires, comme dans le cas du Te et W, leurs propriétés non linéaires sont encore amplifiées [14].

Les valeurs issues de la littérature pour les TZR varient de 3 à  $6 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W [26, 28]. Pour les TWR l'indice non linéaire varie entre 4 et  $7 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W [35].

### **3.3. Conclusions**

Le but de notre étude des systèmes vitreux TWR et TZR était la détermination de compositions vitreuses adéquates pour la fabrication de fibres optiques avec pour objectif la génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge. Le candidat doit répondre à plusieurs critères :

- une fenêtre de transmission la plus large possible dans l'infrarouge,
- une stabilité importante pour fabriquer des fibres optiques microstructurées,
- un indice de réfraction linéaire élevé pour renforcer le confinement de la lumière,
- un indice de réfraction non linéaire élevé pour favoriser la génération d'effets non linéaires.

D'après les mesures de DSC ainsi que les diagrammes ternaires on constate que, parmi les verres TZR, ce sont les systèmes TZN et TZK qui présentent la zone vitreuse la plus large. Dans les verres TZL les températures de cristallisation ne sont jamais très éloignées des températures de transition vitreuse, rendant ces verres moins stables et plus délicats à fibrer. Dans les systèmes vitreux TWR, la zone vitreuse la plus large est observée pour les systèmes TWK et TWL. Dans les verres TWN elle est très étroite, ce qui complique la synthèse du verre et l'étirage des fibres. Dans les compositions riches en TeO<sub>2</sub>, on sélectionne les systèmes vitreux suivants : 80TeO<sub>2</sub>-(20-x)ZnO-xNa<sub>2</sub>O (5<x<15), 80TeO<sub>2</sub>-(20-x)ZnO-xK<sub>2</sub>O (5<x<15), 75TeO<sub>2</sub>-(25-x)ZnO-xLi<sub>2</sub>O (5<x<20), 70TeO<sub>2</sub>-(30-x)WO<sub>3</sub>-xLi<sub>2</sub>O (5<x<25), 80TeO<sub>2</sub>-15WO<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>O, 80TeO<sub>2</sub>-(20-x)WO<sub>3</sub>-xK<sub>2</sub>O (5<x<15).

Concernant les propriétés optiques, ce sont les verres contenant de l'oxyde de lithium qui conviennent le mieux à nos exigences présentant une absorption liée aux groupements hydroxyles plus faible que dans le cas des autres oxydes alcalins. Les verres TWR sont moins sujets à l'absorption d'eau que les TZR. Mais ces derniers sont plus transparents dans l'infrarouge (jusqu'à 6000 nm contre 5000 nm).

Les indices de réfraction linéaires et non linéaires sont du même ordre de grandeur pour les deux familles.

Après comparaison des deux systèmes vitreux et en fonction des critères définis précédemment, les verres TWR sont à priori les meilleurs candidats. Toutefois, commercialement, il est difficile de se procurer de l'oxyde de tungstène de haute pureté. Des étapes supplémentaires de purification de  $\text{WO}_3$  pourraient être une solution. Nous nous sommes donc orientés vers les systèmes vitreux TZR. Pour avoir l'indice de réfraction le plus élevé possible ainsi qu'une stabilité thermique suffisante ( $\Delta T > 150^\circ\text{C}$ ) et une absorption due au groupement hydroxyle la moins importante possible, la composition doit être riche en  $\text{TeO}_2$  et pauvre en oxyde alcalin. Les verres TZL sont éliminés du fait de leur faible stabilité thermique. Ce sont donc les verres de la famille TZN que nous avons sélectionnés.

Les premières études consacrées aux fibres optiques microstructurées en verre de tellurite pour la génération de supercontinuum ont été menées avec la composition : 75 $\text{TeO}_2$ -20 $\text{ZnO}$ -5 $\text{Na}_2\text{O}$  [33, 36]. Par la suite, nous avons travaillé sur la composition 80 $\text{TeO}_2$ -10 $\text{ZnO}$ -10 $\text{Na}_2\text{O}$  car elle possède une stabilité thermique plus importante ( $>150^\circ\text{C}$  contre  $105^\circ\text{C}$  [26]).

## **4. Synthèse du verre**

### **4.1. Etude de paramètres thermiques de la synthèse**

#### **4.1.1. Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique**

Pour sélectionner les paramètres de synthèse du verre nous nous intéressons aux transformations, en fonction de la température, subit par chaque précurseur ( $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ainsi que par leur mélange. L'appareil utilisé est une ATD couplée à une ATG : SDT Q600 de TA Instrument. A la différence de la DSC, les deux fours de l'ATD sont alimentés avec la même puissance et on mesure leur différence de température. Dans notre cas l'ATD est associée à une analyse thermogravimétrique (ATG), qui enregistre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

Pour chaque analyse nous avons utilisé 10 mg de chaque échantillon sous forme de poudre placé dans un creuset en platine posé sur l'un des fours du dispositif, l'autre creuset vide servant de référence est placé sur l'autre four. La vitesse de montée en température est de 10°C/min de la température ambiante jusqu'à 850-900°C. La sensibilité de l'appareil est de 0,1 mg.

L'analyse réalisée donne les résultats suivants :

- ZnO. Prenant en compte, que la température de fusion d'oxyde du zinc est à 1950°C, lors du chauffage d'échantillon jusqu'à 900°C on observe une négligeable perte de masse (Figure II.22 a).

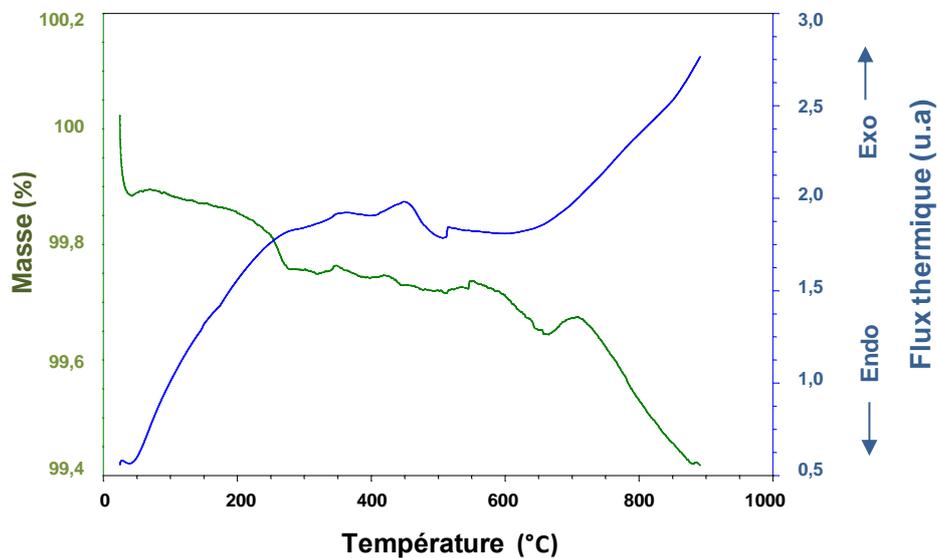


Figure II.22 a) : Analyse thermique du ZnO.

La courbe bleue présente le résultat de l'ATD, la courbe verte correspond au résultat de l'ATG.

- TeO<sub>2</sub>. Sur la Figure II.22 b) on observe la fusion d'échantillon à 733°C ainsi que les pertes de masse tout long du traitement thermique. En particulier au-dessus de la température de fusion, on constate une forte perte de la masse due à l'évaporation. Le phénomène à 500°C est un artefact.

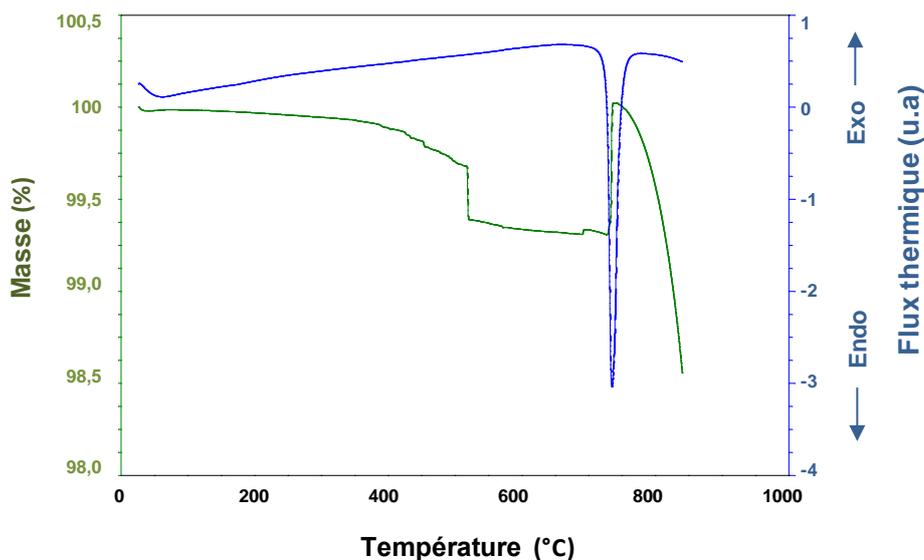


Figure II.22 b) : Analyse thermique du  $\text{TeO}_2$ .

La courbe bleue présente le résultat de l'ATD, la courbe verte correspond au résultat de l'ATG.

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La chute de la courbe d'ATG autour de 100°C (Figure II. 22 c) est liée à l'évaporation des molécules d'eau contenue dans le précurseur commercial. Par contre, la courbe d'ATD indique que l'on s'approche d'un changement d'état du matériau. Plus précisément, on arrive au point de fusion. La température de fusion du carbonate de sodium vaut 850°C.

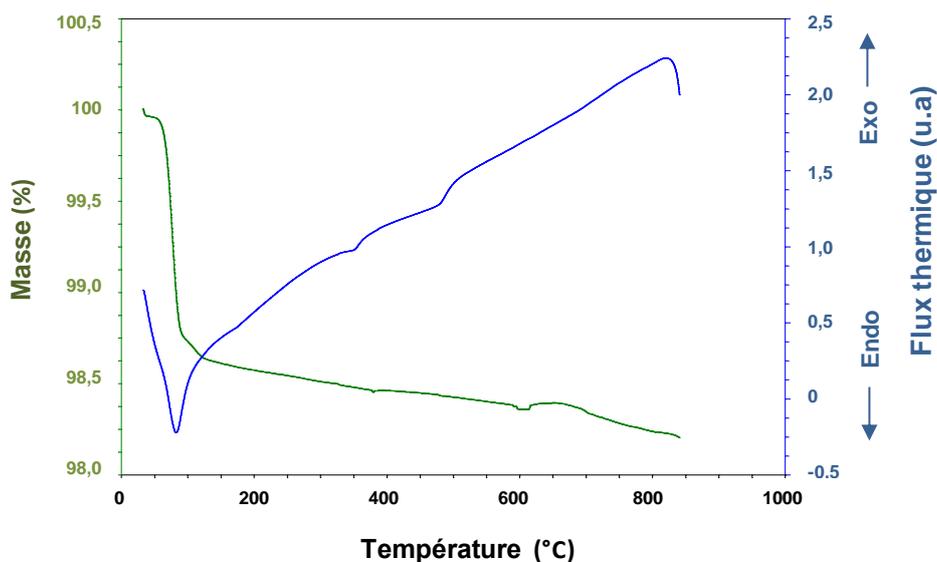


Figure II.22 c) : Analyse thermique du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La courbe bleue présente le résultat de l'ATD, la courbe verte correspond au résultat de l'ATG.

- Mélange  $80\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dans le cas du mélange des précurseurs, jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  nous n'observons pas de perte de masse (Figure II.22 d). Entre  $400$  et  $450^\circ\text{C}$  la courbe d'ATG montre une chute de  $3\%$ , qui correspond exactement à la masse de  $\text{CO}_2$  contenue dans le carbonate de sodium du mélange initial. La courbe d'ATD confirme par son allure la décomposition du matériau à ces températures. On observe la décarbonatation du mélange, bien que la décomposition des carbonates de métaux alcalins seuls s'effectue à leur température de fusion [37, 38]. Jusqu'à  $750-800^\circ\text{C}$  le mélange est encore stable. En revanche, à température plus élevée on observe une perte de masse due essentiellement à l'évaporation de  $\text{TeO}_2$ . On en conclue que pour préserver la stœchiométrie la température de synthèse ne doit pas dépasser  $800-850^\circ\text{C}$ .

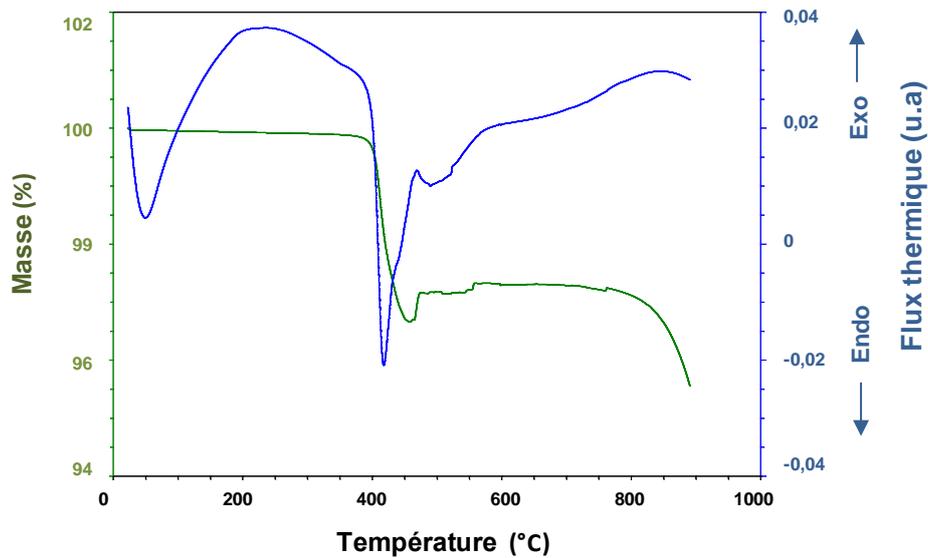


Figure II.22 d) : Analyse thermique du mélange  $80\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La courbe bleue présente le résultat de l'ATD, la courbe verte correspond au résultat de l'ATG.

#### 4.1.2. Etude de la température de vitrification du verre

Généralement les synthèses du verre de tellurite s'effectuent à 800-900°C [26-30, 32, 33]. Dans le cas du verre 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O à ces températures on risque d'avoir une forte perte de masse. C'est pourquoi nous effectuons des synthèses à différentes températures au-dessous de 800°C afin de déterminer la température minimale de fabrication du verre.

Nous avons préparé 50 g du mélange stœchiométrique, placé dans un creuset en platine et chauffé pendant 1h à température de synthèse. Puis on a fait la trempe à l'air (Figure II.23).

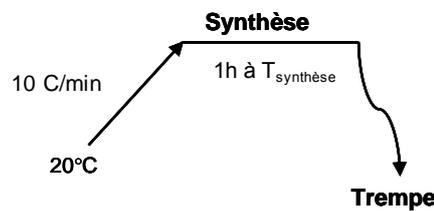


Figure II.23 : Profil thermique de synthèse du verre TZN .

On a testé les températures suivantes : 300°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C et 700°C. Cela nous a permis de déterminer le comportement des précurseurs en fonction du régime thermique. La Figure II.24 illustre l'évolution depuis les poudres jusqu'à l'état vitreux : à 300°C les précurseurs sont encore sous forme de poudres, à 550°C le mélange commence à se vitrifier.

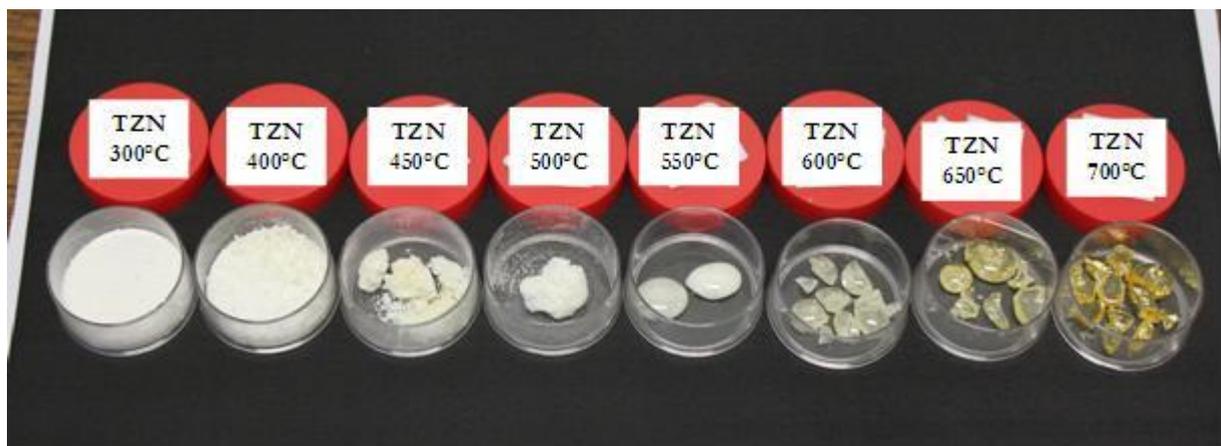


Figure II.24 : Etude de la vitrification du verre en fonction de la température.

Un suivi complémentaire de la fusion et de la décarbonatation du mélange TZN a été réalisé par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Etant donné que seuls les matériaux cristallisés diffractent, on peut observer le moment d'apparition de la structure amorphe et déterminer la température de vitrification. Les résultats d'analyse DRX sont présentés sur la Figure II.25.

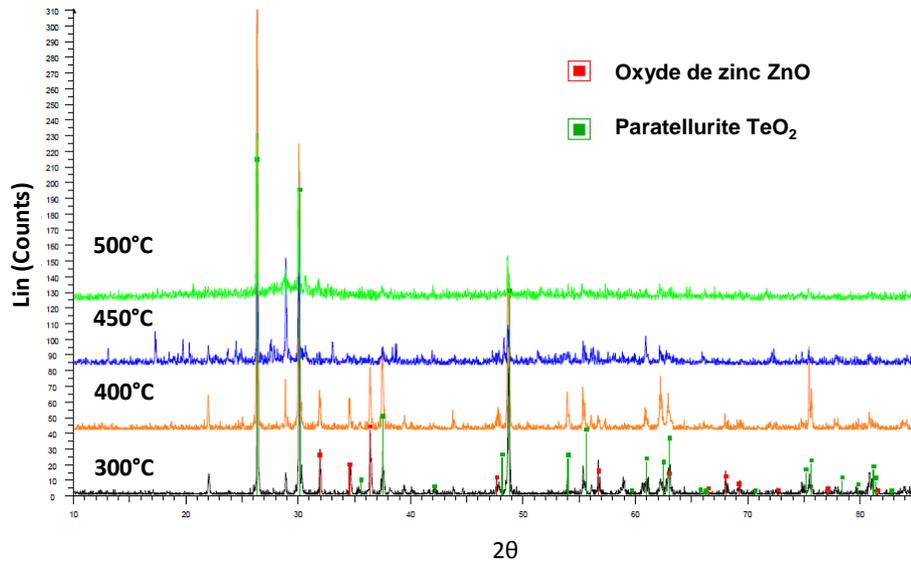


Figure II.25 : Diffractogramme X des verres TZN synthétisés à différentes températures.

D'après les diffractogrammes X à 300°C et à 400°C les précurseurs sont sous forme cristalline, on observe leur disparition à partir de 450°C. A 500°C on considère que la structure est amorphe mais avec des inclusions cristallines de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>. Le même diffractogramme est observé à des températures plus élevées (600°C, 650°C et 700°C), ce qui traduit la nature inhomogène du verre. L'agitation régulière du mélange fondu permet de résoudre ce problème. Ainsi la Figure II.26 présente le diffractogramme d'un échantillon vitreux et amorphe sans inclusions cristallines synthétisé à 700°C suivant le même protocole mais avec agitation du bain.

Voici les informations que l'on peut tirer de ces résultats :

- la décarbonatation a lieu à 450°C,
- la synthèse du verre est possible à partir de 600°C,
- pour synthétiser un verre bien homogène il faut régulièrement agiter le mélange de précurseurs fondus,
- la température de synthèse ne doit pas dépasser 800-850°C pour conserver la stœchiométrie de la composition.

Néanmoins, pour la synthèse d'une masse de verre plus importante les paramètres thermiques doivent être ajustés.

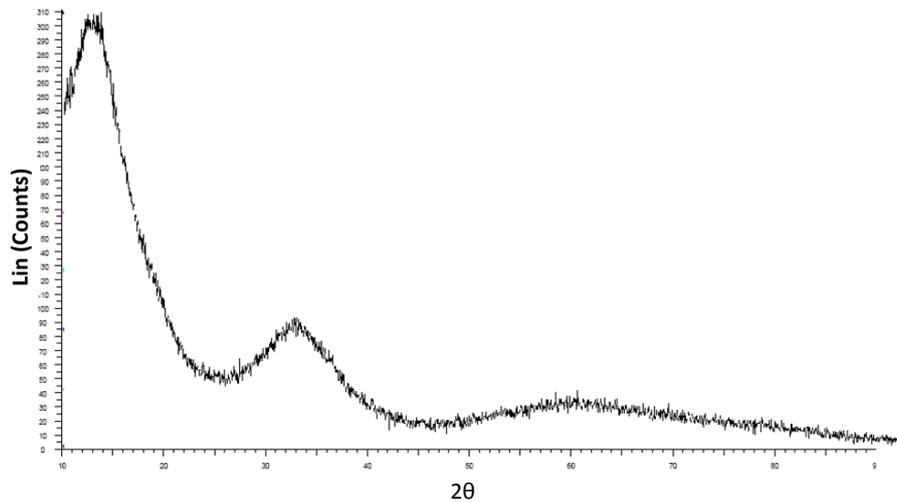


Figure II.26 : Diffractogramme X (non normalisé) de l'échantillon totalement amorphe du verre TZN.

## 4.2. Synthèse des préformes de verre TZN

### 4.2.1. Protocole de synthèse

Pour préparer une préforme vitreuse sous la forme d'un barreau suffisamment long pour réaliser une fibre (voir Chapitre III), 55-60 g de verre sont nécessaires. Comme décrit plus haut, on introduit dans le creuset en platine les précurseurs sous forme de poudre dans les proportions stœchiométriques. On place ensuite ce creuset dans le four qu'on chauffe jusqu'à 500°C (10°C/min) pour effectuer la décarbonatation à cette température pendant 30 min. Puis on augmente la température jusqu'à 850°C (10°C/min), température de synthèse du verre (Figure II.29). Dès que le mélange est fondu, on l'agite régulièrement pour l'homogénéiser et l'oxygéner.

L'étape suivante est la trempe ou autrement dit la coulée rapide du bain fondu dans un moule relativement froid. C'est une opération rapide, mais très importante. C'est pourquoi on a fait des essais de fabrication de barreaux vitreux pour différentes températures du moule. Un moule « très chaud » (250-270°C), favorise la réduction de l'oxyde de tellure donnant un barreau complètement noir (Figure II.27 a). Si le moule est « très froid » (20-160°C), le verre

« explose ». Avec une température du moule comprise entre 170°C et 230°C il est possible d'obtenir un barreau stable et homogène (Figure II.27 b). Il est donc nécessaire, en parallèle de la synthèse, de chauffer le moule dans un autre four à environ 190°C, l'expérience montre que du fait de l'inertie thermique du moule 3h sont nécessaires.

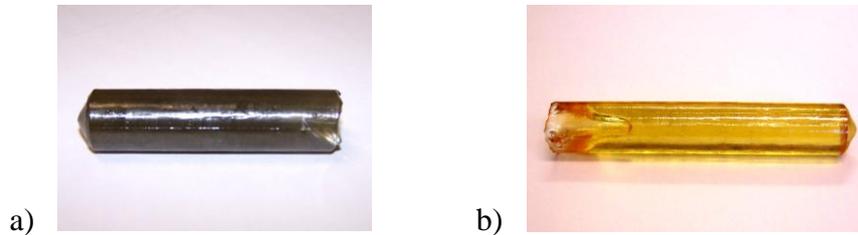


Figure II.27 : Les barreaux de verre TZN après la trempe à 260°C (a) et à 190°C (b).

La dernière étape dans la fabrication de barreaux vitreux est le recuit. Le rôle de cette étape est de relaxer les contraintes mécaniques qui prennent naissance lors de la trempe (le verre situé sur les bords du moule refroidit plus vite que celui situé au centre). C'est à partir de la  $T_g$  que les réarrangements structuraux sont permis. Le fait de relaxer les contraintes rend l'échantillon moins fragile et permet sa manipulation, par exemple le polissage ou encore le fibrage. Après le recuit dont la durée est déterminée expérimentalement, on refroidit lentement (1°C/min) le moule et la préforme jusqu'à la température ambiante. La  $T_g$  du verre TZN est de 285°C déterminée par DSC (Figure II.28).

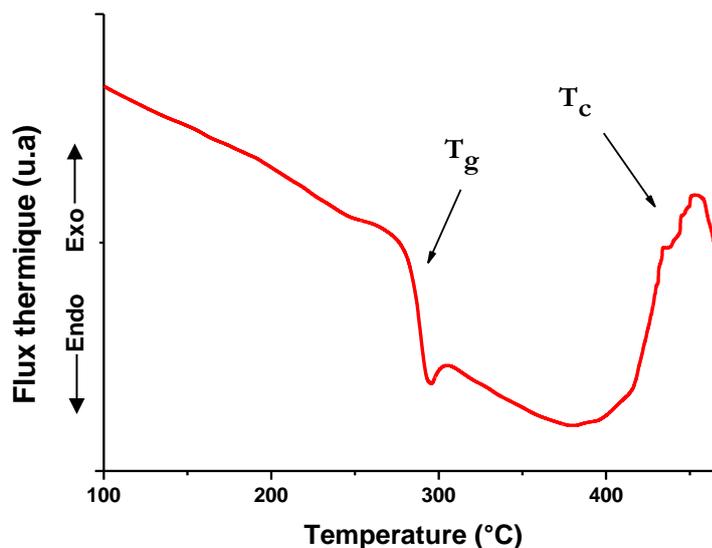


Figure II.28 : Courbe de DSC du verre 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O. (Rampe : 10 °C/min.)

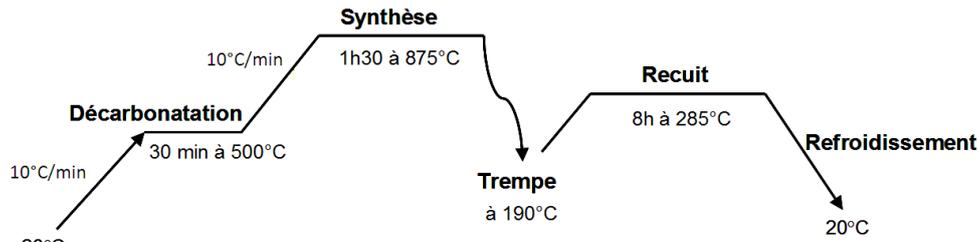


Figure II.29 : Profil thermique utilisé lors de la synthèse du verre TZN.

## 4.2.2. Caractérisation du verre TZN synthétisé

Un morceau du barreau vitreux est découpé et poli pour une analyse en transmission (visible-infrarouge) et la vérification de sa composition.

### 4.2.2.1. Composition du verre

L'analyse de la composition a été réalisée à l'aide d'une microsonde EDX de type OXFORD, équipant un MEB du service commun de microscopie du laboratoire ICB. Ce procédé est basé sur les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons. Lorsque ces derniers arrivent à la surface de l'échantillon, ils interagissent avec le matériau et de nouvelles particules sont émises (Figure II.30). Celles que l'on a utilisé dans notre cas sont : les électrons secondaires, issus de la bande de conduction des atomes lorsque le faisceau incident vient les frapper en les ionisant. Leur étude permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon, et la résolution dépend de la taille du faisceau incident. Les rayons X quant à eux, proviennent du réarrangement des électrons des couches internes. Le rayonnement émis est caractéristique des niveaux d'énergie et de l'atome concernés et donne donc des informations sur la composition.

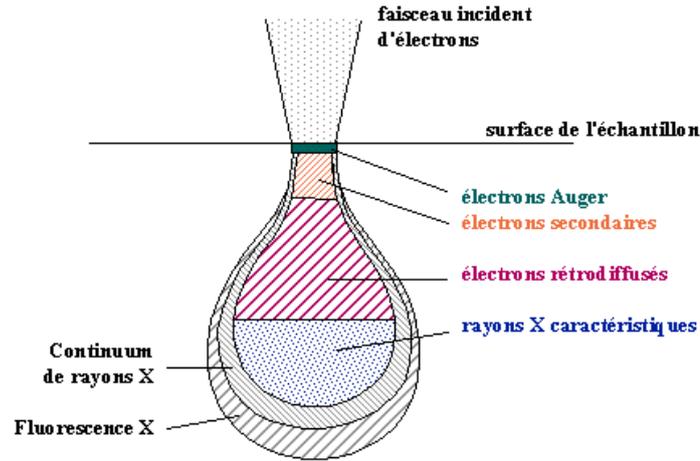


Figure II.30 : Poire de microanalyse MEB.

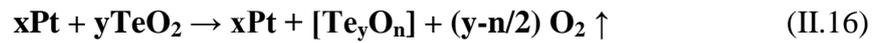
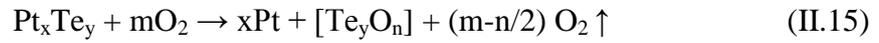
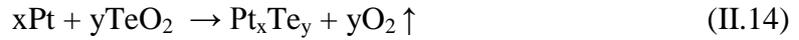
Les résultats sont présentés dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Composition d'un échantillon de verre (valeurs moyennées sur 9 mesures).

Éléments Échantillons	Composition (% atomique)			
	Te	Zn	Na	O
Composition déterminée	29±2	3±1	9,6±3	59±2
<b>Composition théorique</b>	<b>27,6</b>	<b>3,5</b>	<b>6,9</b>	<b>62,0</b>
Éléments Échantillons	Composition (% molaire)			
	TeO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	
Composition déterminée	79±3	8±2	13±3	
<b>Composition théorique</b>	<b>80</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	

D'après les résultats obtenus on constate, que le verre synthétisé possède une composition proche de celle attendue. Les données brutes révèlent un déficit en atomes d'oxygène. Tikhomirov et al [39] montrent que lors de la fusion du verre il est possible d'observer le départ d'atome d'oxygène. Les lacunes d'oxygène créent des centres colorés, qui peuvent influencer sur la couleur du verre. L'origine de ce phénomène peut être expliquée par la nature du matériau constituant le creuset. A hautes températures, telle que lors de nos

synthèses (800-900°C), le platine devient un catalyseur et favorise la réduction de l'oxyde de tellure (IV) selon le mécanisme [40] suivant :



D'après la littérature il semble que l'or soit plus adapté pour servir de creuset [27-29], cependant de tels creusets sont peu disponibles dans le commerce. C'est pourquoi le creuset en platine est plus souvent utilisé dans les synthèses du verre.

#### 4.2.2.2. Spectres de transmission

Sur les courbes de transmission présentées sur la Figure II.31 on constate, que le verre possède une fenêtre de transparence large de quasiment 6000 nm. Cependant, cette fenêtre est en partie occultée par les bandes d'absorption des liaisons O-H libres, faibles et fortes. C'est la raison pour laquelle des étapes de purification complémentaires doivent être ajoutées au protocole de synthèse.

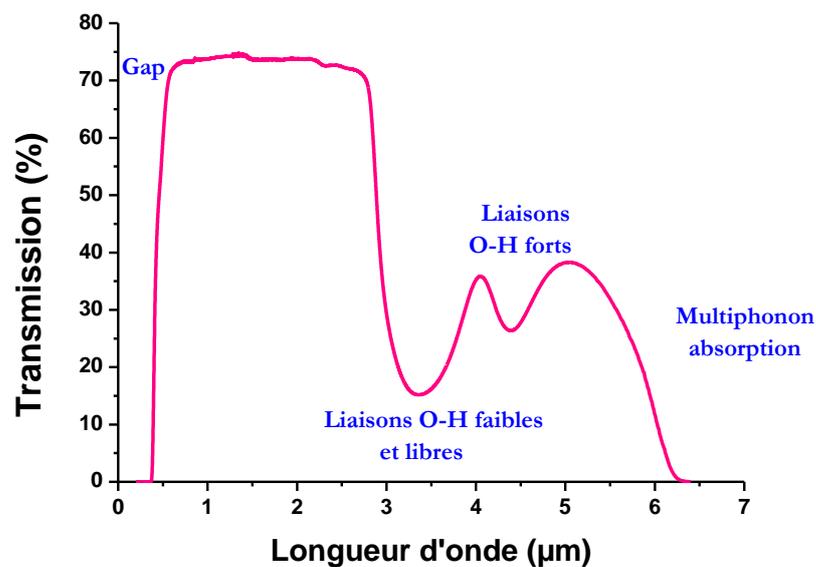


Figure II.31 : Transmission d'un verre TZN (épaisseur = 2mm).

### 4.2.2.3. Origine de la couleur du verre

Lors de la fabrication des verres de tellurite on remarque une variation de la couleur du verre d'incolore à orange (Figure II.32).

Les questions, qui se posent, sont : quelle est l'origine de cette variation de teinte et comment ce phénomène va influencer sur les propriétés des fibres? Les spectres de transmission de ces verres dans le visible (Figure II.32) conduisent quasiment aux mêmes longueurs d'onde de coupure, ce qui confirme que ces deux verres ont une composition identique.

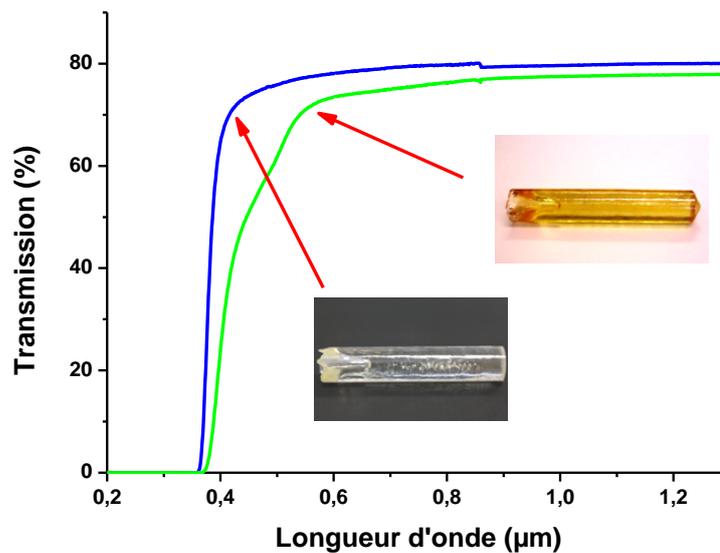


Figure II.32 : Spectres de transmission du verre TZN de différents couleurs dans le VIS-proche IR (épaisseur = 2mm).

Dans le cas du verre orange sur la Figure II.32 on observe un épaulement autour de 475 nm. Il peut être attribué à la présence de particules de platine dans le verre [27, 29]. Compte tenu de leur faible concentration, de l'ordre de 50-100 ppm, leur détection requiert des techniques de caractérisation dont la mise en œuvre est compliquée, comme par exemple, la spectrométrie d'émission atomique [27, 29]. P. Veber et *al.* observent le même type de courbes sur des monocristaux de  $\text{TeO}_2$  [41]. Pour éviter l'incorporation de particules de platine, le tellure de platine  $\text{PtTe}_2$  a été proposé comme matériau alternatif au platine, il est complètement inerte vis-à-vis de la paratellurite. La taille du creuset nécessaire rend cette alternative trop onéreuse. En ce qui nous concerne, nous avons pu obtenir incidemment un verre transparent dans les conditions suivantes. L'oxyde de tellure commercial a été remplacé par la paratellurite fabriquée au sein du laboratoire. La méthode de synthèse est la suivante :

du tellure métallique est attaqué par de l'acide nitrique concentré.  $\text{TeO}_2$  précipite, est lavé, filtré, séché [41]. Le diagramme X réalisé est conforme au produit attendu, mais la poudre revêt une couleur légèrement grisâtre, possiblement indicatrice de la présence d'espèces réduites. Après une synthèse du verre TZN selon le protocole standard avec la paratellurite synthétisé au laboratoire, on obtient un verre légèrement jaune mais on observe un dépôt au fond du creuset (Figure II.33). Nous n'avons pas pu identifier la composition de ce dépôt, difficile à prélever. Cependant, si l'on refait une synthèse de verre TZN à l'aide de  $\text{TeO}_2$  commercial avec ce creuset (c'est-à-dire qui présente le dépôt précédemment évoqué) suivant le même protocole on obtient alors un barreau de verre incolore. Nous avons attribué ce résultat à une passivation de la surface du creuset de platine due à une réaction avec notre paratellurite légèrement réduite. Ceci nécessiterait pour être confirmé, des investigations plus poussées, que nous n'avons pas menées, dans la mesure où la légère coloration jaune de nos verres n'est pas gênante pour les applications dans l'infrarouge.



**Figure II.33 :** *Etat de surface du creuset en platine après une synthèse à partir de paratellurite fabriquée au laboratoire. On observe au fond du creuset le dépôt-protecteur. (Diamètre du creuset 50 mm).*

En effet, la fabrication d'un verre translucide est bien entendu idéale. Cependant, sa synthèse demande une procédure plus compliquée. De plus, nous sommes intéressés par les verres à base d'oxyde de tellure pour leurs propriétés optiques dans l'infrarouge. C'est pourquoi on peut se permettre de travailler avec le verre TZN orange. En effet dans l'infrarouge les deux verres possèdent des propriétés toutes à fait similaires. En outre ce choix simplifie le mode opératoire.

## 5. Méthodes de purification du verre TZN

Pour améliorer la transparence du verre TZN dans l'infrarouge, limitée par l'absorption des groupements hydroxyles (OH), il faut incorporer dans le protocole des étapes de purification complémentaires de façon à éliminer ou au moins à diminuer la quantité d'eau au sein du verre. Trois solutions ont été envisagées : réaliser la synthèse sous atmosphère oxydante exempte d'eau, sous la même atmosphère, ajouter une étape de séchage préalable à la synthèse et/ou utiliser des agents déshydratants.

### 5.1. Synthèse du verre sous atmosphère oxydante

Pour la synthèse du verre ainsi que pour son recuit on utilise des fours qui permettent de travailler sous flux de gaz. Ils sont reliés de façon étanche à la boîte à gants (BAG) ce qui donne la possibilité de faire la trempe sous une atmosphère contrôlée contenant moins de 0,1 ppm d'eau.

La pesée des poudres est réalisée en BAG dans laquelle sont conservés les précurseurs. Le creuset en platine contenant le mélange est placé dans le four de synthèse préchauffé à 300°C et placé sous flux d'oxygène pur\* (4L/min). On augmente ensuite la température jusqu'à 500°C pour l'étape de décarbonatation qui dure 1h (Figure II.34).

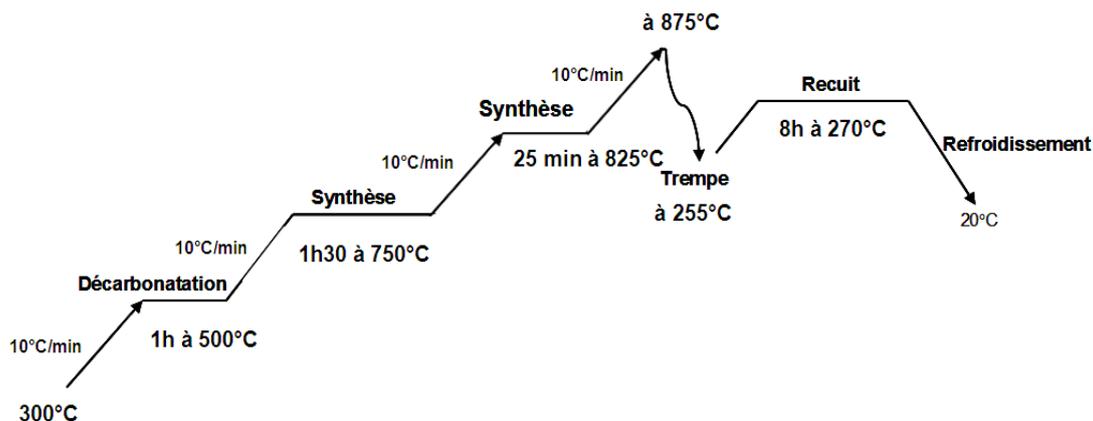


Figure II.34 : Profil thermique de synthèse de TZN verre.

\* Oxygène alpha2 contenant moins de 0,5 ppm d'eau.

Puis on maintient le bain fondu à 750°C pendant 1h30 pour la synthèse proprement dites. Cette procédure est entrecoupée d'agitations du bain liquide, effectuées toutes les 15 minutes en remuant légèrement le creuset. Cela permet d'homogénéiser le mélange et de l'oxygéner. Peu avant la trempe on monte la température pour baisser la viscosité du bain fondu et faciliter sa coulée. Ainsi, on se place à 825°C, température à laquelle on reste 25 minutes, puis on monte la consigne du four à 875°C. Dès que la température du four atteint cette valeur, on réalise la trempe en versant le verre liquide dans un moule en laiton préchauffé 30 degrés en dessous de la  $T_g$  (285°C). Les paramètres thermiques du moule sont changés en raison de l'utilisation de fours tubulaires à la place des fours à moufle et ont été ajustés expérimentalement. Au contact du moule, le liquide refroidit et vitrifie. La synthèse du verre se termine avec l'étape de recuit à 270°C. On a diminué la température de recuit pour empêcher le verre de coller aux bords du moule. On laisse ensuite le barreau ainsi formé refroidir lentement (1°C/min) jusqu'à la température ambiante. Un échantillon épais de 4 mm est coupé pour la mesure de sa transmission dans l'infrarouge. Les résultats présentés sur la Figure II.35 montrent, que la fabrication du verre sous atmosphère sèche et oxydante améliore significativement la transparence du verre dans l'infrarouge réduisant la concentration des groupements hydroxyles. Toutefois, la bande d'absorption reste encore importante.

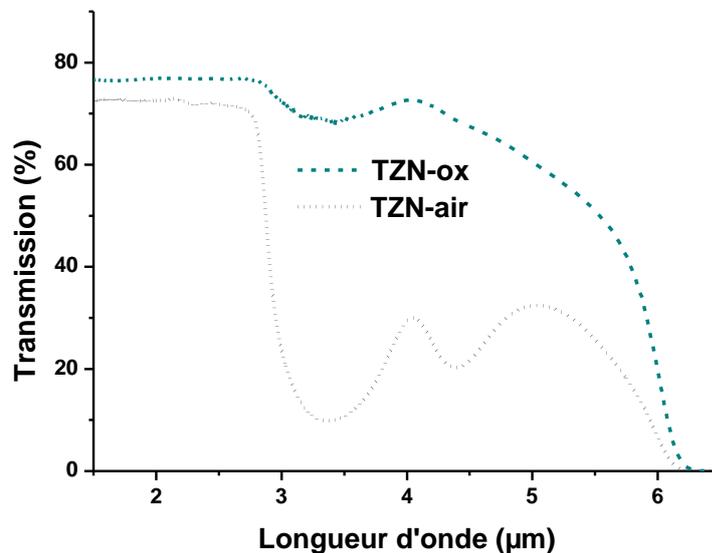


Figure II.35 : Spectres de transmission infrarouge des verres TZN synthétisés sous air (TZN-air) et sous oxygène sec (TZN-ox) (épaisseur = 4mm).

## 5.2. Pré-séchage

Dans la littérature [22-24, 26-28] on rencontre des protocoles de synthèse contenant une étape de pré-séchage. Cette dernière est effectuée soit sous vide [27, 29], soit sous flux d'oxygène [26].

Dans notre cas on commence par la déshydratation des précurseurs à 100°C sous vide primaire ( $\approx 10^{-2}$  mbar) pendant 18h. On utilise, pour ce faire, un montage en silice, matériau inerte chimiquement qui présente également l'avantage de résister aux hautes températures (Figure II.36).

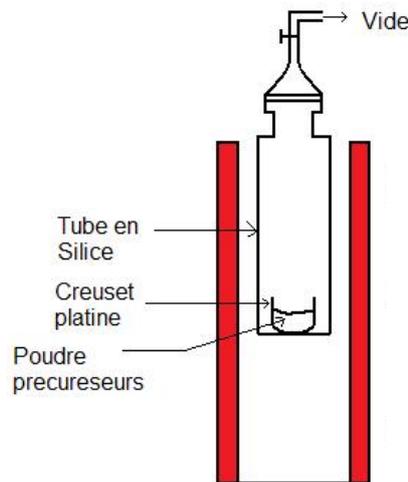


Figure II.36 : Montage utilisé lors de l'étape de pré-séchage.

Puis on augmente la température jusqu'à 400°C tout en restant sous vide et ce par paliers : à 200°C et 300°C pendant 30 min. On sort ensuite le montage du four à l'air libre et on laisse le creuset se refroidir dans le montage toujours sous vide. Après le transfert du montage dans la BAG, on place le creuset dans le four préchauffé à 500°C, la suite du protocole est similaire à celui utilisé dans le cas de la synthèse sous atmosphère oxydante (paragraphe 5.1). La transmission du verre obtenu est présentée sur la Figure II.37. Aucune différence significative n'est observée par rapport à la synthèse sous atmosphère oxydante.

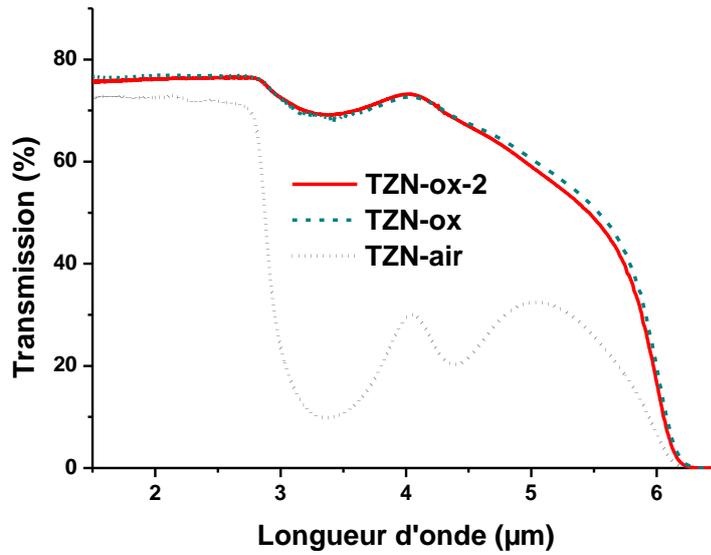
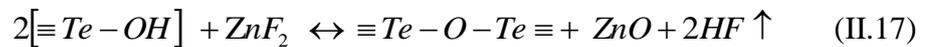


Figure II.37 : Spectres de transmission des verres TZN synthétisés sous air (TZN-air), sous oxygène sec (TZN-ox) et sous oxygène sec avec pré-séchage (TZN-ox-2) (épaisseur = 4mm).

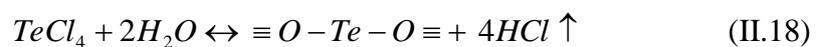
### 5.3. Application d'agents déshydratants

Il existe des verres à base de fluor et d'oxyde de tellure [32, 42-45] qui ont fait l'objet de nombreux travaux dans le but de réduire la teneur en eau. Le tétrachlorure de tellure est aussi utilisé en tant qu'agent déshydratant dans la fabrication des verres de chalcogénures [46]. En effet, le fluor et le chlore sont des éléments qui possèdent une forte affinité avec l'eau. L'idée est donc :

- de remplacer une partie de l'oxyde de zinc par le fluorure du même métal qui réagit avec  $H_2O$  de la manière suivante [30, 39] :



- de remplacer une partie de l'oxyde de tellure par le chlorure du même métal qui réagit avec  $H_2O$  de la manière suivante [46] :

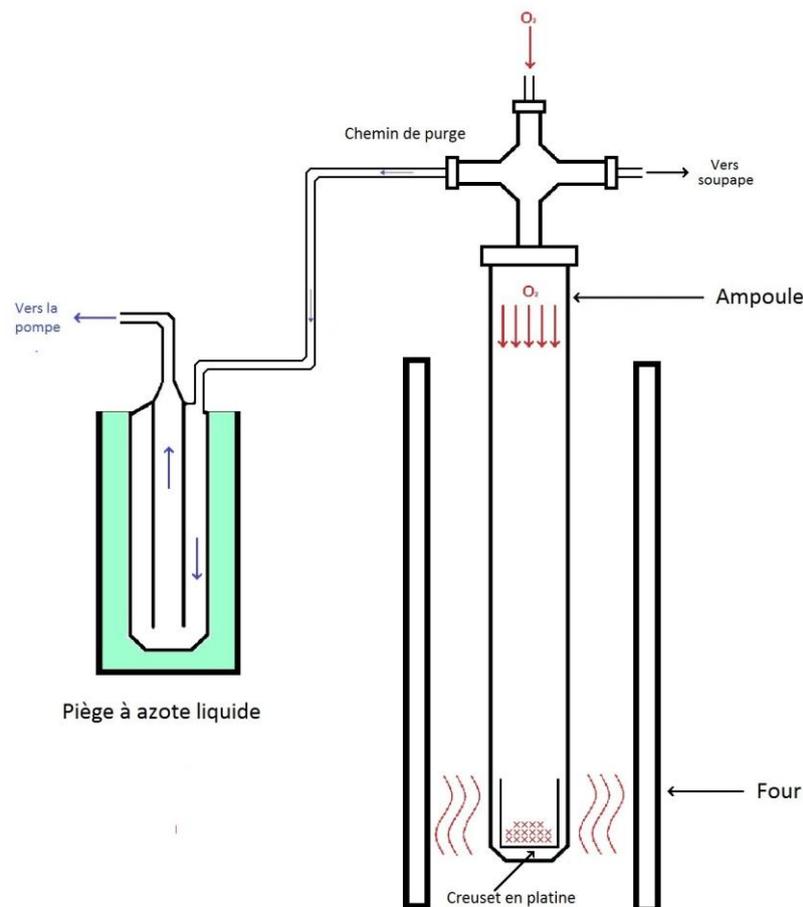


Le fluorure de zinc ainsi que le tétrachlorure de tellure sont idéaux, car ils réagissent avec l'eau pour former l'oxyde de zinc et l'oxyde de tellure respectivement, déjà présents

dans la composition du verre. Les acides fluorhydrique et chlorhydrique étant sous forme gazeuse, ils sont facilement évacués, avec grandes précautions en raison de leur nocivité.

En premier lieu il est nécessaire de déterminer la quantité judicieuse de  $ZnF_2$  et de  $TeCl_4$  à incorporer pour évacuer un maximum d'eau contenue dans le verre en modifiant le moins possible la stœchiométrie ainsi qu'en conservant les propriétés thermiques autorisant le fibrage. On a donc réalisé plusieurs compositions, de la substitution partielle à totale du  $ZnO$ , plus précisément : 2,5 %, 5 %, 7,5 % et 10 % de  $ZnF_2$ . Dans le cas du  $TeCl_4$ , ayant peu d'information sur l'impact d'une telle espèce chimique au sein des tellurites, on a fait deux essais, dans un cas on a ajouté 1000 ppm (en masse) au mélange initial de précurseurs, dans l'autre cas on a substitué 2,5 % du  $TeO_2$  par du  $TeCl_4$ .

Un montage en silice a été développé (Figure II.38), nous permettant de travailler sous vide ainsi qu'en légère surpression. Nous utilisons un piège à vide refroidi au moyen d'azote liquide dans lequel se condensent les espèces chimiques qui se trouvent en phase vapeur.



**Figure II.38 : Dispositif expérimental**

La synthèse du verre a alors lieu en deux temps :

1) le creuset contenant les précurseurs et l'agent déshydratant est placé dans un montage en silice adapté pour l'évacuation des acides gazeux, ce montage est ensuite introduit dans un four et on procède à une étape de séchage,

2) on procède à la synthèse du verre sous flux d'oxygène déjà évoquée plus haut.

Le but principal de la première étape est d'éliminer, par évaporation, l'eau non liée dans notre mélange de départ. Le processus commence par le chauffage du mélange à 100°C sous vide primaire pendant 18h (Figure II.39).

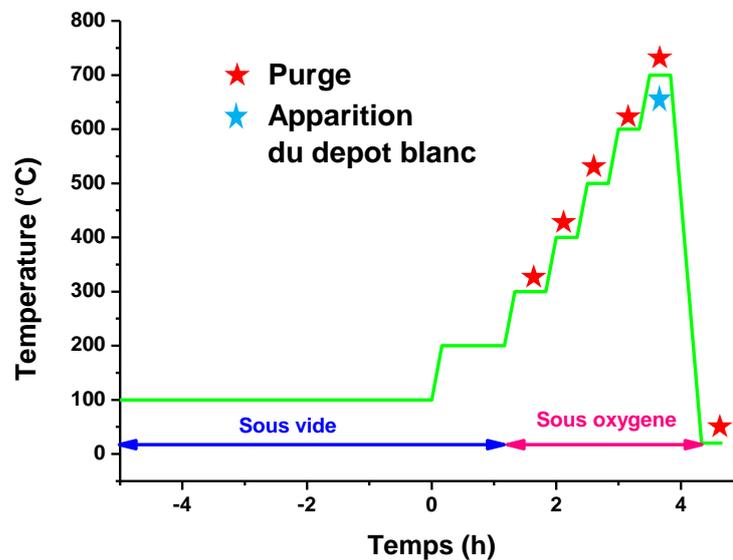


Figure II.39 : Protocole de purification.

On poursuit ensuite le séchage en chauffant d'avantage. A partir de 200°C on travaille donc en légère surpression de dioxygène, environ 200 mbar, pour se placer en atmosphère oxydante favorisant ainsi la formation d'oxyde de tellure au détriment de sa forme métallique pénalisante vis-à-vis de la transmission. La soupape permet d'évacuer automatiquement une partie du gaz en cas de surpression trop importante lors de la montée en température. Le système ainsi isolé peut également être purgé manuellement via la pompe à vide. Cela permet d'une part, d'évacuer les gaz éventuellement libérés tels que les acides fluorhydriques et chlorhydriques, ou encore le gaz carbonique qui apparaît lors de la décarbonatation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , et d'autre part de renouveler l'atmosphère oxydante.

On augmente donc la température par palier de 100°C d'une durée de 20 minutes, jusqu'à 700°C. On réalise ensuite une trempe à l'air du montage, en sortant du four l'ampoule fermée qui présente toujours une légère surpression de dioxygène. On laisse refroidir le tout jusqu'à la température ambiante. On purge une dernière fois de façon à évacuer le HF ou le HCl éventuellement présent, avant d'introduire l'ampoule en boîte à gants. Ensuite on suit le protocole de la synthèse sous atmosphère oxydante décrit au paragraphe 5.1 en commençant à 500°C.

Les spectres de transmission des différents échantillons sont présentés sur les Figures II.40 et II.41.

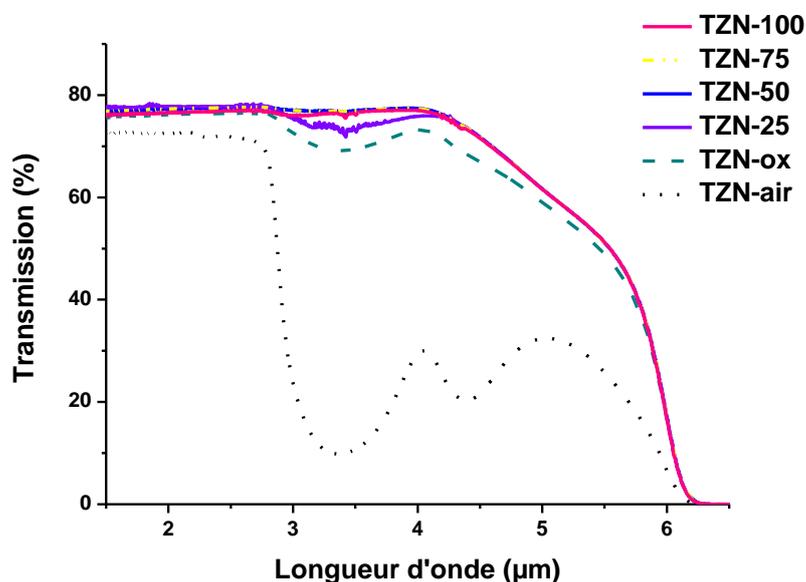


Figure II.40 : Spectres de transmission infrarouge des verres TZN synthétisés sous air (TZN-air), sous oxygène (TZN-ox) et des verres  $80\text{TeO}_2\text{-}7,5\text{ZnO}\text{-}2,5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  (TZN-25),  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO}\text{-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  (TZN-50),  $80\text{TeO}_2\text{-}2,5\text{ZnO}\text{-}7,5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  (TZN-75) et  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  (TZN-100) également synthétisés sous oxygène (épaisseur = 4mm).

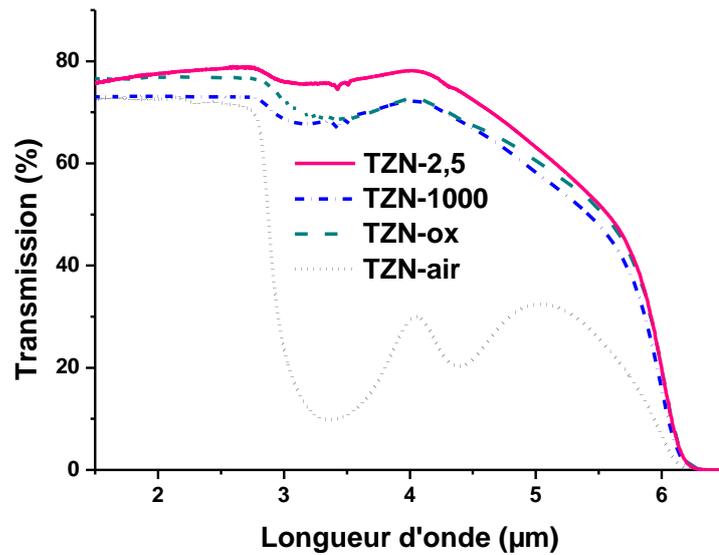


Figure II.41 : Spectres de transmission des TZN verres synthétisés sous air (TZN-air), sous oxygène (TZN-ox), avec ajout de 1000 ppm en  $\text{TeCl}_4$  (TZN-1000) et du verre  $77,5\text{TeO}_2-2,5\text{TeCl}_4-10\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}$  (TZN-2,5) également synthétisés sous oxygène (épaisseur = 4mm).

Comme le montrent les courbes de transmission, l'utilisation des réactifs déshydratants améliore significativement la transmission des verres dans l'infrarouge. L'emploi d'agent déshydratant, plus particulièrement du  $\text{ZnF}_2$ , est la solution la plus efficace parmi celles que nous avons exploré.

Des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour arrêter notre choix sur une composition.

## 5.4. Caractérisation des verres TZN synthétisés

### 5.4.1. Composition des verres

L'analyse en composition des verres issus des différents modes opératoires est réalisée selon la méthode décrite en paragraphe 4.2.2. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.7 et II.8. D'après les résultats obtenus on constate, que les verres synthétisés possèdent une composition proche de celle attendue.

**Tableau II.7 : Composition d'un échantillon du verre TZN (valeurs moyennes sur 6 points).**

Échantillons \ Éléments	Composition (% molaire)		
	TeO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O
Sous air	79±3	8±2	13±3
Sous oxygène	80±3	8±2	12±3
Sous oxygène avec le séchage	81±3	8±2	11±3
<b>Composition théorique</b>	<b>80</b>	<b>10</b>	<b>10</b>

**Tableau II.8 : Composition d'un échantillon du verre 80TeO<sub>2</sub>-5ZnO-5ZnF<sub>2</sub>-10Na<sub>2</sub>O (valeurs moyennes sur 6 points).**

Échantillons \ Éléments	Composition (% molaire)			
	TeO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	ZnF <sub>2</sub>
80TeO <sub>2</sub> -5ZnO-5ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O	80,0±3	3,0±2	11,5±3	5,5±2
<b>Composition théorique</b>	<b>80</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>5</b>

### 5.4.2. Propriétés thermiques

L'analyse des propriétés thermiques est réalisée par DSC. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.9.

**Tableau II.9 : Propriétés thermiques des verres synthétisés sous le flue d'oxygène et avec l'ajout des agents déshydratants.**

Échantillons	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔT = T <sub>c</sub> - T <sub>g</sub> (°C)
80TeO <sub>2</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O	285	450 [47]	165
80TeO <sub>2</sub> -7,5ZnO-2,5ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O	285	>400	>115
80TeO <sub>2</sub> -5ZnO-5ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O	265	375	110
80TeO <sub>2</sub> -10ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O	255	360	105
80TeO <sub>2</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O avec 1000ppm TeCl <sub>4</sub>	285	>400	>106
77,5TeO <sub>2</sub> -2,5TeCl <sub>4</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O	294	>400	>106

Le verre TZN contenant 2,5% de  $ZnF_2$  possède la même température de transition vitreuse que le TZN verre pure,  $285^\circ C$ . Par contre, une substitution de  $ZnO$  par  $ZnF_2$  plus importante (5% et 10%) a pour conséquence une diminution de la  $T_g$  et de la  $T_c$  ainsi que de la stabilité du verre  $\Delta T$ . L'étirage de préformes issues de ces verres sera une procédure délicate.

L'ajout de  $TeCl_4$  augment légèrement la  $T_g$ . A  $400^\circ C$  on ne voit toujours pas de pic de cristallisation, mais l'appareil dont on dispose ne permet pas de faire des mesures au-delà de cette température.

### 5.4.3. Absorption des verres dans l'infrarouge

Nous avons réalisé les spectres de transmission pour chacun des échantillons issus des différents procédés de purification et de synthèse. On détermine les coefficients d'absorption par la méthode décrite dans le paragraphe 3.2. La Figure II.42 présente les résultats.

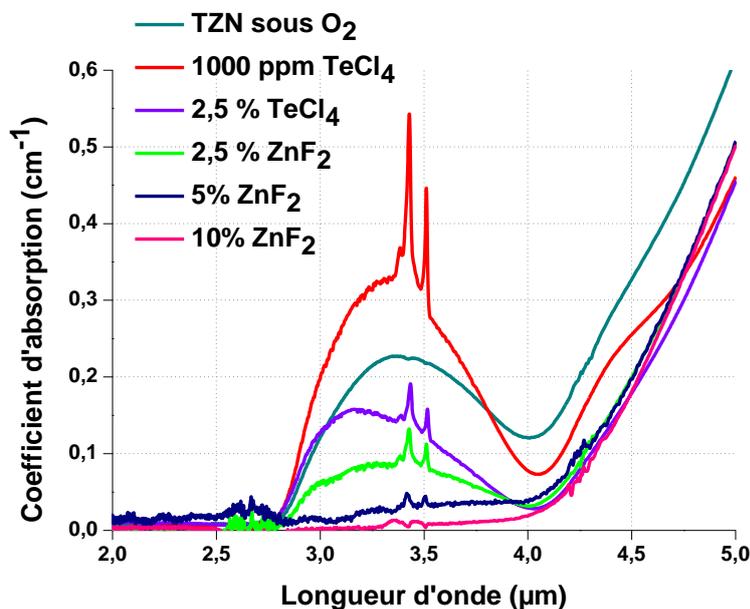


Figure II.42 : Coefficients d'absorption ( $cm^{-1}$ ) des verres synthétisés selon les protocoles contenant les étapes de purifications complémentaires.

En plus des absorptions dues aux groupements hydroxyle, on observe des pics d'absorption à 3,42  $\mu m$  et 3,51  $\mu m$ . Dans plusieurs études [42, 43, 45] l'origine de ces pics

est au polissage. Lors des différentes manipulations des échantillons, leur surface a pu être contaminée par de la paraffine, de l'alcool ou encore de la pâte à modeler, porteurs des groupements CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>.

Concernant les absorptions liées à l'eau, elles se manifestent sous la forme d'une bande d'absorption située autour de 3 μm, on constate qu'elle diminue lorsqu'on augmente la quantité d'agent déshydratant. On a répertorié dans le Tableau II.10 l'amplitude maximale de la bande d'absorption située entre 2,8 μm et 4 μm. On remarque qu'à proportion égale, le ZnF<sub>2</sub> est plus efficace que le TeCl<sub>4</sub>.

**Tableau II.10 : Propriétés optiques des verres en fonction de leur protocole de synthèse.**

Échantillons	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> )	OH (10 <sup>18</sup> ions/cm <sup>3</sup> )	OH (ppm)	Atténuation (dB/m)
80TeO <sub>2</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O (sous air)	7712	91	480	3350
80TeO <sub>2</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O (sous oxygène)	218	2,8	15	95
80TeO <sub>2</sub> -7,5ZnO-2,5ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O	125	1,5	8	55
80TeO <sub>2</sub> -5ZnO-5ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O	20	0,3	1,3	9
80TeO <sub>2</sub> -10ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O	8	0,1	0,5	3,5
80TeO <sub>2</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O avec 1000ppm TeCl <sub>4</sub>	328	3,8	20	145
77,5TeO <sub>2</sub> -2,5TeCl <sub>4</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O	158	1,9	10	69

En outre, connaissant le coefficient d'extinction la teneur en eau des différents verres peut être calculée.

Au moyen de l'équation (II.8) on calcule la concentration (ion/cm<sup>3</sup>) des groupements hydroxyles (Tableau II.9).

$$N_{OH} = \frac{N_A}{\varepsilon \cdot L} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.19})$$

Où :

$N_A$  : la constante d'Avogadro ;

$L$  : l'épaisseur du verre (cm) ;

$T$  : la transmittance ;

$\varepsilon$  :  $49,1 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol}$  – est le coefficient d’extinction molaire lié aux groupements hydroxyle pour la silice [43, 48]. Ce coefficient d’extinction est utilisé dans les calculs comme valeur moyenne parmi les coefficients que l’on peut trouver dans la littérature [49]. Pour l’instant dans les verres de tellurite sa valeur n’est pas encore déterminée.

Soit 
$$N_{OH} = \frac{N_A}{\varepsilon} \cdot \alpha \quad (\text{II.20})$$

Où :

$\alpha$  : le coefficient d’absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Cependant on peut calculer la masse groupements hydroxyles dans  $1 \text{ cm}^3$  du verre selon équation suivant, où  $M_{OH}$  correspond à la masse molaire des groupements hydroxyles :

$$m_{OH} = \frac{N_{OH}}{N_A} \cdot M_{OH} \quad (\text{II.21})$$

Connaissant de plus la moyenne masse volumique du verre TZN ( $5,35 \text{ g/cm}^3$  [28]), on calcule la concentration massique ( $w$ ) exprimant en ppm :

$$w_{OH} = \frac{m_{OH}}{m_{OH} + m_{verre}} \approx \frac{m_{OH}}{m_{verre}} \quad (\text{II.22})$$

Au moyen de l’équation (II.9) on calcule les pertes optiques prenant en compte les valeurs de coefficients d’absorption.

L’utilisation d’agents déshydratants permet de réduire l’absorption due aux groupements hydroxyles d’un facteur 1000 par rapport la synthèse du verre sous air et d’un facteur 28 par rapport à la synthèse sous atmosphère oxydante et sèche. Néanmoins ils affaiblissent aussi la stabilité du verre, un paramètre critique pour l’étirage des fibres. Il est à noter que  $\text{ZnF}_2$  a tendance à baisser l’indice de réfraction linéaire et non linéaire mais en dessous de 10% (mol) la diminution n’est pas significative [42].

C’est pourquoi, dans le cadre d’une utilisation du verre sous forme de fibre optique, notre choix s’est porté sur :  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO}\text{-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ .

## Conclusions

Parmi les systèmes vitreux TZR et TWR (où R = Li, Na et K) notre choix se porte vers la famille des verres TZN. La composition 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O a été désignée pour la fabrication de fibres optiques dans le but de générer des effets non linéaires dans l'infrarouge. Nous avons alors mis au point un protocole de synthèse et de purification du verre pour fabriquer des fibres à faibles pertes. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation d'un agent déshydratant : ZnF<sub>2</sub>. Grâce à ce procédé la teneur en groupements hydroxyles présents dans un verre fabriqué sous atmosphère oxydante est réduite d'un facteur 28 allant de 14 ppm pour un verre sans ZnF<sub>2</sub> à 0,5 ppm pour un verre dans lequel on a substitué tout le ZnO par du ZnF<sub>2</sub>. Dans ce cas sa stabilité thermique est affaiblie. Néanmoins, pour des proportions inférieures en ZnF<sub>2</sub> elle est suffisante pour permettre le fibrage du verre. C'est le cas lorsque l'on substitue la moitié du ZnO par ZnF<sub>2</sub> (80TeO<sub>2</sub>-5ZnO-5ZnF<sub>2</sub>-10Na<sub>2</sub>O), tout en réduisant fortement la concentration des groupements hydroxyles. Finalement, pour la fabrication des préformes microstructurées et la fabrication de fibres optiques nous choisissons donc les compositions suivantes : 80TeO<sub>2</sub>-5ZnO-5ZnF<sub>2</sub>-10Na<sub>2</sub>O et 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O. Cette dernière étant utile pour la recherche des paramètres nécessaires à la fabrication des fibres optiques microstructurées.

## Bibliographie

- [1] 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, et X. Feng, “Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ ”, *Proceedings of SPIE* 6102, 61020A (2006).
- [2] M. J. Weber, “Handbook of optical materials”, (CRC: New York, 2003).
- [3] E. Snitzer, E. M. Vogel et J. S. Wang, “Tellurite glass and fiber amplifier”, U.S. Patent (1993) 5251062.
- [4] J. S. Wang, E. M. Vogel et E. Snitzer, “Tellurite glass: a new candidate for fiber devices”, *Opt. Mater.*, 3 (1994) 187-203.
- [5] R. H. El-Mallawany, *Tellurite glasses Hand book – Physical properties and data*, CRC press LLC, 2002.
- [6] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, Paris, 1982.
- [7] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre science et technologie*, EDP Sciences, 2005.
- [8] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass”, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (10), 3841-3851 (1932).
- [9] S. H. Kim, T. Yoko, et S. Sakka, “Linear and nonlinear optical properties of  $\text{TeO}_2$  glass”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2486–2490 (1993).
- [10] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, G. L. Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, et A. Ducasse, “Optical non-linearity in oxide glasses”, *J. Non Cryst. Solids*, 203, 96–101 (1996).
- [11] S. Suehara, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, et S. Inoue, “Localized hyperpolarizability approach to the origin of nonlinear optical properties in  $\text{TeO}_2$ -based materials”, *Phys. Rev.*, B 70, 205121 (2004).
- [12] O. Noguera, T. Merle-Mjean, A. Mirgorodsky, M. Smirnov, P. Thomas, et J.-C. Champarnaud-Mesjard, “Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of  $\text{TeO}_2$ ”, *J. Non Cryst. Solids*, 330, 50–60 (2003).
- [13] A. P. Mirgorodsky, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Mjean, et M. Smirnov, “Ab initio study of the nonlinear optical susceptibility of  $\text{TeO}_2$ -based glasses”, *Phys. Rev.*, B73, 1–13 (2006).
- [14] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.-C. Champarnaud-Mesjard, T. Merle-Mejean, B. Frit, V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, M.O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S. Le Boiteux, P. Segonds, et L. Sarger, “Glass Structure and Optical Nonlinearities in Thallium(I) Tellurium(IV) Oxide Glasses”, *J. Solid State Chem.*, 146, 329-335, (1999).
- [15] S. Rosmawati, H.A.A. Sidek, A.T. Zainal et H. Mohd Zobir, “IR and UV Spectral Studies of Zinc Tellurite Glasses”. *J. App. Sciences*, 7, 3051-3056 (2007).
- [16] I. Shaltout, Y. Tang, R. Braunstein, et A. M. Abu-Elazm, “Structural Studies of Tungstate-Tellurite Glasses by Raman Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry”, *J. Phys. Chem. Solids*, 56, 141 (1995).

- [17] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit et A. Chagraoui, "New investigations within the TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system: phase equilibrium diagram and glass crystallization". *J. Mat. Science*, 34(17), 4285-4292 (1999).
- [18] A. Santic, A. Mogu-Milankovic, K. Furic, M. Rajic-Linaric, C. S. Ray, et D.E. Day, "Structural Properties and Crystallization of Sodium Tellurite Glasses", *Croat. Chem. Acta*, 81 (4) 559-567 (2008).
- [19] B. Oza, I. Kabalcı, M.L. Ovecoglu, et G. Ozen, "Thermal properties and crystallization behavior of some TeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O glasses". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 1823-1827.
- [20] R. D. Maurer, "Doped -Deposited- Silica Fibers for Communications", *Proc. IEE*, 123, 581 (1976).
- [21] Thèse. Chung-Che Huang. Université de Southampton (2005).
- [22] A. N. Moiseev, A. V. Chilyasov, V. V. Dorofeev, O. A. Vostrukhin, E. M. Dianova, B. G. Plotnichenko, et V. V. Koltashev, "Production of TeO<sub>2</sub>-ZnO glasses by chemical vapour deposition from organo-metallic compounds". *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 7(4), 1875 - 1879 (2005).
- [23] M. F. Churbanov, A. N. Moiseev, A. V. Chilyasov, V. V. Dorofeev, I. A. Kraev, M. M. Lipatova, T. V. Kotereva, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, et E. B. Kryukova, "Production and properties of high purity glasses of TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>-ZnO systems", *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 49 (6), 297-300 (2008).
- [24] A.S. Lobanov, G.E. Snopatin, A.M. Kutysin, V.V. Dorofeev, V.S. Polyakov, A.I. Suchkov, M.F. Churbanov, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, et E.M. Dianov, "Fabrication of glasses in the TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system using plasma chemical oxidation of tellurium and tungsten chlorides", *Glass Physics and Chemistry*, 38 (3), 274-279 (2012).
- [25] D Kundu, G. De, B Karmakar, A. Patra et D. Ganguli, "Sol-gel preparation of silica glass", *Bulletin Mat. Science*, 15 (5), 453-457, (1992).
- [26] A. Lin, A. Zhang, E. J. Bushong, et J. Toulouse, "Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications," *Opt. Express*, 17(19), 16716-16721 (2009).
- [27] M. F. Churbanov, A. N. Moiseev, A. V. Chilyasov, V. V. Dorofeev, I. A. Kraev, M. M. Lipatova, T. V. Kotereva, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, et E. B. Kryukova, "Production of high-purity TeO<sub>2</sub>-ZnO and TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> glasses with reduced content of OH groups," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9, 3229-3234 (2007).
- [28] H. Ebdorff-Heidepriem, K. Kuan, M. R. Oermann, K. Knight, et T. M. Monro, "Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications", *Opt. Mat. Express*, 2, 432-442 (2012).
- [29] V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, T.V. Kotereva, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, V.G. Pimenov, L.A. Ketkova, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, et V.V. Koltashev, "Production and properties of high purity TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses", *J. Non Cryst. Solids*, 357, 2366-2370 (2011).
- [30] T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato, et T. Komatsu, "Thermal Stability and Heat Capacity Changes at the Glass Transition in K<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> Glasses", *J. Non Cryst. Solids*, 242, 154-164 (1998).
- [31] K. Saito, et A. J. Ikushima, "Absorption edge in silica glass", *Physical Review*, B 62, 8584 (2000).
- [32] M. D. O'Donnell, C. A. Miller, D. Furniss, V. K. Tikhomirov, et A. B. Seddon, "Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission", *J. Non Cryst. Solids*, 331(1-3), 48-57 (2003).

- [33] X. Feng, W. H. Loh, J. C. Flanagan, A. Camerlingo, S. Dasgupta, P. Petropoulos, P. Horak, K. E. Frampton, N. M. White, J. H. V. Price, H. N. Rutt, et D. J. Richardson, "Single-mode tellurite glass holey fiber with extremely large mode area for infrared nonlinear applications," *Opt. Express* 16(18), 13651–13656 (2008).
- [34] <http://www.metricon.com/appl-5.html>
- [35] E. Yousef, M. Hotzel, et C. Rüssel, "Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnF}_2$ ." *J. of Non-Cryst. Solids*, 342 (1-3), 82-88 (2004).
- [36] V.V. Ravi Kanth Kumar, A.K. George, J.C. Knight, et P.St.J. Russell, "Tellurite photonic crystal fiber," *Opt. Express*, 11, 2641-2645 (2003).
- [37] R.L. Lehman, J.S. Gentry, et N.G. Glumac, "Thermal stability of potassium carbonate near its melting point", *Thermochimica Acta*, 316, 1-9 (1998).
- [38] J.-W. Kim et H.-G. Lee, "Thermal and carbothermic decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ", *Metallurgical and Materials Transactions*, 32, 17-24 (2001).
- [39] V. K. Tikhomirov, S. Ronchin, M. Montagna, M. Ferrari, et D. Furniss, "Intrinsic Defect Related Photoluminescence in  $\text{TeO}_2$ -based Glasses", *Phys. Stat. Sol.*, 187, R4-R6 (2001).
- [40] J. Mangin, P. Veber, "PtTe<sub>2</sub>: potential new material for the growth of defect-free  $\text{TeO}_2$  single crystals". *J. of Crystal growth*, 310 (2008) 3077-3083.
- [41] Thèse. P.Veber. Université de Bourgogne, (2005).
- [42] A. Lin, A. Rysanyanskiy, et J. Toulouse, "Fabrication and characterization of a water-free mid-infrared fluorotellurite glass," *Opt. Lett.*, 36(5), 740–742 (2011).
- [43] J. Massera, A. Haldeman, J. Jackson, C. Rivero-Baleine, L. Petit, et K. Richardson, "Processing of telluritebased glass with low OH content," *J. Am. Ceram. Soc.* 94(1), 130–136 (2011).
- [44] H. Gebavi, D. Milanese, R. Balda, M. Ivanda, F. Auzel, J. Lousteau, J. Fernandez and M. Ferraris "Novel Tm<sup>3+</sup>-doped fluorotellurite glasses with enhanced quantum efficiency", *Opt. Mater.*, 33, 428-437 (2011).
- [45] V. Kamalaker, G. Upender, M. Prasard et C. Mouli, "Infrared, ESR and optical studies of  $\text{Cu}^{2+}$  ions doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-NaF}$  glass system", *Indian Journal of Pure & Appl. Phys.*, 48, 709-715 (2010).
- [46] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, B. Cole, P. Pureza, F. H. Kung, et I. D. Aggarwal, "Fabrication of Arsenic Sulfide Optical Fiber with Low Hydrogen Impurities", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2056-2058 (2002).
- [47] I. Savelii, J.C. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J.M. Dudley, J. Troles, L. Brilland, G. Renversez, et F. Smektala, "Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation", *Opt. Mater.*, 33 (2011) 1661-1666.
- [48] L. Nemeč et J. Gotz, "Infrared Absorption of OH- in E Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 [91] 526 (1970).
- [49] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, et W. Heitmann, "Analysis of OH absorption bands in synthetic silica", *J. Non Cryst. Solids*, 203, 19–26 (1996).

**Chapitre III**  
**Fabrication des FOMs**  
**et caractérisation**  
**de leurs propriétés linéaires**



<b>CHAPITRE III. FABRICATION DES FOMS ET CARACTERISATION DE LEURS PROPRIETES LINEAIRES.....</b>	<b>111</b>
<b>1. METHODES D'ELABORATION DES PREFORMES MICROSTRUCTUREES.....</b>	<b>112</b>
1.1. STACK-AND-DRAW .....	112
1.2. EXTRUSION .....	115
1.3. MOULAGE .....	115
1.4. PERÇAGE .....	116
1.5. FABRICATION DES PREFORMES MICROSTRUCTUREES DES VERRES DE TELLURITE .....	117
<b>2. ÉTIRAGE DES FIBRES MICROSTRUCTUREES.....</b>	<b>119</b>
<b>3. CARACTERISATIONS OPTIQUES LINEAIRES DES FOMS .....</b>	<b>122</b>
3.1. PROPRIETES DE GUIDAGE .....	122
3.2. PERTES OPTIQUES.....	125
3.3. MESURE DE DISPERSION .....	130
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>134</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>135</b>



## Chapitre III. Fabrication des FOMs et caractérisation de leurs propriétés linéaires

Le but principal de nos travaux est la génération d'un supercontinuum (SC) s'étalant le plus loin possible dans l'infrarouge. Pour réaliser un tel élargissement spectral il faut satisfaire deux conditions : utiliser une source laser adéquate en termes de puissance et de longueur d'onde entre autres ainsi qu'un verre non linéaire. Ainsi, les premiers résultats ont été obtenus dans des verres massifs [1,2]. Par la suite, l'utilisation des fibres optiques conventionnelles a permis de renforcer la génération de SC par effets solitoniques [3]. Afin d'améliorer l'élargissement spectral de nouveaux verres très non linéaires ont été développés [4-6]. Cependant, leurs propriétés de dispersions entraînent des difficultés. Concrètement, pour optimiser la génération de SC il faut, de préférence, pomper la fibre aux alentours de la longueur d'onde correspondant au zéro de dispersion (en anglais, Zero Dispersion Wavelength ou ZDW). Mais malheureusement, actuellement il n'existe pas encore (ou très peu) de sources laser pulsées émettant aux longueurs d'ondes proches des ZDWs de ces verres non linéaires. Par exemple, dans le cas des tellurites, qui possèdent les propriétés non linéaires les plus fortes parmi les verres d'oxydes et font l'objet de nos études, la dispersion s'annule pour des longueurs d'onde supérieures à 2,2  $\mu\text{m}$  (Figure III.1).

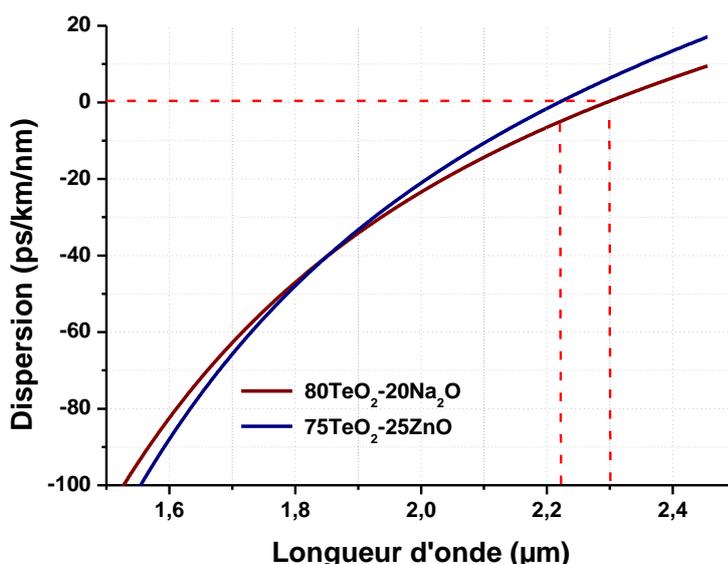


Figure III.1 : Courbe de dispersion des verres de tellurite en fonction de longueur d'onde.

Les FOMs apportent une solution, en effet celles-ci permettent de décaler le ZDW vers les courtes longueurs d'ondes pour lesquelles il existe de nombreux lasers adéquats pour la génération d'effet non linéaires (typiquement autour de 1,55  $\mu\text{m}$ ). Les premières FOMs ont été réalisées dans les années 90, elles sont constituées d'un arrangement d'inclusions (le plus souvent des trous d'air) sur leur section transverse, invariant le long de l'axe de la fibre [7-10].

Parmi les FOMs on s'est intéressé aux fibres à cœur suspendu [11-13]. En effet, celles ci donnent accès à des FOMs à petit cœur (de l'ordre de la longueur d'onde) et permettent ainsi de décaler le ZDW vers les basses longueurs d'onde et d'exacerber les effets non linéaires. De plus, cette structure ne nécessite que 3 trous la rendant relativement simple à réaliser. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cette microstructure combinée avec les verres d'oxyde de tellure.

Dans le chapitre II nous avons présenté le procédé de synthèse et de purification du verre  $80\text{TeO}_2-(10-x)\text{ZnO}-x\text{ZnF}_2-10\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 < x < 10$ ) développé dans notre équipe, ce qui constitue la première étape dans la fabrication des FOMs à cœur suspendu. L'objet de ce chapitre est donc d'étudier les étapes suivantes, que sont les techniques d'élaboration de préformes microstructurées, leurs étirage en FOMs et la caractérisation des propriétés de guidage dans le cœur. A ce propos on traitera des mesures de pertes optiques et de dispersion.

## **1. Méthodes d'élaboration des préformes microstructurées**

Les premières FOMs ont été réalisées par la technique dite du « stack-and-draw » [7]. Aujourd'hui pour l'élaboration des préformes microstructurées il existe d'autres procédés alternatifs telles l'extrusion [14-16], le moulage [17-19] ou bien encore le perçage [13].

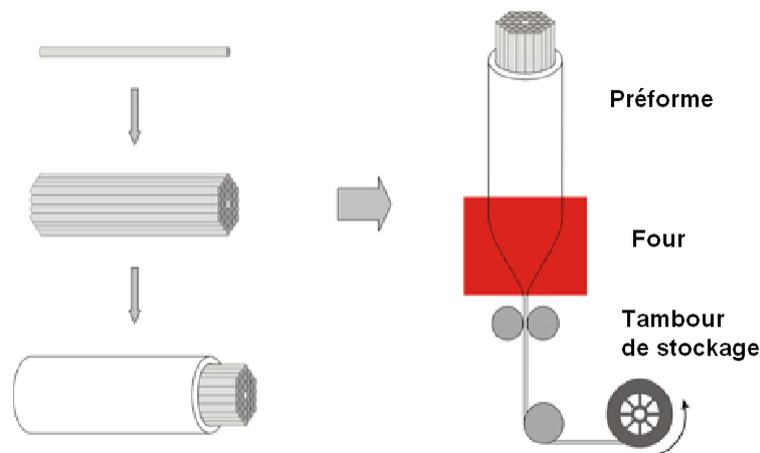
### **1.1. Stack-and-draw**

Le principe de cette technique [7] est d'étirer à chaud un assemblage de capillaires et de barreaux de verre (Figure III.3). La première étape de cette technique consiste à fabriquer ces capillaires en verre via l'étirage, sur une tour de fibrage, d'un tube en verre. Ce tube en

verre est obtenu par rotational casting qui est une technique consistant à centrifuger le verre. Le verre placé au sein d'une ampoule en silice scellée sous vide est chauffé à une température à laquelle il est peu visqueux puis il est mis en rotation à une vitesse de l'ordre de 2000 tr/min (Figure III.2). La rotation a lieu à l'air libre, le verre se refroidit alors progressivement et se fige sur les parois de l'ampoule en silice formant un tube qui est ensuite placé au recuit pour dissiper les contraintes. Ses dimensions dépendent de la masse du verre ainsi que des dimensions de l'ampoule de silice. Ensuite, le tube de verre est étiré sous forme de capillaires au moyen d'une tour de fibrage. Ces capillaires sont ensuite assemblés autour d'une baguette coeur de même diamètre (issue du fibrage d'un barreau) selon la géométrie désirée et insérés dans un tube manchon de façon à maintenir l'empilement (le stack). De cette façon on obtient une préforme prête pour le fibrage (Figure III.3).

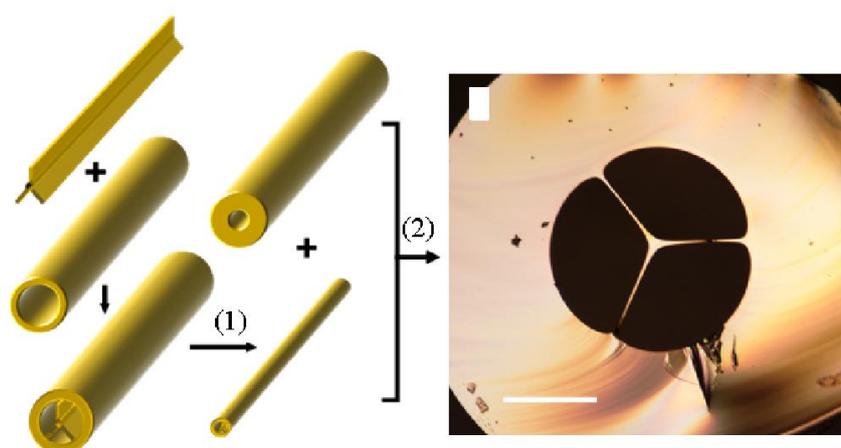


*Figure III.2 : Dispositif pour fabrication des capillaires du verre de tellurite par rotational casting [20].*



*Figure III.3 : Illustration de fabrication de FOMs par le procédé de stack-and-draw.*

Dans le cas des FOMs à cœur suspendu la technique précédemment décrite est modifiée mais le principe reste le même. A la place de plusieurs capillaires on fabrique une baguette cœur ayant la forme d'un Y (3 branches) qui est insérée dans un tube en verre (Figure III.4) [12]. Aux vues des dimensions d'une telle préforme et de la nécessité d'avoir une FOM dont le diamètre de cœur soit de l'ordre de quelques microns trois étirages sont nécessaires : deux pour réduire son diamètre jusqu'à quelques millimètres et ensuite l'autre pour fabriquer la FOM.



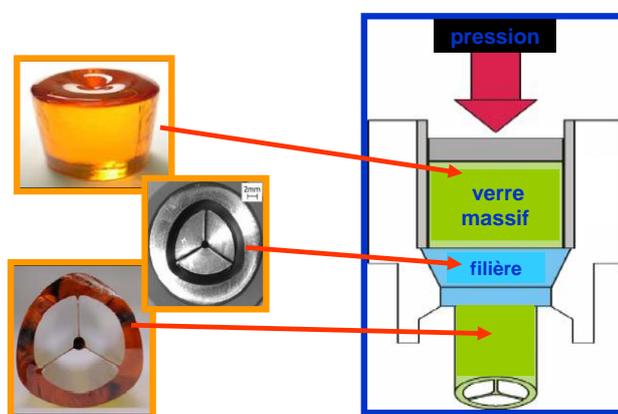
*Figure III.4 : Fabrication de FOMs à cœur suspendu par le procédé de stack-and-draw modifié [12].*

L'avantage principal de la technique du stack-and-draw est de rendre accessible des structures assez complexes. Cependant, lors de la préparation de la préforme le verre subit de nombreuses manipulations accompagnées de plusieurs étapes nécessitant un traitement thermique avant d'obtenir la fibre microstructurée. Dans le cas d'un verre faiblement stable, ces conditions peuvent conduire à la création de germes de cristallisation augmentant les pertes optiques ou pires conduisant à sa cristallisation. Outre la difficulté à contrôler la géométrie lors du fibrage, la recombinaison du verre aux interfaces entre capillaires génère des pertes optiques importantes dues à des centres diffusant (principalement des bulles) [21].

En conséquence, les pertes des FOMs réalisées par stack-and-draw sont plus importantes que celles du matériau. C'est pourquoi d'autres techniques ont été développées.

## **1.2. Extrusion**

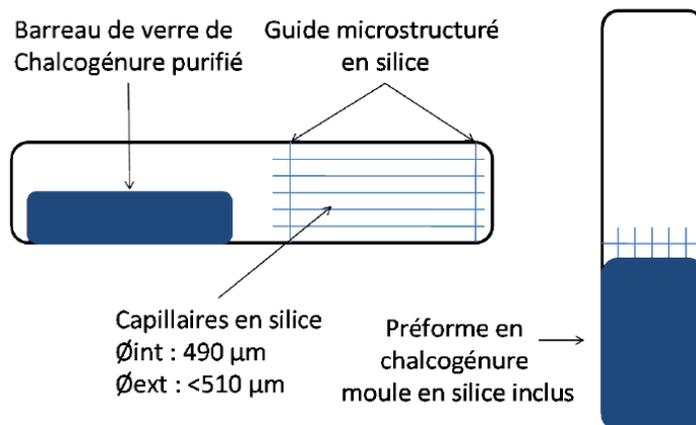
Cette technique est parfaitement adaptée aux matériaux possédant de faible température de transition vitreuse et peu stables [14-16]. Ce procédé a lieu à une température inférieure à celle du fibrage, une viscosité de  $10^7$ - $10^9$  poises est suffisante, lors du fibrage la viscosité est de l'ordre de  $10^4 - 10^6$  poises [22, 23]. Le verre porté au-dessus de sa  $T_g$  est mis sous pression et contraint de traverser une filière possédant la géométrie appropriée (Figure III.5). Cette technique est bien adaptée à la fabrication de fibres à petit cœur, elle permet également d'avoir accès à des structures non réalisables par stack and draw mais est limitée par le coût de l'équipement nécessaire.



*Figure III.5 : Fabrication de FOMs à cœur suspendu par la technique d'extrusion [24].*

## **1.3. Moulage**

Des procédés de moulage ont été développés comme méthode alternative d'élaboration de préformes microstructurées pour le verre SF<sub>6</sub>, les verres de chalcogénures de même que pour les polymères [17-19]. Il s'agit d'introduire un échantillon du verre dans une ampoule en silice contenant le moule correspondant à la préforme souhaitée, il est formé de capillaires en silice (Figure III.6). Après avoir porté le verre au-dessus de sa  $T_g$  l'ampoule est renversée de façon à couler le verre sur le moule. Une trempe à l'air finit la formation de la préforme. Finalement, les capillaires en silice sont retirés au moyen d'un traitement à l'acide fluorhydrique.



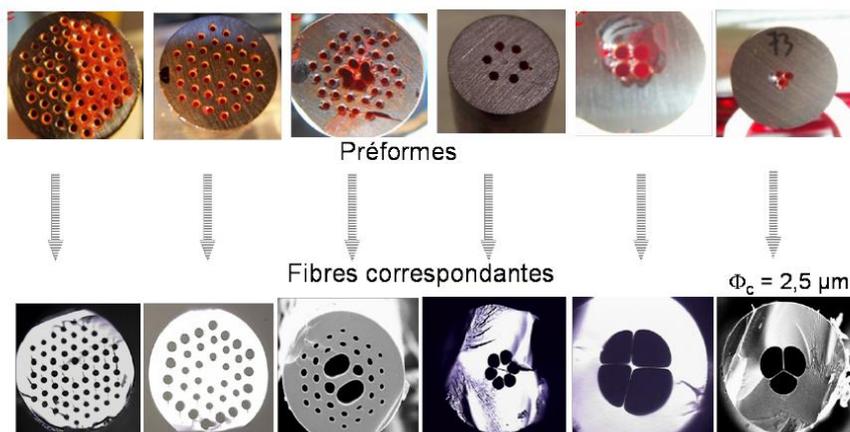
*Figure III.6 : Fabrication de FOMs par la technique de moulage [17].*

Cette technique permet d'envisager une grande diversité des structures et d'éviter les pertes causées par les interfaces entre les capillaires souvent observées avec la technique stack-and-draw. En revanche, les paramètres thermiques ainsi que la rugosité de la surface des capillaires sont critiques. En fonction de la composition du verre et donc de son coefficient de dilatation thermique des problèmes de contraintes mécaniques peuvent également être observés.

## 1.4. Perçage

Jusqu'à récemment cette technique était utilisée essentiellement pour la réalisation des préformes microstructurées en polymères, matériaux relativement mous et mécaniquement peu fragile. En général, le procédé est automatisé pour un meilleur contrôle de la géométrie et de la qualité de travail. Afin d'éviter la fusion du matériau due aux frottements l'emploi d'un fluide de refroidissement peut s'avérer nécessaire [25]. Les ultrasons peuvent également être utilisés pour diminuer les contraintes entre le foret et le matériau [26].

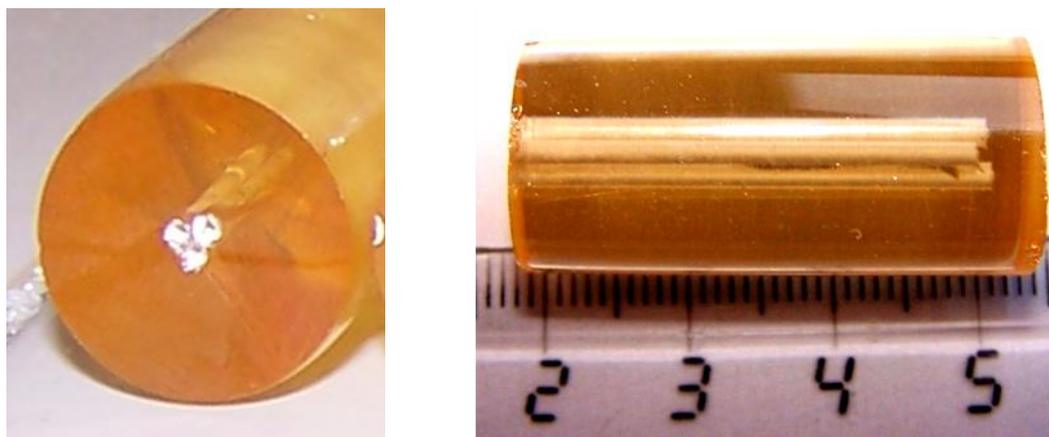
Présentant un meilleur contrôle des paramètres géométriques cette technique a été mise au point pour l'élaboration des préformes de FOMs développées au sein du Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Cette technique initialement développée pour les verres de chalcogénures (Figure III.7) [27] a été adaptée aux tellurites.



*Figure III.7 : Fabrication de FOMs par la technique de perçage [27].*

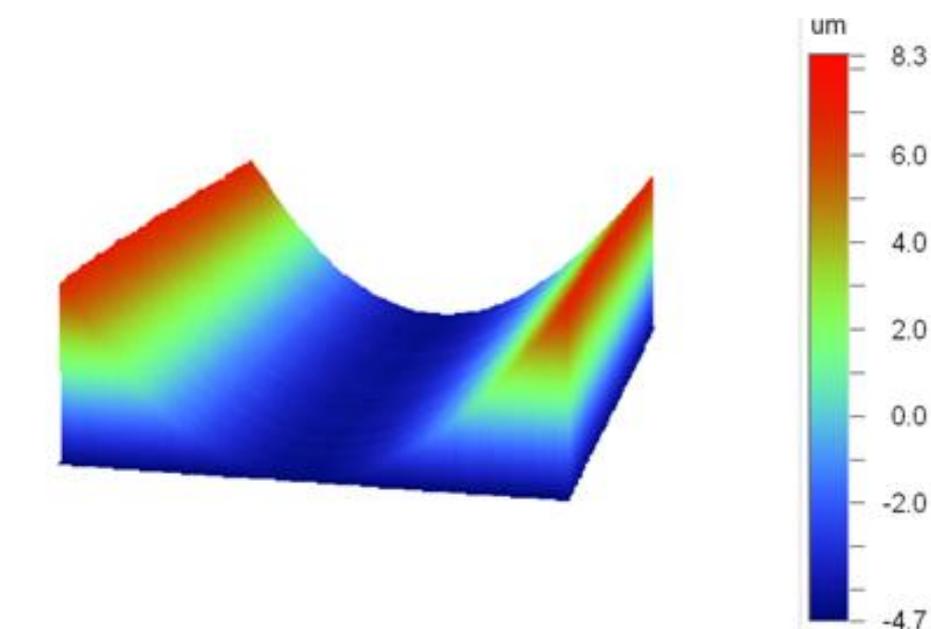
### **1.5. Fabrication des préformes microstructurées des verres de tellurite**

Sur la Figure III.8 est présenté un exemple de préforme réalisée par perçage. Dans un barreau de verre, dont le diamètre est de 16 mm, on a percé trois trous de 0,8 mm de diamètre sur une longueur de 30 mm. Cette géométrie conduit à la formation d'une fibre à cœur suspendu avec un cœur dont le diamètre est de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$  en fonction des paramètres de fibrage. Avec un profil à six trous le diamètre du cœur atteint rapidement 15-20  $\mu\text{m}$ . C'est pourquoi nous travaillons uniquement avec le profil à trois trous [27].



*Figure III.8 : Photo de la préforme de tellurite usinée mécaniquement.*

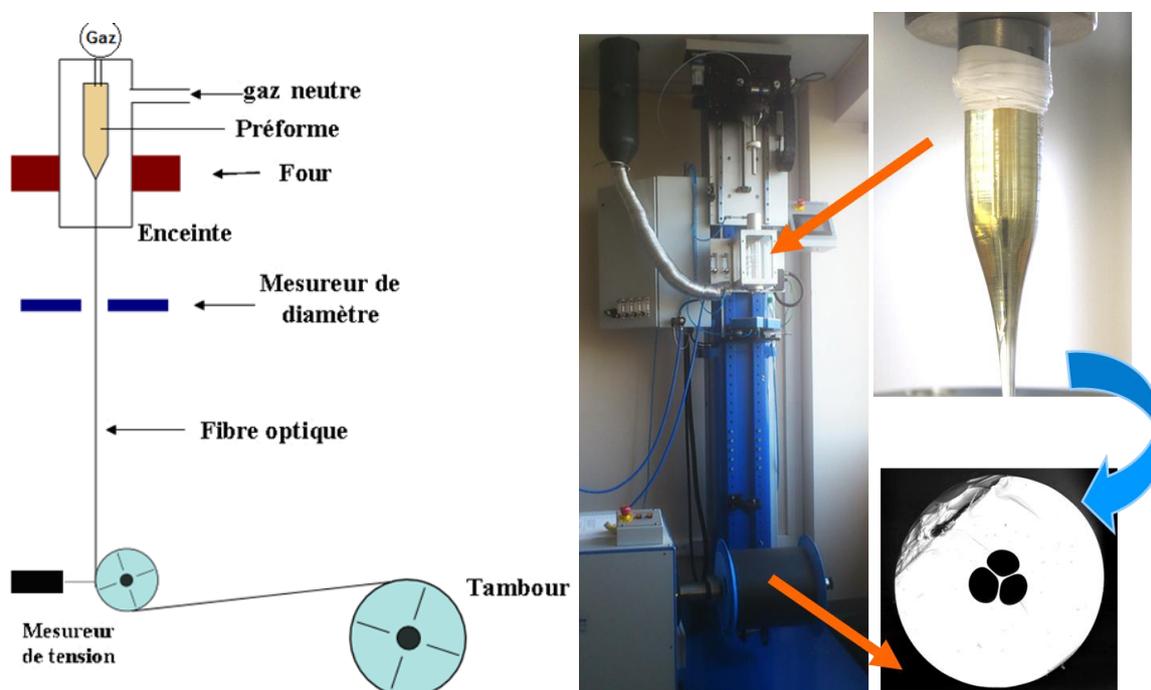
La qualité mécanique de la fibre ainsi que son niveau de pertes dépend en partie de la rugosité des trous [28], nous avons caractérisé la surface intérieure des trous par profilométrie (appareil de type Veeco NT 9100). On observe sur la figure III.9 le profil de la rugosité d'un trou percé au laboratoire. En générale, pour la caractérisation de la rugosité comme critère l'écart moyen arithmétique du profil  $R_a$ . Ce paramètre correspond à la moyenne arithmétique sur une longueur de base de toutes les distances entre la ligne moyenne et le profil. Sa valeur s'exprime en microns. Dans notre cas ce paramètre possède un ordre de grandeur de 0,05-0,10  $\mu\text{m}$ , à titre de comparaison sur les pastilles de verres que nous polissons mécaniquement préalablement à la mesure du spectre de transmission IR le paramètre  $R_a$  vaut 0,05-0,40  $\mu\text{m}$ .



*Figure III.9 : Profil de la rugosité du trou usiné par l'outil appliqué.*

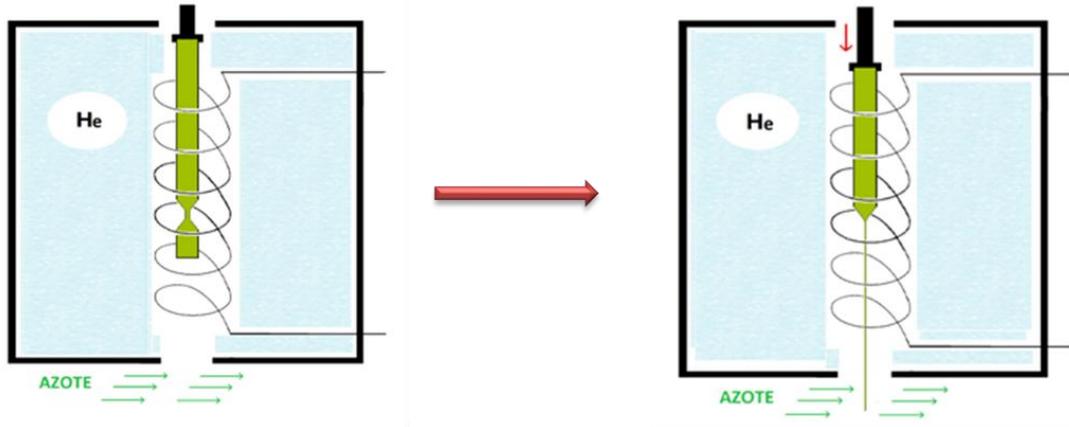
## 2. Étirage des fibres microstructurées

En général, l'étirage des fibres optiques se fait par le procédé suivant : la préforme réalisée précédemment est introduite dans le four où elle est portée au-dessus de sa température de transition vitreuse. Sous l'action de la gravité, la préforme se déforme et une goutte amorce l'étirage de la fibre. La figure III.10 présente le schéma de fonctionnement et la photo de la tour de fibrage installée au sein du Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne.



*Figure III.10 : Schéma (à gauche) et photo (à droite) de la tour de fibrage.*

Concrètement, on place le barreau dans le four de façon à ce qu'une de ses extrémités se trouve en dessous du point le plus chaud, l'autre extrémité étant fixée à la platine de descente préforme (Figure III.10). A partir de là, on augmente progressivement la température jusqu'à ce qu'une goutte de verre se forme (Figure III.11).



**Figure III.11 : Formation de la goutte et conséquent étirage de la fibre.**

Notons que ce phénomène dépend de beaucoup de paramètres tels que la section du barreau mais aussi de la vitesse à laquelle on chauffe et de l'atmosphère au sein du four sans oublier les propriétés thermiques du verre. Ainsi, cette étape se fait à tâtons car la seule information dont on dispose est la  $T_g$  et elle ne donne qu'une idée de la température à laquelle la goutte est susceptible de se former. Sous l'action de son poids, la goutte tombe en étant toujours reliée à la préforme par un mince fil de verre dont on mesure la section à l'aide d'un capteur en sortie de four, c'est la fibre. On récupère l'extrémité que l'on fixe sur un tambour autour duquel on enroule notre guide d'onde. Le four est continuellement alimenté en verre grâce à la platine de descente préforme qui permet de contrôler la vitesse  $v_p$  à laquelle cette dernière est consommée. En contrôlant la vitesse de rotation du tambour  $v_e$  ainsi que la vitesse  $v_p$  de descente de la préforme dans le four, on peut donner à la fibre le diamètre souhaité. En effet, le barreau descend dans le four à vitesse constante (typiquement 0,5 mm/min) ainsi avec une simple équation de conservation du volume et en tenant en compte de la vitesse  $v_e$  d'étirage de la fibre, on en déduit son diamètre  $D_f$  en fonction de  $D_p$ , celui de la préforme.

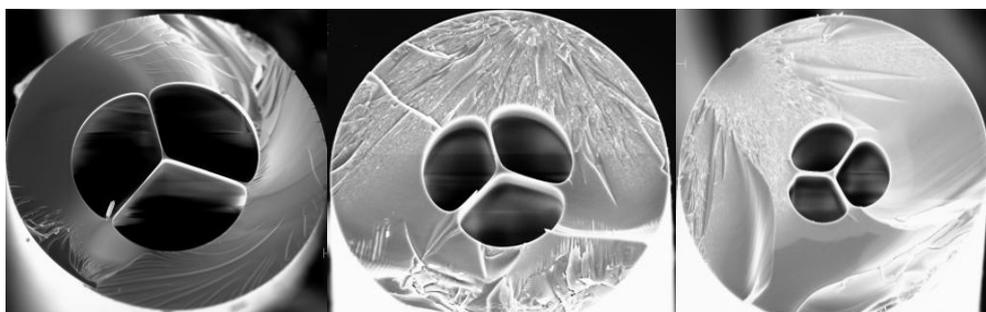
$$D_p^2 \cdot v_p = D_f^2 \cdot v_e \quad (\text{III.1})$$

La mesure de la tension permet d'ajuster la température de fibrage pour éviter une tension trop élevée (température trop faible) qui provoquerait la rupture de la fibre. En revanche, une tension trop faible (température trop élevée) a pour conséquence un effondrement de la fibre, c'est-à-dire que le poids de la fibre située entre le four et le tambour suffit à son étirage. La tension est un paramètre d'autant plus important que dans le cas des FOMs les trous sont

gonflés au moyen d'une pression de gaz, une tension trop faible a pour conséquence l'explosion des trous. On comprend alors qu'il faut parfois plusieurs tentatives avant de déterminer les paramètres optimaux. Au final, si les conditions sont réunies, il est possible de produire environ 150 m de fibre de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre, à partir d'une préforme de 5 cm. Il est à noter que le four est placé sous atmosphère d'hélium car ce gaz est inerte chimiquement et est de plus un bon fluide caloporteur, favorisant les échanges thermiques entre la préforme et l'élément chauffant. Cependant, il présente l'inconvénient d'être très léger, et l'enceinte de fibrage pourrait être contaminée par la partie basse du four via une remontée d'air et donc d'eau, par effet « cheminée ». C'est pourquoi un rideau d'azote est mis en place en sortie de four.

Dans le cadre de notre étude, dans un premier temps nous fabriquons des fibres monoindice avec les verres suivants :  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  ( $\Delta T = 165^\circ\text{C}$ ),  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  ( $\Delta T = 110^\circ\text{C}$ ),  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  ( $\Delta T = 105^\circ\text{C}$ ) et  $77,5\text{TeO}_2\text{-}2,5\text{TeCl}_4\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  ( $\Delta T > 106^\circ\text{C}$ ). Considérant la qualité du verre, essentiellement la concentration des groupements OH, et son comportement au fibrage, nous avons sélectionné, pour la fabrication des FOMs à cœur suspendu, les verres  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  et  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ .

Les caractéristiques géométriques des fibres à cœurs suspendus sont évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB) [29]. Le diamètre du cœur est défini comme le diamètre du cercle inscrit dans le triangle qui se forme au centre de la section de la fibre, là où les trois trous se rencontrent. La Figure III.12 présente quelques sections de fibres à cœur suspendu issues de préformes élaborées par usinage mécanique. Le diamètre extérieur varie entre 85 et 130  $\mu\text{m}$ , ainsi que le diamètre du cœur entre 1,6 et 3,5  $\mu\text{m}$  [30].

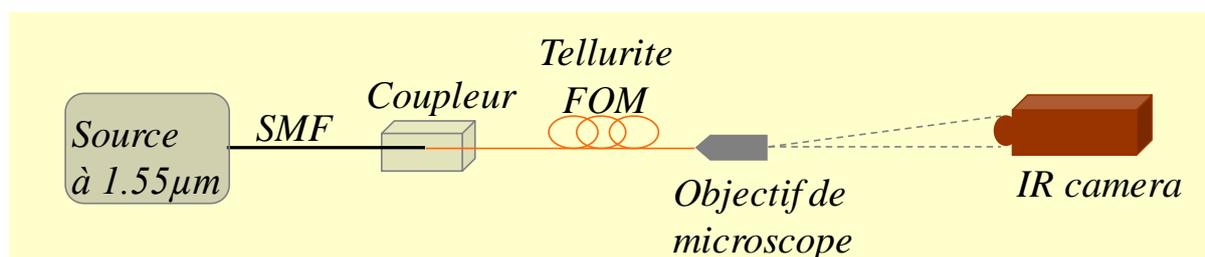


**Figure III.12 : Profil géométrique des FOMs tirées des préformes élaborées par l'usinage mécanique.**

### 3. Caractérisations optiques linéaires des FOMs

#### 3.1. Propriétés de guidage

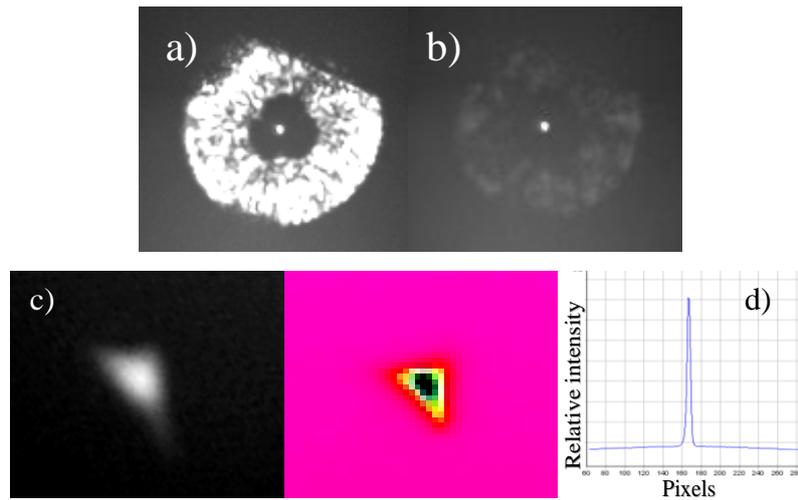
Après le fibrage, la première caractérisation consiste à vérifier l'aptitude de la fibre au guidage de la lumière dans le cœur. Pour ce faire, on injecte de la lumière infrarouge dans la fibre étudiée, et on image la sortie sur le capteur InSb d'une caméra infrarouge (Figure III.14).



*Figure III.14 : Dispositif expérimental pour la caractérisation des paramètres opto-géométriques.*

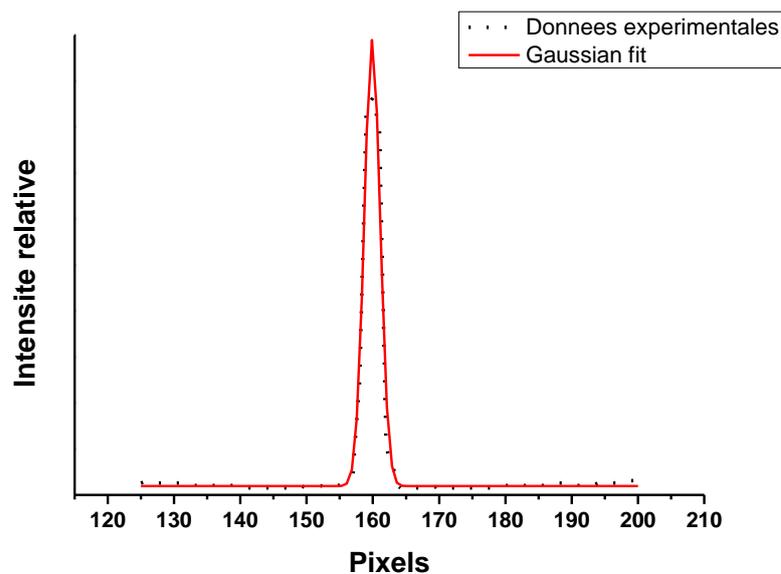
Le couplage de la lumière dans la fibre est effectué à l'aide d'un objectif de microscope (grandissement x20 à x40) monté sur une platine optomécanique XYZ. L'ouverture numérique de l'objectif doit être inférieure à celle de la fibre (qu'en général on ne connaît pas) de façon à optimiser le rendement énergétique de couplage.

Lorsque l'optimisation du couplage de la lumière dans la fibre ne permet pas d'éviter la propagation d'une partie de la lumière dans la gaine, on étale sur quelques centimètres de fibre une couche d'alliage métallique d'indium-galium (liquide à la température ambiante). L'énergie se propageant dans la gaine se trouve ainsi absorbée par l'intermédiaire des ondes évanescentes générés à l'interface gaine/métal. La propagation se fait alors exclusivement dans le cœur (Figure III.15).



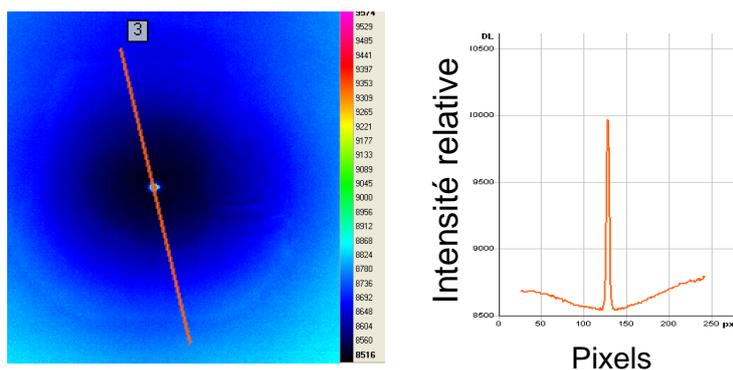
**Figure III.15 :** Images collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de  $2,2 \mu\text{m}$  de diamètre de cœur et  $130 \mu\text{m}$  de diamètre externe ( $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ ) : a) Propagation de la lumière avant et b) après le dépôt d'une couche métallique In/Ga sur; c) Propagation de la lumière et répartition de l'énergie dans le cœur ; d) Profil du signal à la sortie de la fibre.

Le logiciel gérant la caméra permet de tracer le profil du signal en sortie de la fibre (Figure III.15). Le profil du signal est de forme gaussienne (Figure III.16), ce qui en indique le caractère quasi-monomode. Cette technique n'est cependant qu'indicative et ne suffit pas pour la détermination précise de la monomodicité de la fibre à une longueur d'onde donnée.

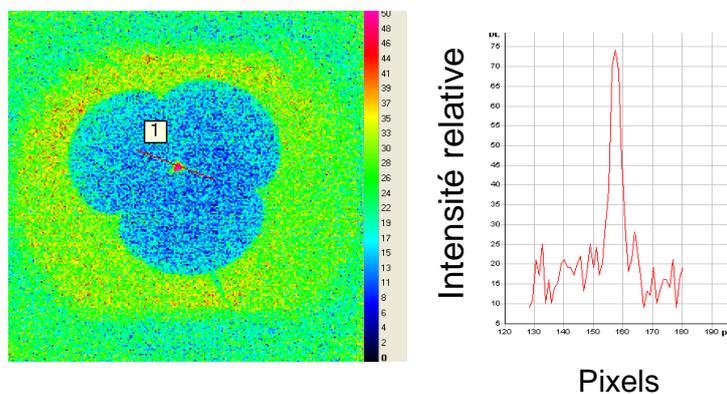


**Figure III.16 :** Distribution de la lumière collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de  $2,2 \mu\text{m}$  de diamètre de cœur et  $130 \mu\text{m}$  de diamètre externe ( $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ ).

Les mêmes mesures ont été effectuées sur des FOMs à cœur suspendu trois trous de diamètre de cœur  $5,7 \mu\text{m}$ , à  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$  et  $3,39 \mu\text{m}$  (Figures III.17). De même, le profil de mode apparaît pseudo gaussien. Des résultats similaires ont été observés sur des FOMs en verres de chalcogénures [27].



**Figure III.17 a) : Distribution de la lumière collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de  $5,7 \mu\text{m}$  de diamètre de cœur et  $310 \mu\text{m}$  de diamètre externe ( $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ ).**

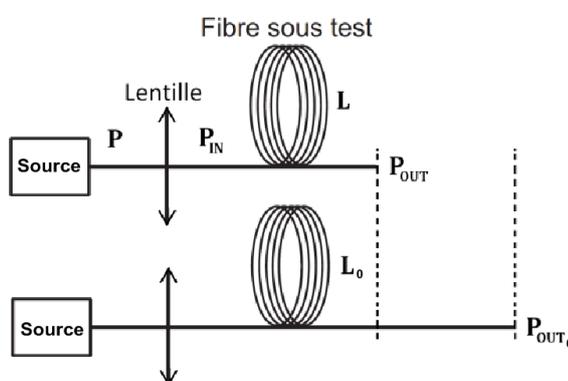


**Figure III.17 b) : Distribution de la lumière collectée en sortie d'une FOM à cœur suspendu trois trous de  $5,7 \mu\text{m}$  de diamètre de cœur et  $310 \mu\text{m}$  de diamètre externe ( $\lambda = 3,39 \mu\text{m}$ ).**

### 3.2. Pertes optiques

Comme nous l'avons vu au chapitre II, on peut estimer le niveau de pertes dans le matériau massif (préforme). Cependant, le niveau de pertes dans la fibre obtenue par la suite est toujours supérieur à celui constaté sur le matériau massif, du fait de l'élaboration mécanique des préformes et du processus thermomécanique de fibrage.

La mesure de pertes optiques est effectuée par la technique dite du « cut-back » décrite par Kaminow and Stulz [31]. Elle consiste à injecter un signal lumineux dans une fibre et à mesurer la puissance de ce signal en sortie. Puis on raccourcit la fibre et on mesure à nouveau la puissance en sortie. Le principe est schématisé Figure III.18.



*Figure III.18 : Principe de la technique de « cut-back » de mesure des pertes optiques.*

Connaissant la longueur de fibre coupée, on peut calculer le coefficient d'atténuation  $\alpha$  (dB/m) selon l'équation suivant :

$$\alpha = \frac{10}{L_0 - L} \cdot \log\left(\frac{P_{OUT_0}}{P_{OUT}}\right) \quad (\text{III.2})$$

Où :

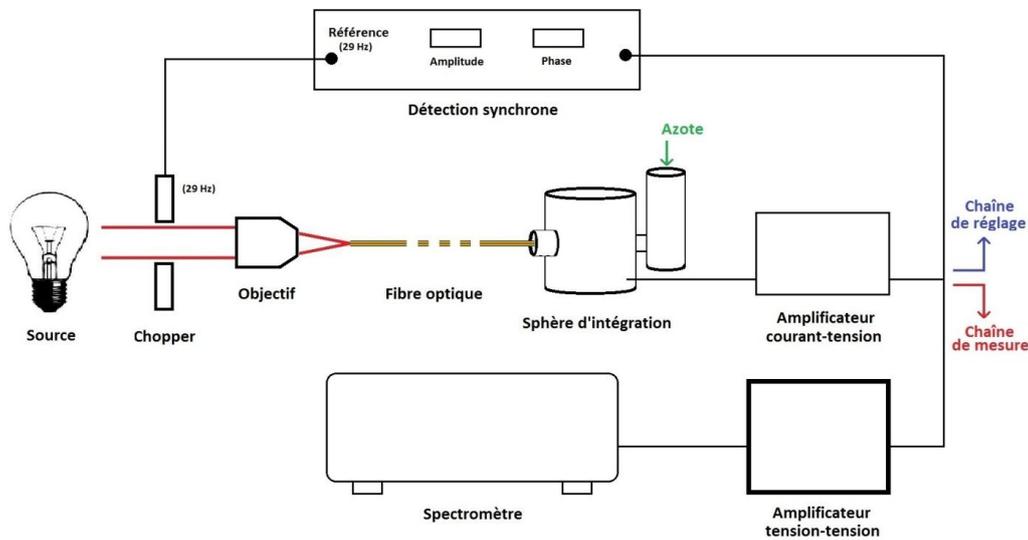
$L_0$  : longueur initiale de fibre (m),

$L$  : longueur de la fibre après coupure (m),

$P_{OUT_0}$  : puissance mesurée en sortie de fibre pour la longueur  $L_0$ ,

$P_{OUT}$  : puissance mesurée en sortie de fibre pour la longueur  $L$ .

Deux types de mesures peuvent être effectuées suivant la nature de la source lumineuse utilisée, qui peut être monochromatique (laser) ou polychromatique (lampe tungstène/halogène). Les mesures laser ont été faites à deux longueurs d'onde, 1,55  $\mu\text{m}$  (diode laser) et 1,06  $\mu\text{m}$  (laser Nd : YAG). L'utilisation de sources laser présente l'avantage de pouvoir disposer de puissances importantes permettant l'obtention d'un bon rapport signal/bruit même sur de grandes longueurs de fibres fortement absorbantes. L'utilisation d'une source polychromatique et d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) permet la mesure des pertes sur toute la bande spectrale d'émission de la source (Figure III.19).



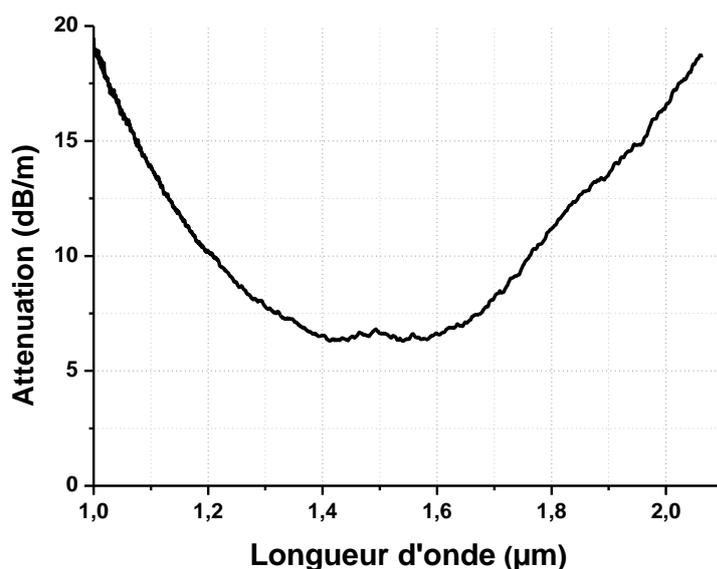
*Figure III.19 : Dispositif pour la mesure des atténuations spectrales.*

La lumière blanche est focalisée dans la fibre à l'aide d'un objectif de microscope à miroir (grandissement x36) de façon à s'affranchir des effets d'absorption et de chromatisme. Le système de détection est constitué d'une sphère d'intégration couplée à un détecteur photovoltaïque InSb refroidi à l'azote liquide. Un découpeur de faisceau et une détection synchrone sont utilisés afin d'optimiser l'injection dans la fibre. On procède ensuite à l'acquisition en utilisant la chaîne de détection associée au FTIR. On réalise ensuite un « cut-back » en mesurant, pour deux longueurs  $L_1$  et  $L_2$  de fibre, les transmissions correspondantes  $T_1$  et  $T_2$ :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_2 - L_1} \cdot \log \left( \frac{T_1(\lambda)}{T_2(\lambda)} \right) \quad (\text{III.3})$$

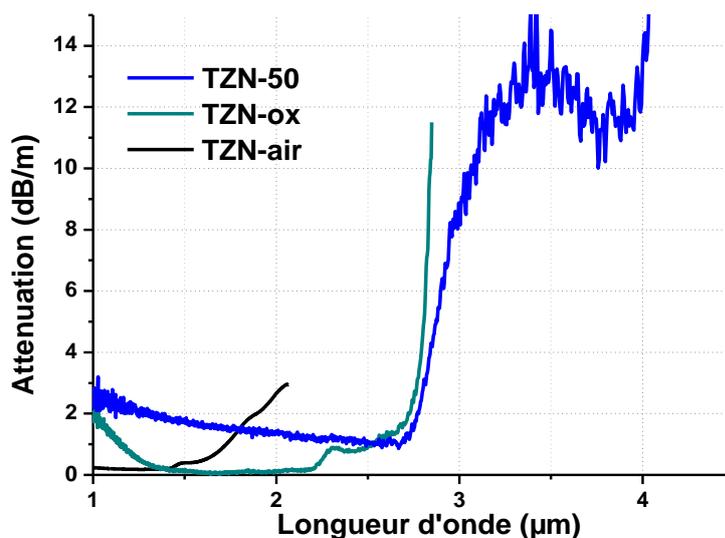
On obtient alors les pertes en fonction de la longueur d'onde (Figure III.20).

La Figure III.20 montre les pertes optiques mesurées sur une fibre monoindice TZN. Cette fibre a été fabriquée en utilisant des précurseurs de qualité moyenne (99,99% pureté) et des paramètres de fibrage non optimisés. Les minima de pertes mis en évidence à 1,45  $\mu\text{m}$  et à 1,55  $\mu\text{m}$  sont de 6,3 dB/m, niveau comparable à ceux relevés dans la littérature [21, 32, 33]. Les premières préformes ayant été synthétisées sous air, on observe sur la courbe d'atténuation spectrale le pic d'absorption à 1,5  $\mu\text{m}$  correspondant au mode de vibration des groupements OH libres. Le verre contient aussi des groupements OH fortement et faiblement liés aux atomes de tellure, ce qui augmente les atténuations spectrales pour les longueurs d'ondes au-delà de 1,6  $\mu\text{m}$ . L'augmentation des pertes aux basses longueurs d'onde (Figure III.20) révèle la présence de diffusion Rayleigh dans la fibre.



*Figure III.20 : Atténuation spectrale d'une fibre monoindice de TZN (premier essai).*

Le niveau des atténuations spectrales a été significativement baissé par amélioration de la qualité des précurseurs et des conditions de synthèses et de tirage des fibres (Figure III.21).



*Figure III.21 : Pertes spectrales de fibres monomodiques fabriquées à base de verres synthétisés dans différentes conditions : sous air (TZN-air), sous flux d'oxygène (TZN-ox) et sous flux d'oxygène avec ajout d'agents déshydratants (TZN-50).*

Dans le cas du verre synthétisé sous air (TZN-air) mais à base de précurseurs commerciaux les plus purs, on mesure des pertes optiques dans la fibre de 0,4 dB/m à 1,55 µm. Ce résultat est comparable avec les études réalisées en [3, 4], où les pertes varient entre 0,2 et 1,5 dB/m pour les longueurs d'ondes comprises entre 1,3 et 1,6 µm. Comme précédemment, la présence de groupements OH en forte concentration explique l'augmentation de l'atténuation pour les longueurs d'ondes au-delà de 1,6 µm et la coupure autour de 2 µm. La fabrication du verre à base des précurseurs les plus purs sous flux d'oxygène (TZN-ox) a permis de réduire le niveau des pertes jusqu'à 0,1 dB/m à 1,55 µm. Selon les travaux de Wang [3], les pertes estimées théoriquement varient autour de  $3,5 \times 10^{-3}$  dB/m à 3,02 µm. En pratique, ce résultat est difficile à reproduire à cause des impuretés des métaux de transition (Fe, Co, Cr, V, Ni et Cu) présents dans les précurseurs. Une concentration de 1 ppm conduit à un niveau de pertes de 0,5-0,7 dB/m entre 1 et 2 µm dans les fibres en silice [34] et en verres fluorés [35].

Malheureusement, ces coefficients d'extinction sont inconnus pour les fibres en tellurite. Seule une valeur de 0,87 dB/m à 1,32 µm a été attribuée récemment à  $\text{Ni}^{2+}$  [15]. Pour diminuer encore les pertes dans les fibres optiques, Dorofeev et *al.* a ajouté une étape de purification lors de la synthèse du verre [36]. Cela a permis l'obtention d'un niveau

### **Chapitre III. Fabrication des FOMs et caractérisation de propriétés optiques linéaires**

d'atténuation de 0,04-0,05 dB/m. Dans notre cas, pour l'obtention d'effets non linéaires, il n'est pas utile de travailler sur plusieurs mètres de fibres. Un niveau de perte autour de 1-2 dB/m entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  n'est alors pas pénalisant et le processus de synthèse s'en trouve simplifié.

La principale difficulté est de trouver le moyen de réduire l'absorption due aux groupements OH. La fibre TZN-ox (0,1 dB/m à 1,55  $\mu\text{m}$ ) présente une forte augmentation des pertes et une coupure au delà de 2,8  $\mu\text{m}$  à cause d'une concentration des OH encore très importante. Pour cette raison, nous avons introduit lors de la synthèse des agents déshydratants. Dans la composition initiale (80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O), nous avons ainsi remplacé 50% du ZnO par du ZnF<sub>2</sub>. Sur la Figure III.19, la courbe légendée « TZN-50 » correspond à la composition 80TeO<sub>2</sub>-5ZnO-5ZnF<sub>2</sub>-10Na<sub>2</sub>O. C'est le seul cas où l'on a pu enregistrer l'atténuation spectrale jusqu'à 4  $\mu\text{m}$ , permettant la mesure d'un niveau de pertes à 3,3  $\mu\text{m}$  de 13 dB/m, ce qui mène à une évaluation de la concentration en groupements OH à 1,3 ppm.

Dans le cas des FOMs, les mesures des pertes spectrales sont plus difficiles, si l'on utilise le même dispositif que pour les fibres monoindice (Figure III.19). La première difficulté que l'on rencontre concerne l'injection du signal lumineux dans un cœur de quelques microns (2-4  $\mu\text{m}$ ), qui mène à de mauvais rapports signal/bruit. On obtient en général un spectre d'atténuation très bruité, ce qui rend les résultats peu fiables. Pour ces fibres à petits cœurs, nous utiliserons donc généralement les sources laser pour les mesures de pertes. Les résultats de ces mesures, effectuées à la longueur d'onde de 1,55  $\mu\text{m}$ , sont présentés dans le Tableau III.1.

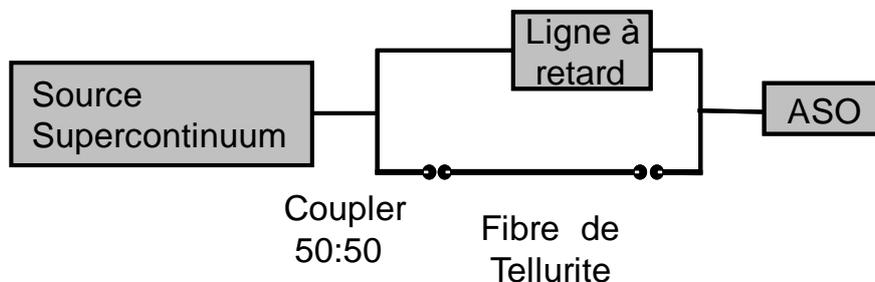
**Tableau III.1 : Pertes de fibres optiques à  $\lambda=1,55 \mu\text{m}$ .**

Composition des fibres	Pertes (dB/m)	
	Fibre monoindice	FOM à cœur suspendu trois trous
80TeO <sub>2</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O (précurseurs de qualité moyenne)	6,8±1,0	6,3±1,0 (diamètre de cœur 2,2 $\mu\text{m}$ )
80TeO <sub>2</sub> -10ZnO-10Na <sub>2</sub> O (précurseurs commerciaux les plus purs)	1,5±0,5	1,8±0,3 (diamètre de cœur 3,4 $\mu\text{m}$ )
80TeO <sub>2</sub> -5ZnO-5ZnF <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O (précurseurs commerciaux les plus purs)	1,6±0,5	13,5±1,0 (diamètre de cœur 2,6 $\mu\text{m}$ )

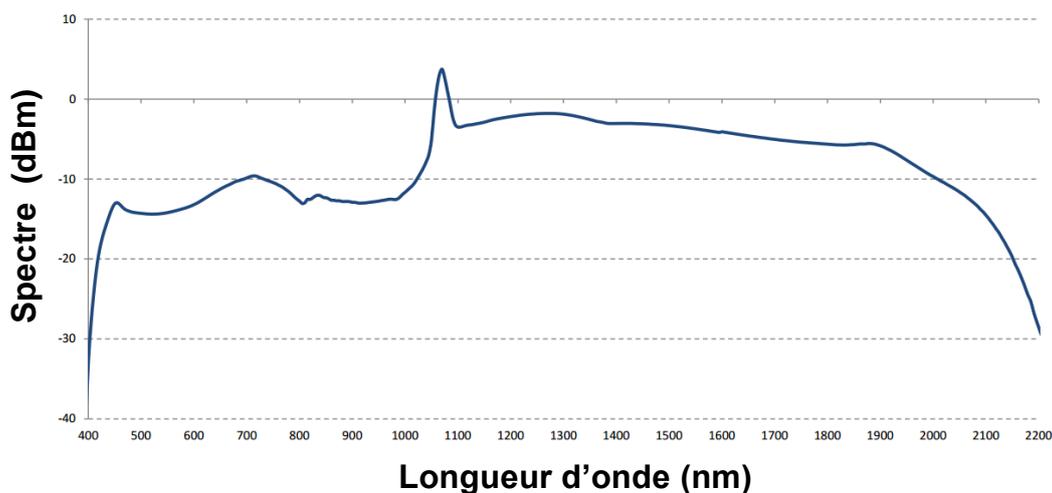
Les FOMs faites de verre  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  ont des pertes comparables à celles des fibres monoindices (les pertes dues au matériau). Cela confirme que l'élaboration de la microstructure par la technique du perçage n'induit pas de pertes supplémentaires. Le même résultat est observé dans les FOMs à cœur suspendu en verres de chalcogénures fabriquées suivant le même procédé de fabrication [27]. Concernant le verre  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ , on observe une différence importante entre les pertes mesurées dans les fibres à cœur suspendu et les pertes dues au matériau. Il faut noter que cette composition est thermiquement moins stable que  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$ , ce qui rend plus délicat la procédure de fibrage. De plus, la FOM en  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  a été réalisée dans le cadre d'un essai préliminaire utilisant des paramètres de fibrage non optimaux.

### 3.3. Mesure de dispersion

La mesure de la dispersion des FOMs à cœur suspendu a été réalisée par une méthode interférométrique adaptée à la caractérisation de fibres courtes [37]. Le dispositif expérimental, faisant intervenir un interféromètre de Mach-Zehnder en configuration fibrée, est présenté Figure III.22. On utilise une source supercontinuum commerciale de marque Fianium générant un spectre s'étalant de 0,45 à 2  $\mu\text{m}$  (Figure III.23). Un coupleur 50:50 est utilisé pour envoyer une partie du signal vers la fibre de tellurite testée (longueur 28,5 cm) et l'autre partie dans une fibre à retard linéaire en silice constituant le bras de référence. L'interférogramme obtenu avec la fibre testée est mesuré par un analyseur de spectre optique (ASO). La dispersion chromatique est déduite de l'évolution de la frange centrale en fonction du retard introduit dans le bras de référence. Les mesures ont été réalisées entre 1200 nm et 1600 nm.

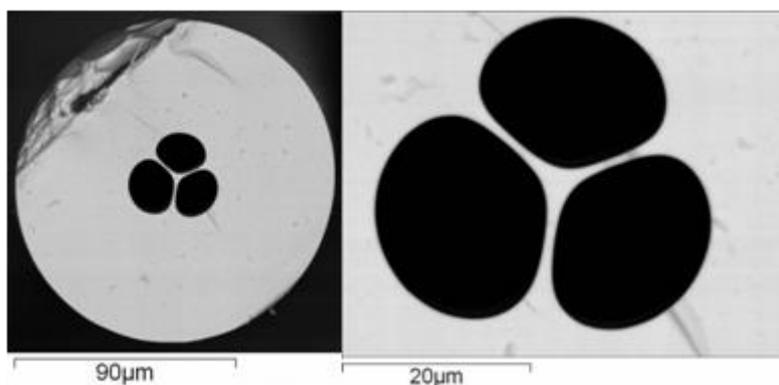


*Figure III.22 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de dispersion.*



*Figure III.23 : Le supercontinuum injecté dans la fibre.*

La Figure III.24 présente la géométrie de la FOM  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  utilisée dans cette étude. La distance entre les centres des trous d'air  $A$  est de  $17\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen des trous d'air  $d$  est de  $18\mu\text{m}$ . Le diamètre du cercle inscrit dans le cœur est de  $3,5\mu\text{m}$ .

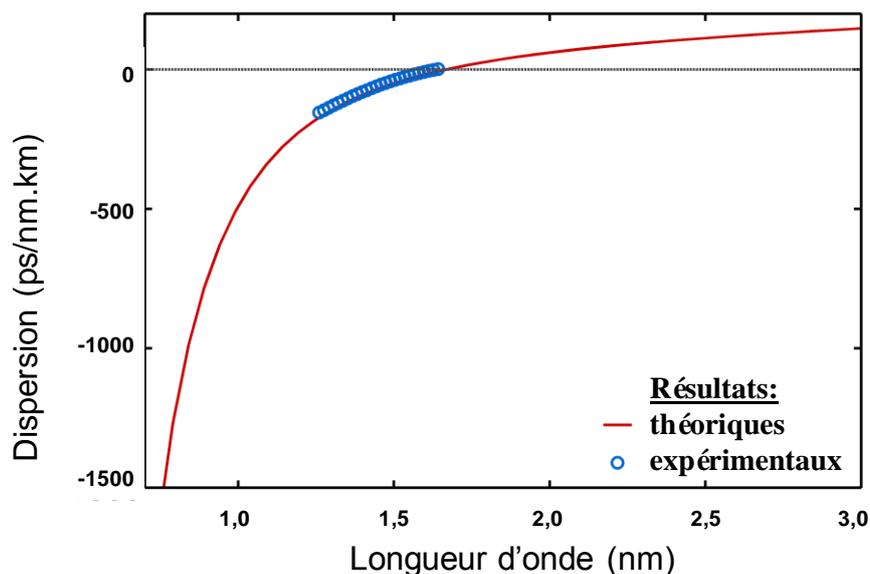


*Figure III.24 : Coupes transverses d'une TZN FOM à cœur suspendu utilisée dans les études de dispersion : (à gauche) vue globale, (à droite) zoom sur le cœur de la fibre.*

Nous avons d'autre part effectué des modélisations à l'aide du logiciel BeamPROP, qui calcule la dispersion totale de la fibre  $D_{TOT}$  comprenant la somme de la dispersion chromatique du matériau  $D_m$  et de la dispersion du guide  $D_g$ . Ceci nécessite une modélisation

préalable de la géométrie à partir de la photo MEB. Concernant la dispersion chromatique du matériau on utilise les équations de Sellmeier avec les coefficients donnés pour différents matériaux vitreux [38]. Par contre, ces valeurs sont inconnues pour la composition  $80\text{TeO}_2-10\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}$  et connues pour les verres  $80\text{TeO}_2-20\text{Na}_2\text{O}$  (TN) et  $75\text{TeO}_2-25\text{ZnO}$  (TZ). Si on prend ces deux dernières compositions, une moyenne pondérée va présenter le rapport des composants proche de la composition étudiée. C'est pourquoi, nous faisons les calculs de la dispersion pour la fibre dont la géométrie est présentée sur la Figure III.24 et des compositions TN et TZ séparément. Puis une moyenne pondérée de ces deux courbes de dispersion présente le résultat final.

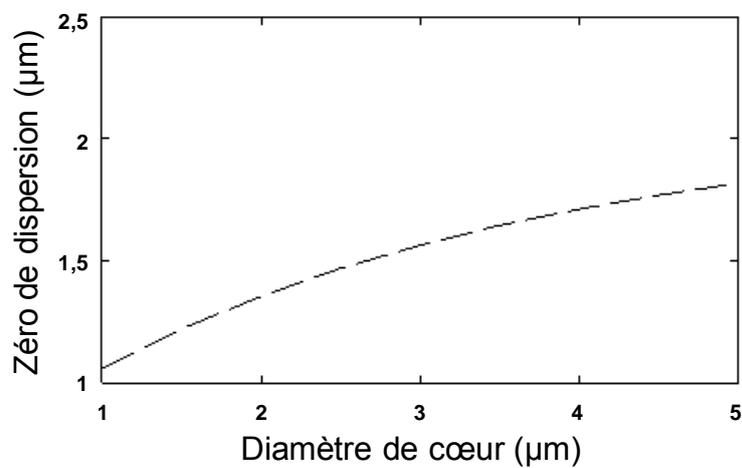
Les résultats de la mesure et de la simulation sont exposés Figure III.25, où l'on observe un excellent accord théorie/expérience. La ZDW résultante est de 1660 nm. La simulation permet ainsi de définir une géométrie de fibre adaptée à une longueur d'onde laser correspondant au zéro de dispersion, ou à l'inverse de calculer une longueur d'onde laser de pompe optimale pour une fibre de géométrie particulière.



*Figure III.25 : Dispersion chromatique de FOM  $80\text{TeO}_2-10\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}$  à cœur suspendu : les cercles bleus correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne rouge continue correspond à la modélisation numérique.*

Pour les fibres à grands diamètres de cœur, la dispersion tend vers celle du matériau brut (équation de Sellmeier) sans effet de guide, tandis que lorsque la taille du cœur diminue,

les effets de guidage influencent davantage la position spectrale du zéro de dispersion (Figure III.26).



*Figure III.26 : Modélisation de l'évolution du zéro de dispersion en fonction de la taille du cœur pour les FOMs 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O à cœur suspendu.*

## **Conclusions**

Dans ce chapitre, nous avons décrit les techniques existantes pour d'élaboration de préformes en verres de tellurite en vue du tirage de fibres microstructurées. Nous avons également présenté une technique nouvelle d'usinage mécanique des préformes développée au sein de notre laboratoire. Les particularités du procédé de fibrage de barreaux à basse température de transition vitreuse ont été discutées. Après fibrage des FOMs à cœur suspendu, l'aptitude au guidage de la lumière dans le cœur a été vérifiée, puis les mesures d'atténuation ont été réalisées. Nous avons constaté que, suite à l'amélioration de la qualité des précurseurs utilisés pour la fabrication des préformes du verre  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$ , le niveau de pertes est passé de 6,3 dB/m à 0,1 dB/m à 1,55  $\mu\text{m}$ . L'incorporation d'agents déshydratants ( $\text{TeCl}_4$  et  $\text{ZnF}_2$ ) dans le verre  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  ainsi que la synthèse sous flux d'oxygène nous ont permis de réduire significativement la concentration des groupement OH dans le verre et en conséquence d'améliorer le niveau de pertes au-delà de 3  $\mu\text{m}$ . En effet, la substitution de ZnO dans la composition initiale par  $\text{ZnF}_2$  nous a permis d'élaborer la fibre  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  transmettant jusqu'à 4 $\mu\text{m}$ , non loin de l'absorption multiphonons. La comparaison entre les mesures de la dispersion et les modélisations numériques effectuées sur cette dernière a également été réalisée. Un bon accord a été constaté.

## **Bibliographie**

- [1] B. P. Stoicheff, “Characteristics of stimulated Raman radiation generated by coherent light,” *Phys. Lett.* 7, 186–188 (1963).
- [2] W. J. Jones, et B. P. Stoicheff, “Inverse Raman spectra: Induced absorption at optical frequencies,” *Phys. Rev. Lett.*, 13, 657–659 (1964).
- [3] L. F. Mollenauer, R. H. Stolen, et J. P. Gordon, “Experimental observation of picosecond pulse narrowing and solitons in optical fibers,” *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1095–1098 (1980).
- [4] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, et T. M. Monro, “Nonsilica Glasses for Holey Fibers”, *J. Lightwave Technol.*, 23, 2046 (2005).
- [5] 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, et X. Feng, “Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ ”, *Proceedings of SPIE*, 6102, 61020A (2006).
- [6] J. S. Sanghera, C. M. Florea, L. B. Shaw, P. Pureza, V. Q. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, et I. D. Aggarwal, “Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers”, *J. Non Cryst. Solids*, 354, 462-467 (2008).
- [7] J. C. Knight, T. A. Birks, P.S. J. Russell, et D.M. Atkin, “All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding”, *Opt. Lett.*, 21 (19), 1547-1549 (1996).
- [8] D. Mogilevsev, T. A. Birks, et P. S. J. Russell, “Group-velocity dispersion in photonic crystal fibers”, *Opt. Lett.*, 23, 1662-1664 (1998).
- [9] J. C. Knight, T. A. Birks, R. F. Cregan, P. St. J. Russell, et J.-P. de Sandro, “Large mode area photonic crystal fibre”, *Electron. Lett.*, 34, 1347-1348 (1998).
- [10] J. Price, W. Belardi, T. Monro, A. Malinowski, A. Piper, et D. Richardson, “Soliton transmission and supercontinuum generation in holey fiber, using a diode pumped Ytterbium fiber source”, *Opt. Express*, 10, 382-387 (2002).
- [11] L. Fu, B. K. Thomas, et L. Dong, “Efficient supercontinuum generations in silica suspended core fibers”, *Opt. Express*, 16(24), 19629-19642 (2008).
- [12] M. Liao, G. Qin, X. Yan, C. Chaudhari, T. Suzuki, et Y. Ohishi, “Tellurite suspended nanowire surrounded with large holes for singlemode SC and THG generations”, *Proc. of SPIE*, 8073, 80732I-1 (2011).
- [13] 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, et G. Renversez, “Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers”, *Opt. Express*, 10(5) 4547-4556 (2010).
- [14] V. V. Ravi Kanth Kumar, A. George, J. Knight, et P. Russell, “Tellurite photonic crystal fiber”, *Opt. Express*, 11(20) 2641-2645 (2003).
- [15] 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).
- [16] M. R. Oermann, H. Ebendorff-Heidepriem, D. J. Ottaway, D. G. Lancaster, P. J. Veitch, et T. M. Monro, “Extruded microstructured tellurite fibre lasers”, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 24, 578-580 (2012).

### **Chapitre III. Fabrication des FOMs et caractérisation de propriétés optiques linéaires**

- [17] Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. Chartier, T. N. N’Guyen, F. Smektala, G. Renversez, A. Monteville, D. Méchin, T. Pain, H. Orain, J.-C. Sangleboeuf, et J. Trolès, “Casting method for producing lowloss chalcogenide microstructured optical fibers”, *Opt. Express*, 18, 9107–9112 (2010).
- [18] Y. Zhang, K. Li, L. Wang, L. Ren, W. Zhao, R. Miao, M. C. J. Large, et M. A. van Eijkelenborg, “Casting preforms for microstructured polymer optical fibre fabrication”, *Opt. Express*, 14, 5541–5547 (2006).
- [19] Z. Guiyao, H. Zhiyun, L. Shuguang, et H. Lantian, “Fabrication of glass photonic crystal fibers with a die-cast process,” *Appl. Opt.*, 45, 4433–4436 (2006).
- [20] E. Chillece, C. Cordeiro, L. Barbosa, et C. Britocruz, “Tellurite photonic crystal fiber made by a stack-and-draw technique”, *J. Non Cryst. Solids*, 352, 3423-3428 (2006).
- [21] L. Brilland, J. Troles, P. Houizot, F. Desevedavy, Q. Coulombier, G. Renversez, T. Chartier, T. N. Nguyen, J.-L. Adam, et N. Traynor, “Interfaces impact on the transmission of chalcogenides photonic crystal fibres (Glass and Ceramic Materials for Photonics),” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 116(1358), 1024–1027 (2008).
- [22] A. Belwalkar, H. Xiao, W. Z. Misiolek, et J. Toulouse, “Extruded tellurite glass optical fiber preforms”, *J. Mater. Process. Technol.*, 210(14), 2016–2022 (2010).
- [23] A. Belwalkar, W. Z. Misiolek et J. Toulouse, “Study of the Viscosity of the Optical Tellurite Glass: 75TeO<sub>2</sub>.20ZnO.5Na<sub>2</sub>O”, *J. Non Cryst. Solids*, 356, 1354-1358 (2010).
- [24] H. Ebendorff-Heidepriem, et T. M. Monro, “Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers”, *Opt. Express* 15 (23), 15086-15092 (2007).
- [25] Thèse. Eliane Moira Dos Santos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (2007).
- [26] A. I. Markov, “Ultrasonic drilling and milling of hard nonmetallic materials with diamond tools,” *Machine Tooling*, 48, 33–35 (1977).
- [27] Thèse. M. El Amraoui. Université de Bourgogne (2010).
- [28] N.A. Mortensen et J.R. Folkenberg, “Low-loss criterion and effective area considerations for photonic crystal fibers”, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 5, 163-167 (2003).
- [29] M. Szpulak, W. Urbanczyk, E. Serebryannikov, A. Zheltikov, A. Hochman, Y. Leviatan, R. Kotynski, et K. Panajotov, “Comparison of different methods for rigorous modeling of photonic crystal fibers”, *Opt. Express*, 14(12), 5699–5714 (2006).
- [30] I. Savelii, J.C. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J.M. Dudley, J. Troles, L. Brilland, G. Renversez, et F. Smektala, “Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation”, *Opt. Mater.*, 33, 1661-1666 (2011).
- [31] I. P. Kaminow et L.W. Stulz, “Loss in cleaved Ti-diffused LiNbO<sub>3</sub> waveguides”, *Appl. Physics Letter*, 33, 62-64 (1978).
- [32] J. S. Wang, E. M. Vogel et E. Snitzer, “Tellurite glass: a new candidate for fiber devices”, *Opt. Mater.*, 3, 187-203(1994).
- [33] A. Lin, A. Zhang, E. J. Bushong, et J. Toulouse, “Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications,” *Opt. Express*, 17(19), 16716–16721 (2009).
- [34] P. C. Schultz, “Optical absorption of the transition elements in vit-reous silica”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57, 309 (1974).
- [35] Y. Ohishi, S. Mitachi, T. Kanamori, et T. Manabe, “Optical absorption of 3-d transition metal and rare earth elements in zirconium fluoride glasses”, *Phys. Chem. Glasses*, 24, 135-140 (1983).

### **Chapitre III. Fabrication des FOMs et caractérisation de propriétés optiques linéaires**

- [36] V.V. Dorofeev , A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, T.V. Kotereva, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, V.G. Pimenov, L.A. Ketkova, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, et V.V. Koltashev, “Production and properties of high purity TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>–(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and TeO<sub>2</sub>–ZnO–Na<sub>2</sub>O–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses”, *J. Non Cryst. Solids*, 357, 2366-2370 (2011).
- [37] J. Fatome, C. Fortier, T. N. Nguyen, T. Chartier, F. Smektala, K. Messaad, B. Kibler, S. Pitois, G Gadret, C. Finot, J. Troles, F. Desevedavy, P. Houizot, G. Renversez, L. Brilland, et N. Traynor, “Linear and Nonlinear Characterizations of Chalcogenide Photonic Crystal Fibers”, *J. Lightwave Technol.*, 27, 1707–15 (2009).
- [38] G. Ghosh, “Sellmeier Coefficients and Chromatic Dispersions for Some Tellurite Glasses”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (10) 2828-30 (1995).



**Chapitre IV**  
**Génération de supercontinuum**  
**dans les FOMs de tellurite**



<b>CHAPITRE IV. GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FOMS DE TELLURITE.....</b>	<b>143</b>
<b>1. AIRE EFFECTIVE ET COEFFICIENT DE NON-LINEARITE.....</b>	<b>143</b>
<b>2. PREMIERS ESSAIS DE GENERATION D'UN SUPERCONTINUUM.....</b>	<b>146</b>
<b>3. GENERATION DE SUPERCONTINUUM EN REGIME PICOSECONDE .....</b>	<b>149</b>
<b>4. GENERATION DE SUPERCONTINUUM EN REGIME FEMTOSECONDE.....</b>	<b>153</b>
4.1. POMPAGE DE LA FOM « TZN-OX » A 1620 NM.....	153
4.2. POMPAGE DE LA FOM « TZN-OX » A 1745 NM.....	159
4.3. POMPAGE DE LA FOM « TZN-50 » A 1745-2200 NM.....	163
4.4. GENERATION DE LUMIERE VISIBLE .....	166
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>168</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>169</b>



## Chapitre IV. Génération de supercontinuum dans les FOMs de tellurite

Plusieurs études sur la génération du supercontinuum (SC) dans les FOMs de tellurites ont déjà été réalisées [1-8]. Etant des verres d'oxyde, les performances des verres de tellurite dépendent fortement de l'absorption due aux groupements hydroxyles (OH). Par exemple, l'élargissement spectral se trouve contrarié au-delà de 2,8  $\mu\text{m}$  alors que le verre est intrinsèquement transparent jusqu'à 6 $\mu\text{m}$ . Néanmoins, Domanchuk et *al.* [9] ont réussi à générer un SC s'étendant jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  en utilisant des FOMs de tellurite avec une concentration importante d'ions OH.

Dans le Chapitre II, nous avons réalisé une étude sur la fabrication du verre 80TeO<sub>2</sub>-10ZnO-10Na<sub>2</sub>O (TZN) déshydraté. Dans le Chapitre III, nous avons adapté la technique du perçage à l'élaboration de microstructures, ce qui a rendu la fabrication des FOMs plus rapide sans augmentation des pertes. D'autre part, la réalisation d'un cœur solide entouré de seulement trois trous permet de simplifier le processus d'élaboration tout en renforçant le confinement de la lumière guidée par rapport aux FOM à plusieurs couronnes de trous. Dans ce chapitre, l'aptitude des FOMs à la génération de SC sera démontrée par des tests réalisés à l'aide d'impulsions picoseconde et femtoseconde.

### 1. Aire effective et coefficient de non-linéarité

La propagation d'une impulsion courte dans la fibre optique est gouvernée par l'équation de Schrödinger non linéaire généralisée [10, 11] :

$$\frac{\partial A(z,t)}{\partial z} = \underbrace{\frac{\alpha}{2} A(z,t)}_{\text{Propagation}} + \underbrace{\sum_{k \geq 2} \frac{i^{k+1} \beta_k}{k!} \frac{\partial^k A(z,t)}{\partial t^k}}_{\text{Pertes}} + \underbrace{i\gamma \left( 1 + \frac{i}{\omega_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) A(z,t) \int_{-\infty}^{+\infty} R(t') |A(z,t-t')|^2 dt'}_{\text{Dispersion linéaire}} \quad (\text{IV.1})$$

Propagation    Pertes    Dispersion linéaire    Réponse non linéaire

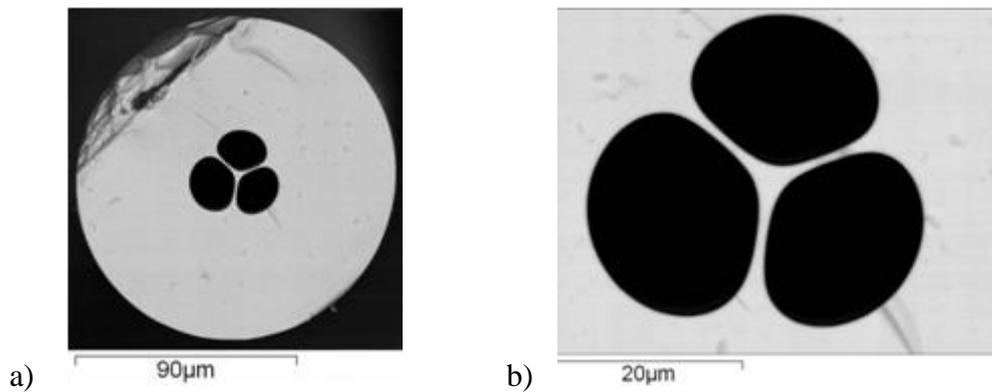
Dans le terme concernant la réponse non linéaire de l'équation (IV.1), on trouve le coefficient non linéaire  $\gamma$ , qui traduit l'aptitude du matériau à engendrer des effets optiques non linéaires d'ordre 3 lors de la propagation d'une impulsion :

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda A_{eff}} \quad (IV.2)$$

Ce paramètre dépend de l'indice de réfraction non linéaire ( $n_2$ ) du matériau constituant la fibre ( $3,8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$  pour le TZN verre [2]), de la longueur d'onde et de l'aire effective ( $A_{eff}$ ) de la fibre optique [10, 12]. Cette dernière prend en compte la variation de l'intensité lumineuse le long de la section transverse de la fibre par la distribution du mode de propagation  $F(x,y)$ . Dans les calculs d' $A_{eff}$ , on prend en compte la géométrie de la fibre. L'aire effective est définie par [10, 11] :

$$A_{eff} = \frac{\iint |F(x,y)|^2 dx dy}{\iint |F(x,y)|^4 dx dy} \quad (IV.3)$$

Dans ce paragraphe, on montre un exemple de calcul d' $A_{eff}$  pour une FOM à cœur suspendu de tellurite dont le profil est présenté sur la Figure IV.1.



**Figure IV.1 : Images MEB d'une TZN FOM à cœur suspendu: (a) vue globale et (b) zoom sur le cœur de la fibre (diamètre de cœur 3,4 µm).**

Nous utilisons le logiciel BeamPROP pour déterminer l'intensité lumineuse en chaque point du profil de la fibre, puis le logiciel MatLab pour calculer l'aire effective (Figure IV.2 a) correspondante. Pour étudier cette dernière en fonction de la longueur d'onde, on procède de la même manière en changeant la longueur d'onde dans le calcul (Figure IV.2 b). Par exemple, pour une longueur d'onde de 1620 nm, l'aire effective est de  $7,557 \mu\text{m}^2$  et le coefficient non linéaire de  $195 \text{ W}^{-1}\text{km}^{-1}$ . On constate d'autre part que plus la longueur d'onde

est grande, plus l'aire effective est élevée et plus le coefficient non linéaire qui en résulte est faible.

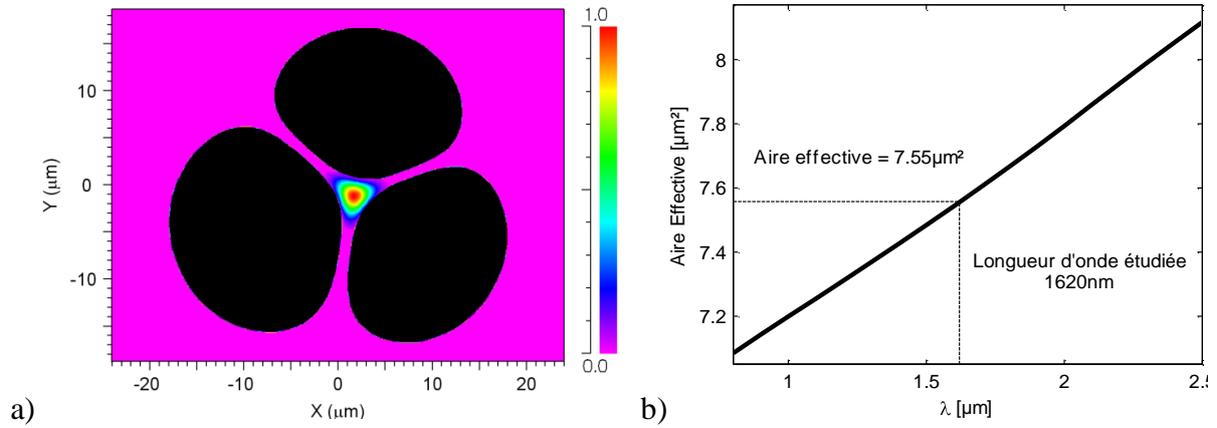


Figure IV.2 : (a) Répartition calculée de l'intensité lumineuse dans le cœur (noir : trous d'air); (b) Aire effective en fonction de la longueur d'onde.

Toujours à l'aide du logiciel BeamPROP, on peut calculer pour la même fibre la dépendance de l'aire effective avec la taille du cœur à longueur d'onde fixée (Figure IV.3,  $\lambda=1620$  nm).

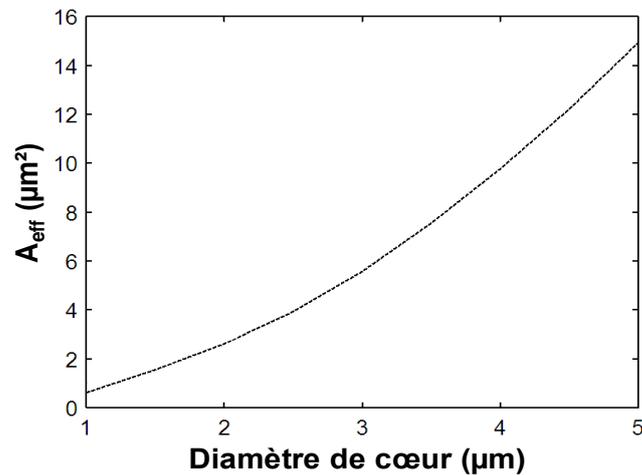


Figure IV.3 : Aire effective d'une FOM à cœur suspendu en fonction de la taille du cœur.

## 2. Premiers essais de génération d'un supercontinuum

Les caractéristiques géométriques des premières FOMs à cœur suspendu réalisées en verre TZN sont présentées Figure IV. 4.

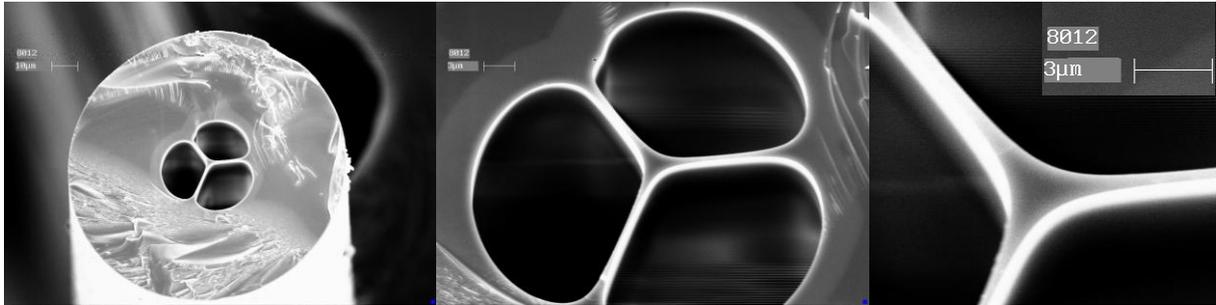


Figure IV.4 : Images MEB des FOMs tirées des préformes élaborées par usinage mécanique.

Le verre de tellurite possède des valeurs de ZDW situées autour de 2,2-2,3  $\mu\text{m}$ . La fabrication d'une FOM avec un diamètre de cœur de 2,2  $\mu\text{m}$  a permis d'obtenir une ZDW située vers 1,45  $\mu\text{m}$ , selon les résultats (Figure IV.5) de la modélisation numérique de la dispersion (voir paragraphe 3.3 du Chapitre III).

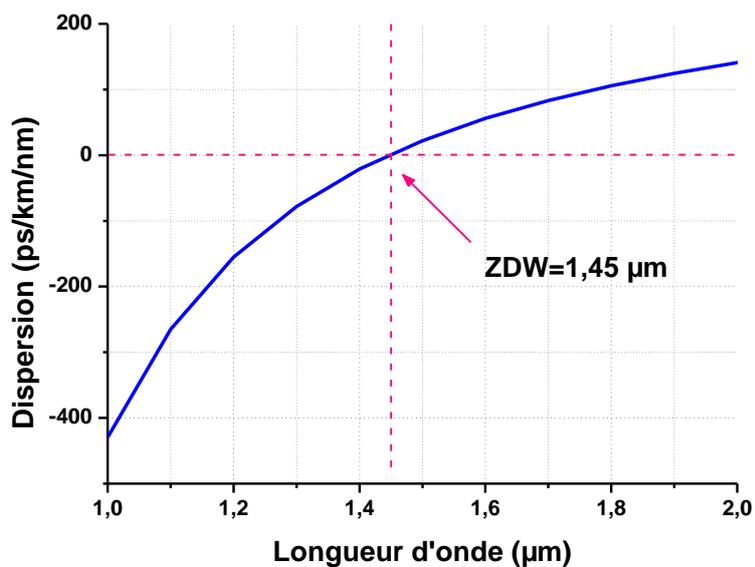
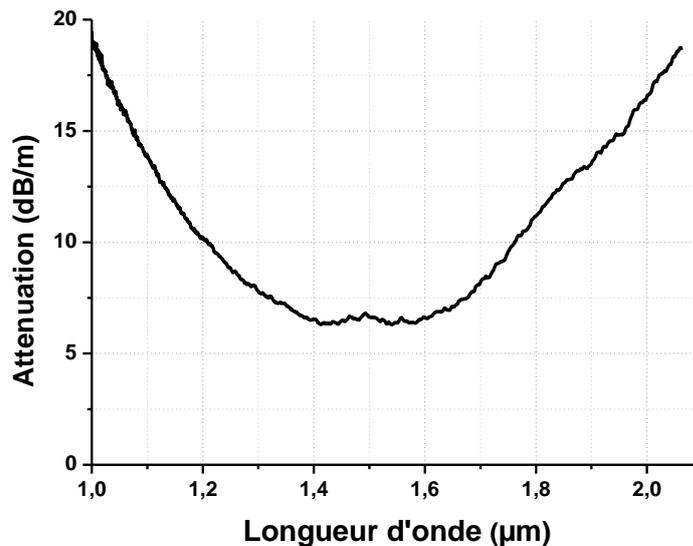


Figure IV.5 : Simulation de la dispersion chromatique d'une FOM (diamètre de cœur 2,2  $\mu\text{m}$ ) fabriquée en verre de tellurite TZN [13].

Pour ce premier essai de fabrication de FOMs, la synthèse a été réalisée sous air sur des précurseurs commerciaux de qualité moyenne. En conséquence, les minima de pertes optiques se trouvent à 1,45  $\mu\text{m}$  et à 1,55  $\mu\text{m}$  et sont de 6,3 dB/m (Figure IV.6). L'augmentation des pertes aux basses longueurs d'onde correspond à la présence de diffusion Rayleigh dans la fibre et aux grandes longueurs d'ondes au pic d'absorption du aux groupements hydroxyles.

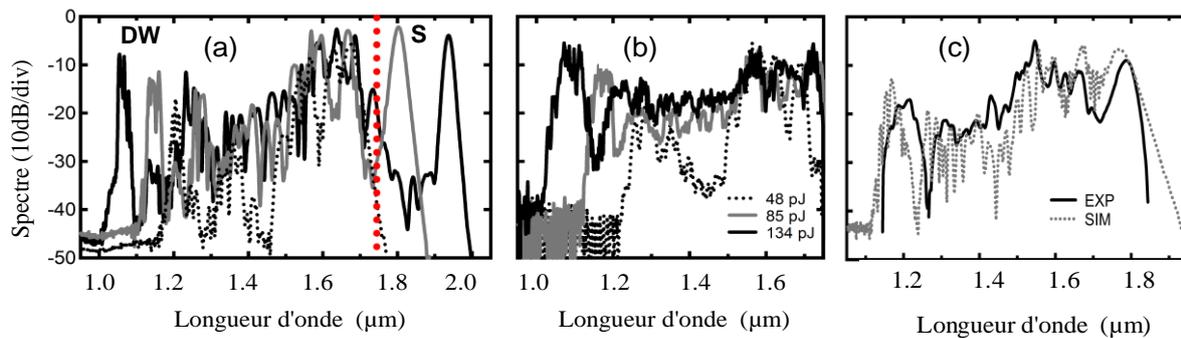


*Figure IV.6 : Atténuation spectrale d'une fibre monoindice de TZN (premier essai).*

Ce niveau de pertes a néanmoins permis certaines caractérisations optiques. La génération de SC dans une fibre tellurite à cœur suspendu a en effet été obtenue par pompage avec une source laser fibrée émettant à 1,56  $\mu\text{m}$  et délivrant des impulsions d'environ 100 fs. Le couplage dans la fibre tellurite s'effectue à l'aide d'une fibre silice micro-lentillée. Deux longueurs de fibre tellurite sont utilisées :  $L_1 = 58$  cm et  $L_2 = 20$  cm. Parallèlement nous avons effectué des simulations numériques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger non-linéaire généralisée [11]. Le modèle tient compte de la dispersion chromatique simulée et des pertes mesurées. Il inclut également l'effet Kerr (coefficient non linéaire déduit du calcul numérique de l'aire effective à 1,56  $\mu\text{m}$  :  $A_{\text{eff}} = 3,5 \mu\text{m}^2$  et  $\gamma = 437 \text{ W}^{-1}\text{km}^{-1}$ ), ainsi que l'effet Raman sur la base d'études précédemment menées sur des verres de tellurite [2, 14].

Les simulations numériques (Figure IV.7 a) sont comparées aux spectres expérimentaux pour trois valeurs de l'énergie par impulsion (Figure IV.7 b). Ces spectres sont caractéristiques du développement d'un SC dont la dynamique est gouvernée par la création

de solitons dans le régime de dispersion anormale [14]. L'étape initiale d'auto-modulation de phase est suivie par la brisure de l'impulsion initiale en plusieurs solitons qui se décalent vers les plus grandes longueurs d'onde par l'intermédiaire de la diffusion Raman intrapulse. Ensuite, les solitons cèdent de l'énergie aux ondes dispersives se propageant en régime de dispersion normale (basses longueurs d'onde). L'élargissement spectral augmente progressivement avec l'énergie injectée. Les simulations numériques confirment que la bande spectrale de travail de l'analyseur de spectre optique empêche une complète observation du SC généré. En effet, pour une énergie par pulse de 134 pJ, nous simulons un spectre recouvrant la gamme de longueurs d'onde 1-2  $\mu\text{m}$ . Afin de confirmer l'étendue du SC au-delà de 1,75  $\mu\text{m}$ , nous présentons également les élargissements spectraux obtenus expérimentalement (à l'aide d'un spectromètre IR) et numériquement dans un segment de fibre de 20 cm (Figure IV.7 c).



**Figure IV.7 : Génération de supercontinuum dans une fibre tellurite [13] : (a) Simulations numériques et (b) mesures expérimentales obtenues avec une longueur de fibre  $L_1 = 58$  cm (pointillés rouges : limite de l'analyseur de spectre optique à 1,75 $\mu\text{m}$ ) ; (c) Comparaison entre la simulation numérique et la mesure expérimentale (spectromètre IR) pour une longueur de fibre  $L_2 = 20$  cm.**

A cause de la forte augmentation des pertes optiques au-delà de 2  $\mu\text{m}$ , l'élargissement spectral se trouve limité à cette longueur d'onde. Néanmoins nous avons pu générer un SC d'une largeur de 1000 nm dans 58 cm de fibre (100 pJ/pulse à 100 femtosecondes). L'amélioration de la qualité du verre par des étapes de purification lors de sa synthèse permet d'obtenir des fibres ayant des pertes de 1,5-2 dB/m à 1,55  $\mu\text{m}$  transparentes jusqu'à 2,8  $\mu\text{m}$  et avec des pertes mesurables entre 2,8 et 4  $\mu\text{m}$  (Figure IV.8). Typiquement, la fibre « TZN-ox » a le même niveau de pertes (1,8 dB/m à 1,55  $\mu\text{m}$ ) que les pertes du matériau. Ces fibres présentent un grand intérêt et seront utilisées pour les études suivantes.

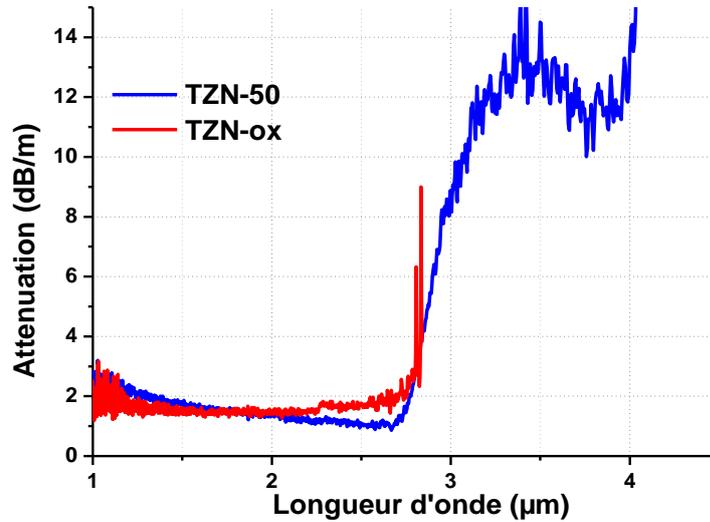


Figure IV.8 : Pertes spectrales de fibres optiques monoindices fabriquées à base des verres  $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O}$  (TZN-ox) et  $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}5\text{ZnF}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$  (TZN-50) synthétisés sous flux d'oxygène.

### 3. Génération de supercontinuum en régime picoseconde

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'ONERA (Palaiseau). Pour la génération de SC en régime picoseconde, on utilise une source à verrouillage de mode émettant des impulsions d'environ 4 ps avec un taux de répétition de 11,2 MHz à une longueur d'onde de 1960 nm. Cet oscillateur, mis au point par W. Renard [15], est couplé à un amplificateur pour en augmenter la puissance. Le dispositif utilisé pour la génération de SC est présenté Figure IV.9.

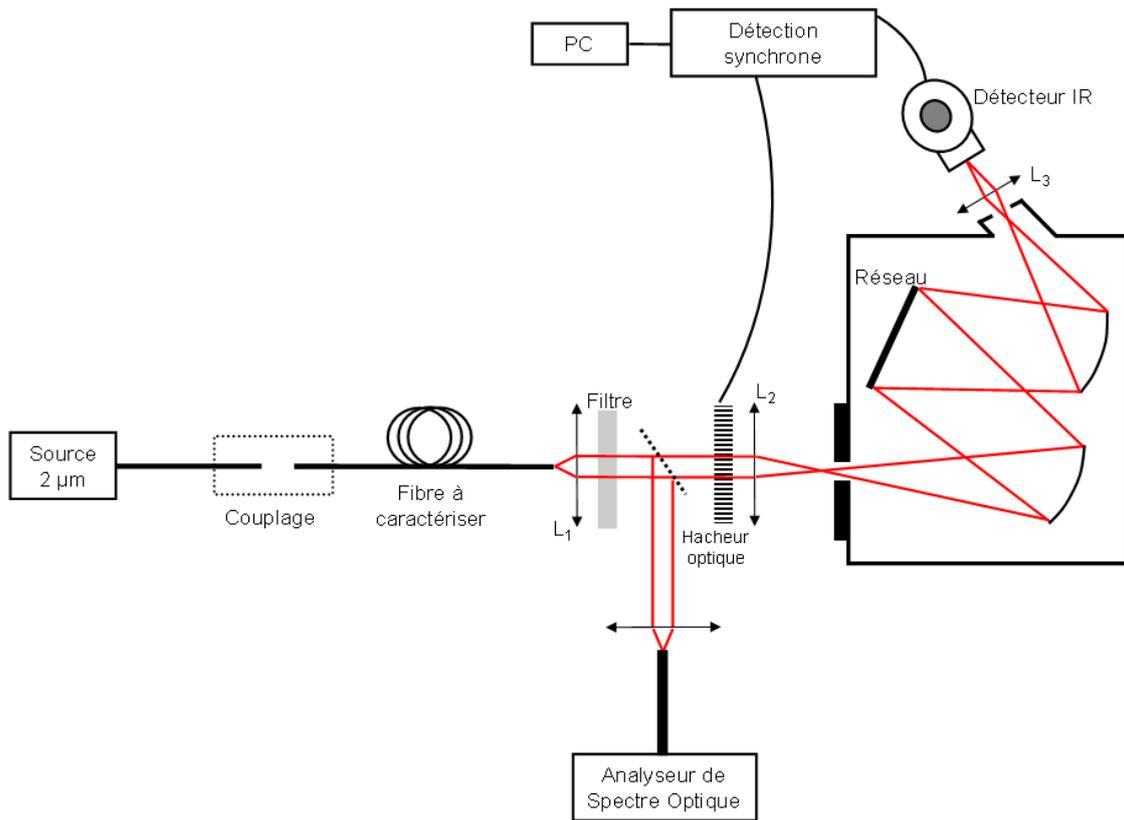


Figure IV.9 : Dispositif pour la génération de SC en régime picoseconde.

Une fibre à grande ouverture numérique, dans laquelle la source est injectée, est connectée par une soudure à la fibre tellurite pour améliorer le rendement d'injection. En sortie de la fibre testée, le faisceau est collimaté à l'aide de la lentille L<sub>1</sub> ( $f= 50$  mm) puis est envoyé sur un miroir plan amovible pour le couplage dans la fibre multimode d'un analyseur de spectre optique (Yokogawa) travaillant dans la gamme 1,2 - 2,4 μm. Pour l'analyse du signal au-delà de 2,4 μm, on utilise un détecteur infrarouge InSb associé à un monochromateur. Les lentilles L<sub>2</sub> ( $f= 50$  mm) et L<sub>3</sub> ( $f= 25$  mm) permettent de focaliser le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur puis d'imager la fente de sortie sur le détecteur. Un hacheur optique et une détection synchrone permettent d'accroître le rapport signal/bruit. Le signal est enfin traité par un PC.

Pour les premiers tests, on utilise une fibre « TZN-ox » ayant un niveau de pertes de 4 dB/m à 1,55 μm. Avec un diamètre de cœur de 3,2 μm (Figure IV. 10), cette fibre a une ZDW située aux alentours de 1,7 μm. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.11. La bosse située autour de 1850 nm provient de l'émission spontanée amplifiée de la source.

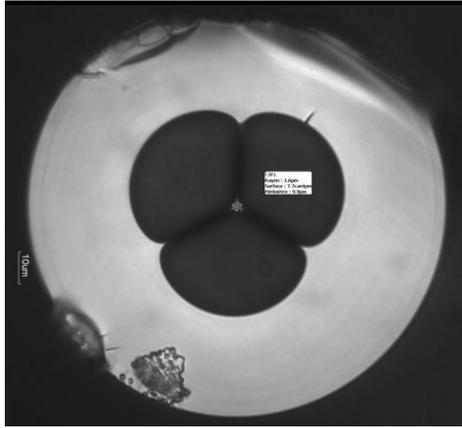


Figure IV.10 : Image MEB de la FOM « TZN-ox » à cœur suspendu utilisée dans la génération de SC en régime picoseconde. Diamètre de cœur  $3,2 \mu\text{m}$ .

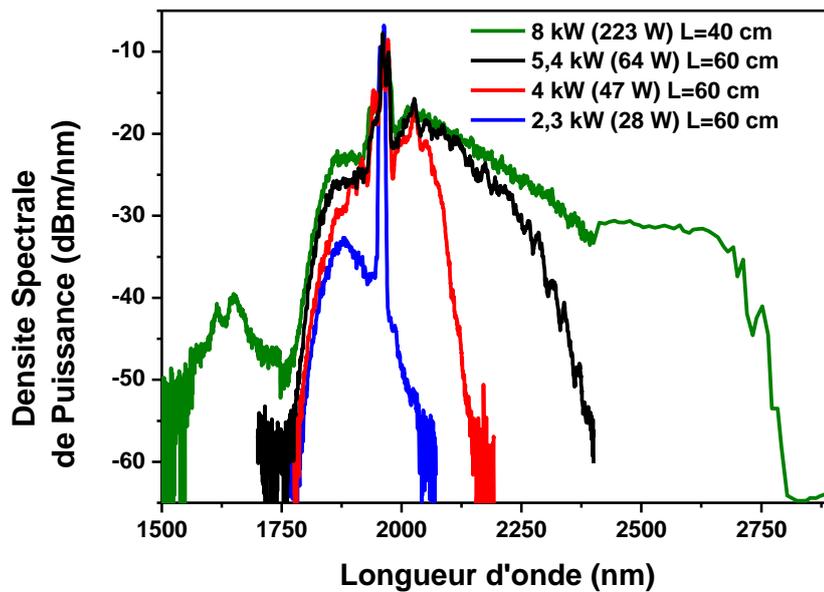


Figure IV.11 : Génération de SC dans la FOM « TZN-ox » en régime picoseconde pour différentes puissances crêtes [16].

Pour les valeurs de puissance crête les plus faibles, on observe un élargissement spectral du pic de pompe par auto-modulation de phase. Pour une puissance de 8 kW une onde dispersive apparaît autour de  $1,6 \mu\text{m}$ . A  $2,8 \mu\text{m}$ , on observe une chute brutale du spectre généré due à l'absorption des groupements hydroxyles présents dans le matériau constituant la fibre.

L'amélioration de l'efficacité de couplage dans la fibre ainsi que la réduction des pertes optiques permettent la génération dans ce type de fibre d'un SC s'étendant de  $1200 \text{ nm}$

à presque 2900 nm (Figure IV.12 et 13). A forte puissance, un soliton se manifeste autour de 2,8  $\mu\text{m}$ .

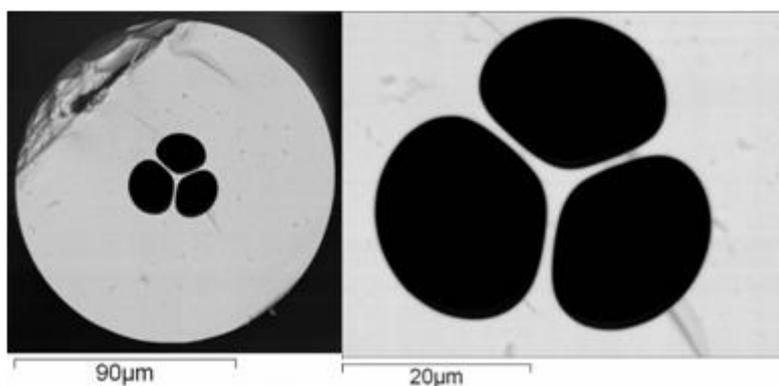


Figure IV.12 : Image MEB de la FOM « TZN-ox » à cœur suspendu utilisée dans la génération de SC en régime picoseconde (diamètre de cœur 3,4  $\mu\text{m}$ ).

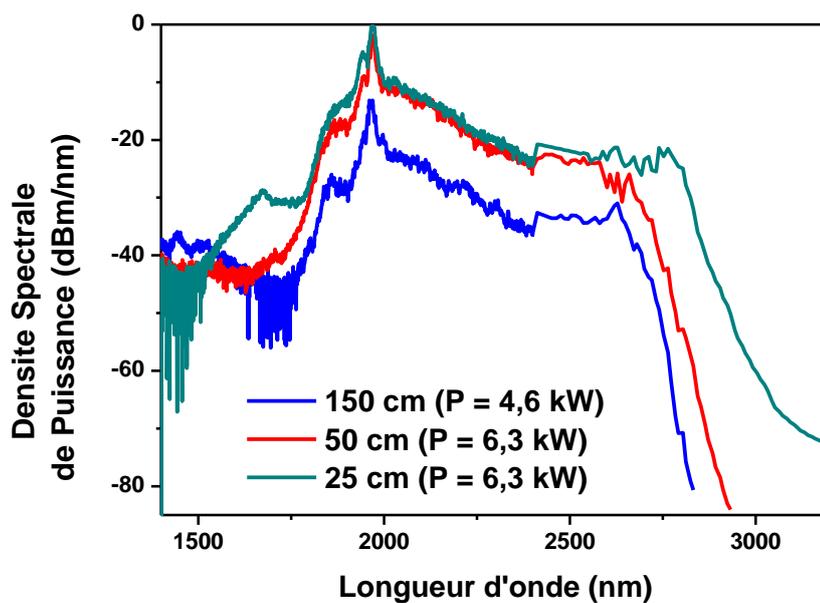


Figure IV.13: Génération de SC dans la FOM « TZN-ox » en régime picoseconde différentes valeurs de puissance crête [16].

## 4. Génération de supercontinuum en régime femtoseconde

Plus l'impulsion de pompe sera temporellement courte et de forte puissance et plus le nombre de solitons générés devrait être important, contribuant à l'extension spectrale du SC. C'est pourquoi nous nous intéressons au pompage des fibres en régime femtoseconde.

### 4.1. Pompage de la FOM « TZN-ox » à 1620 nm

L'oscillateur de la chaîne mise en œuvre est un laser Ti:Sa réglé pour émettre à 840 nm avec un taux de répétition de 75 MHz. Cette source pompe un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). La puissance moyenne maximale disponible à la sortie de l'OPO est de 190 mW, la puissance crête maximale est de 15,5 kW et la gamme de longueurs d'onde accessible est 1000-1620 nm pour la sortie « signal ». Cette chaîne laser permet la génération d'impulsions de durée 150 fs. La Figure IV.14 présente le dispositif développé pour la génération de SC.

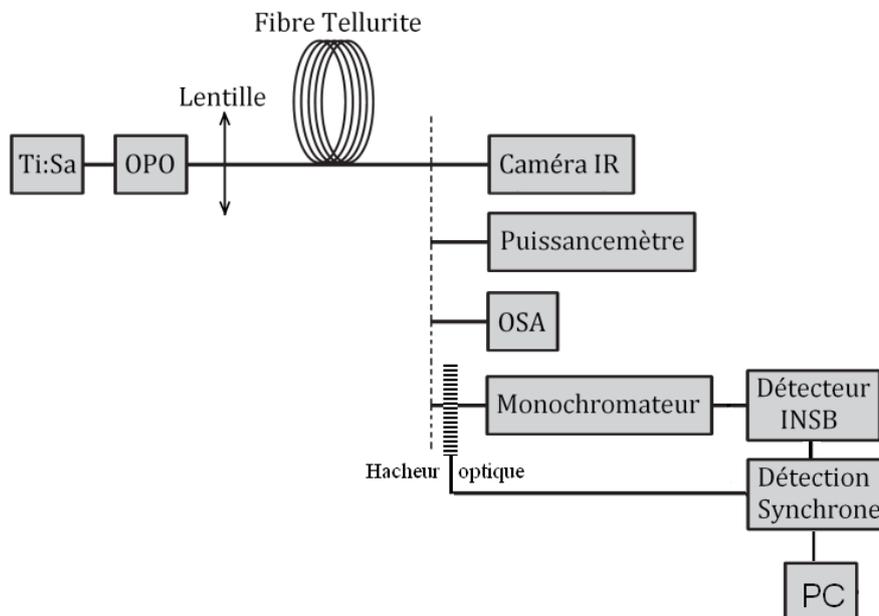
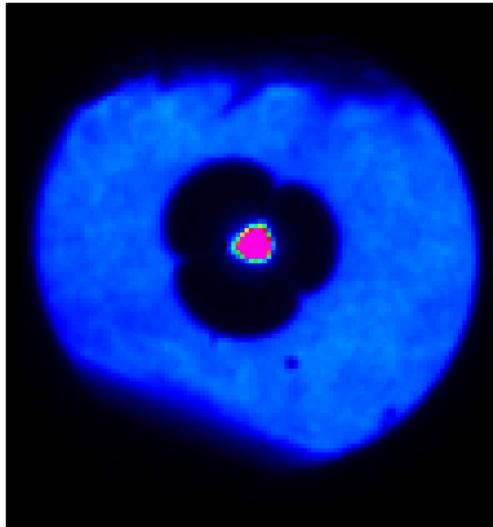


Figure IV.14: Dispositif pour la génération du SC en régime femtoseconde.

Il est nécessaire de régler l'oscillateur Ti:Sa et l'OPO de façon à obtenir un maximum de puissance et de stabilité en sortie du système à la longueur d'onde souhaitée. Un objectif de microscope x40 (O.N. 0,4) est utilisé en sortie d'OPO pour focaliser le faisceau sur le cœur de la fibre optique. L'alignement des instruments optiques doit être rigoureux si l'on veut optimiser le couplage dans la fibre (maximum de puissance injectée).

Afin de vérifier que la propagation s'effectue dans le cœur de la fibre, on va tout d'abord placer une caméra infrarouge en sortie de fibre pour avoir une idée de la répartition en énergie du faisceau dans cette fibre (Figure IV.15). La puissance crête des impulsions étant grande, il faut au préalable placer un atténuateur en sortie d'OPO pour éviter la saturation du capteur matriciel InSb de la caméra.



*Figure IV.15: Visualisation de la répartition d'énergie lumineuse dans la fibre.*

Le remplacement de la caméra infrarouge par un puissance-mètre permet de mesurer une puissance moyenne en sortie de fibre d'environ 23 mW pour une longueur de fibre de 117 cm, pour une puissance moyenne disponible à l'injection de 190 mW à 1620 nm.

L'étape suivante consiste à visualiser le spectre en sortie de fibre à l'aide de l'analyseur de spectre optique (OSA). On règle alors finement l'injection de telle sorte que le l'élargissement prenne naissance. Lorsque celui-ci atteint 1750 nm (longueur d'onde maximale de travail de l'OSA) on passe sur le monochromateur et sa chaîne de détection pour mesurer le spectre dans sa totalité.

Pour la génération de SC en régime femtoseconde, on utilise la FOM à cœur suspendu ayant un diamètre de cœur de 3,2  $\mu\text{m}$  (Figure IV.12) dont la ZDW est d'environ 1600 nm.

L'élargissement spectral de l'impulsion se propageant dans la fibre optique dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont la longueur d'onde de pompe (Figure IV.16), la longueur de fibre (Figure IV.17) et la puissance crête injectée (Figure IV.18). Ces trois paramètres ont été étudiés dans le but d'obtenir un élargissement spectral optimal.

On fait ainsi varier la longueur d'onde de pompe de 1300 nm à 1620 nm pour visualiser l'impact de ce paramètre sur la génération du SC (Figure IV. 16). La ZDW se trouvant autour de 1600 nm, on observe le développement de l'élargissement spectral en régime normal (pompage à 1300 et 1390 nm) par auto-modulation de phase et effet Raman. Par pompage en régime anormal, on observe en plus des effets solitoniques et la génération d'ondes dispersives associées (pompage à 1600 et 1620 nm). Les longueurs d'onde intermédiaires de 1500 et 1550 nm correspondent à un pompage en régime normal, mais celui-ci devient anormal dès que l'élargissement contribue à l'apparition de longueurs d'onde au-delà de la ZDW, ce qui explique la présence d'effets solitoniques. On constate au final que l'élargissement est optimal à la longueur d'onde maximale accessible pour l'OPO (1620 nm). Pour cette raison, les études suivantes sont réalisées par pompage des FOM à cette longueur d'onde.

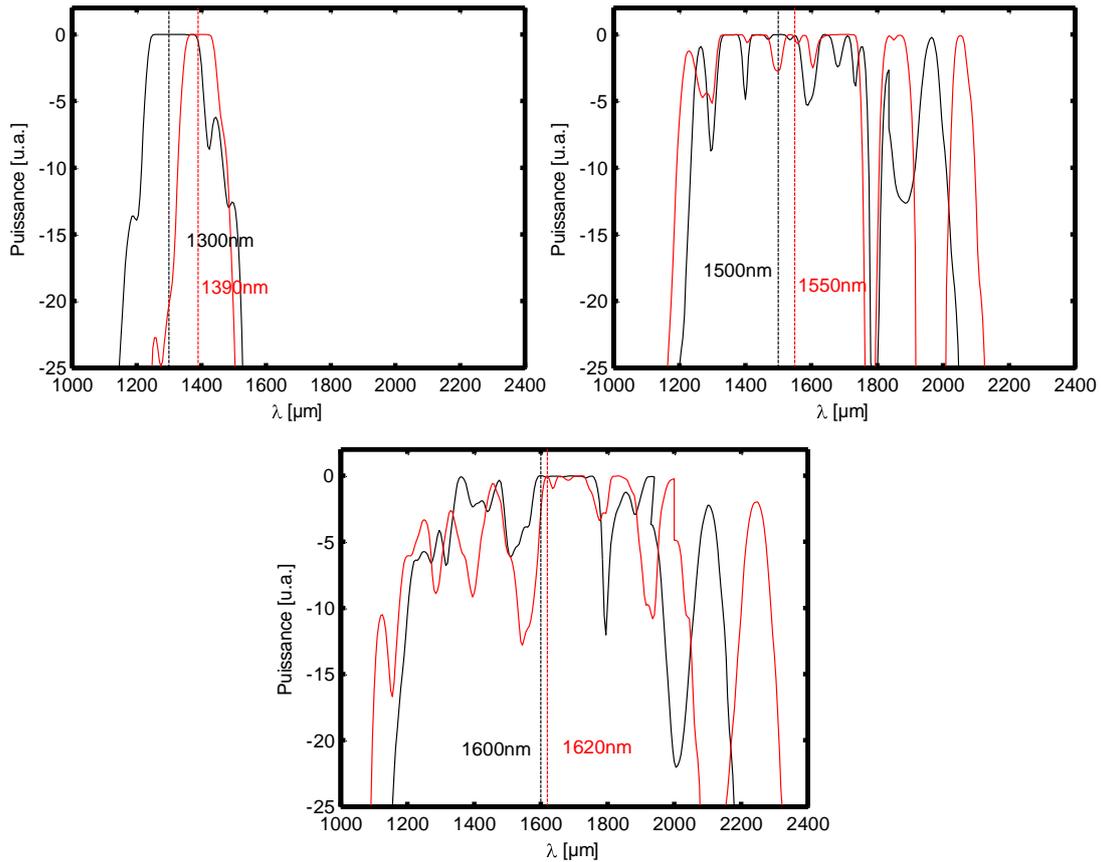


Figure IV.16: Élargissement spectral (captures d'écran OSA) en fonction de la longueur d'onde de pompe dans la FOM « TZN-ox » (le capteur de l'OSA est localement saturé).

Ayant fixé la longueur d'onde de pompe à 1620 nm, on mesure l'élargissement spectral en fonction de la longueur de la fibre. L'élargissement maximal est obtenu pour 55 cm de fibre (Figure IV.17). Cependant, pour des raisons pratiques de manipulation sur le banc, la fibre de 117 cm est conservée par la suite.

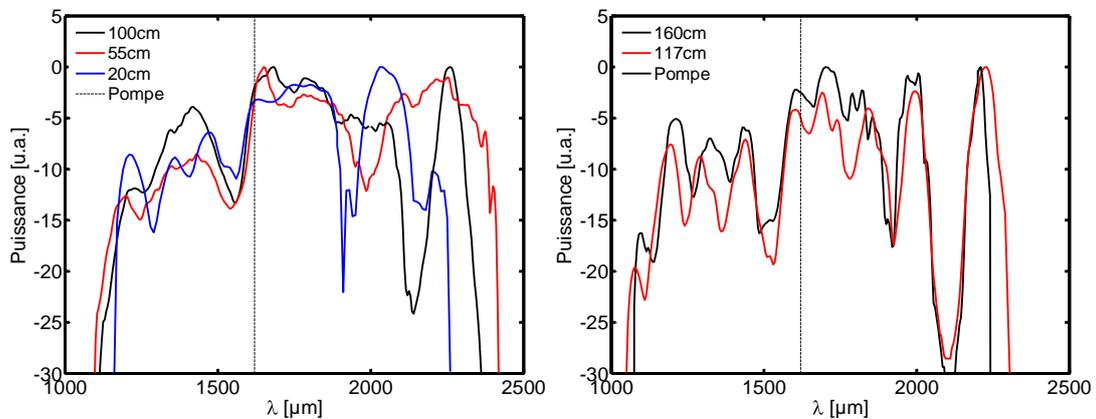
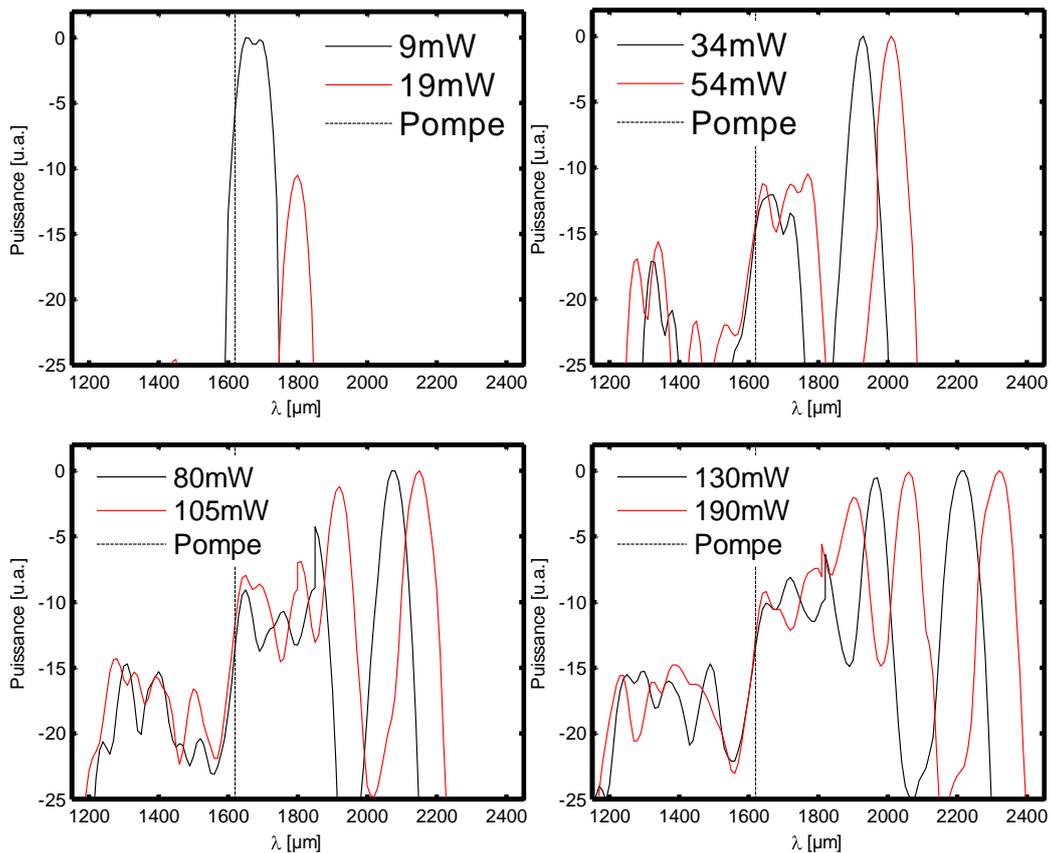


Figure IV.17: Élargissement spectral (captures d'écran OSA) en fonction de la longueur dans la FOM « TZN-ox » obtenu par pompage à 1620 nm.

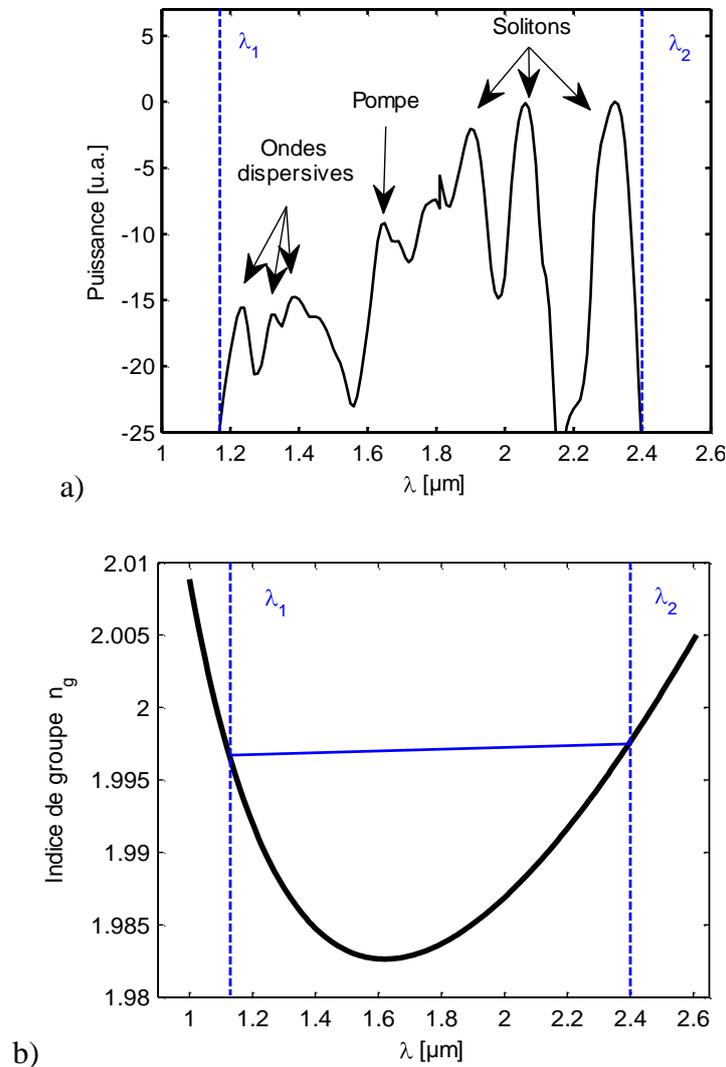
Avec une longueur de fibre fixée à 117 cm et une longueur d'onde de pompe de 1620 nm, nous réalisons l'étude de l'élargissement spectral en fonction de la puissance injectée à l'entrée de la fibre. Nous utilisons pour cela une densité variable positionnée devant l'entrée de la fibre pour modifier la puissance injectée. L'élargissement maximal est obtenu avec la puissance maximale fournie par l'OPO (190mW) (Figure IV.18).



**Figure IV.18: Élargissement spectral (captures d'écran OSA) dans la FOM « TZN-ox » en fonction de la puissance injectée.**

Ainsi, par injection d'une impulsion de puissance crête 2,17 kW en régime anormal dans une FOM à cœur suspendu ayant une aire effective de  $7,5 \mu\text{m}^2$  et un coefficient non linéaire de  $206 \text{ W}^{-1}\text{km}^{-1}$ , nous avons pu généré un SC s'étalant de 1200 à 2400 nm (Figure IV.19 a). Du côté des grandes longueurs d'onde, on observe des « bosses » caractéristiques de la propagation de solitons auxquels correspondent, côté petites longueurs d'onde, des ondes dispersives. Par le phénomène de « piégeage » dans le domaine temporel des ondes dispersives par les solitons, des paires soliton/onde dispersive se propagent à la même vitesse. La courbe de dispersion chromatique d'indice de groupe du mode fondamental

permet en effet de constater que les extrémités spectrales du continuum voient la même vitesse de groupe (Figure IV. 19 b) [17].



**Figure IV.19: (a) Elargissement spectral optimal dans la FOM « TZN-ox »; (b) Dispersion d'indice de groupe;  $\lambda_1 = 1,17\mu\text{m}$ ,  $\lambda_2 = 2,4\mu\text{m}$ .**

Les meilleurs résultats que nous ayons obtenus correspondent aux performances maximales de l'OPO (puissance et longueur d'onde accessibles maximales). Il serait alors intéressant d'utiliser une source laser permettant de travailler plus loin dans l'infrarouge avec des puissances crêtes plus importantes. Nous avons eu cette opportunité dans le cadre d'une collaboration (programme « Sakura ») avec d'équipe du Professeur Ohishi à l'Institut Technique de Toyota (Nagoya, Japon).

## 4.2. Pompage de la FOM « TZN-ox » à 1745 nm

On utilise maintenant un OPO pompé à 840 nm par un laser Ti:Sa délivrant des impulsions d'une durée d'environ 200 fs avec un taux de répétition de 80MHz. La puissance moyenne résultante est de 450 mW (à 2000 nm). La gamme de longueurs d'onde accessible est 1000-1620 nm (sortie signal) et 1700-4000 nm (sortie Idler). Pour pomper dans le régime de dispersion anormale [11], on sélectionne une longueur d'onde proche de la ZDW de la fibre testée. On utilise à nouveau la FOM présentée Figure IV.12, dont le diamètre de cœur (3,5  $\mu\text{m}$ ) correspond à une ZDW de 1660 nm (Paragraphe 3.3, Chapitre III), par pompage à 1745 nm. La fibre est clivée avec un scalpel et la qualité des interfaces vérifiée visuellement au microscope. Les extrémités de la fibre sont ensuite montées sur des platines optomécaniques trois axes de précision. La Figure IV.20 présente le schéma du dispositif utilisé pour la génération de SC. Le faisceau de pompe est injecté dans la fibre testée à l'aide d'un objectif de microscope (grandissement x20). Le signal à la sortie de la fibre, correspondant au SC généré, est couplé dans une fibre fluorée ZBLAN et dirigé vers deux analyseurs de spectre optique de marque Yokogawa travaillant respectivement dans les gammes de longueur d'onde 350-1200 nm et 1200-2400 nm. Au-delà de 2400 nm, on utilise un spectromètre à transformée de Fourier.

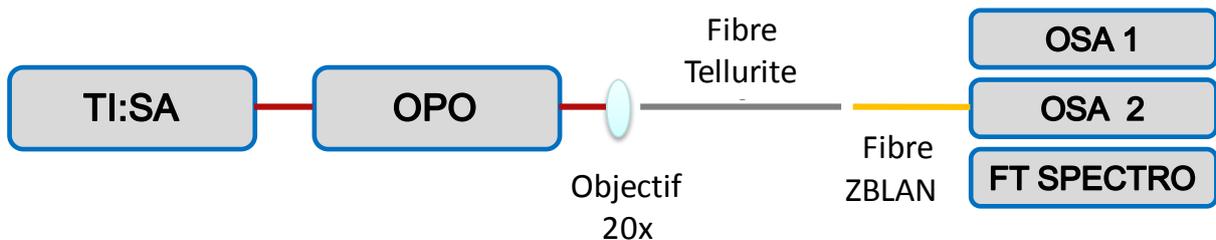


Figure IV.20: Dispositif schématisé utilisé pour la génération de SC en régime femtoseconde à 1745 nm.

On recherche d'abord une longueur de fibre permettant d'observer un élargissement optimal. Une longueur de 40 cm s'avère être suffisante (Figure IV.21). Elle est aussi adaptée aux contraintes de manipulation.

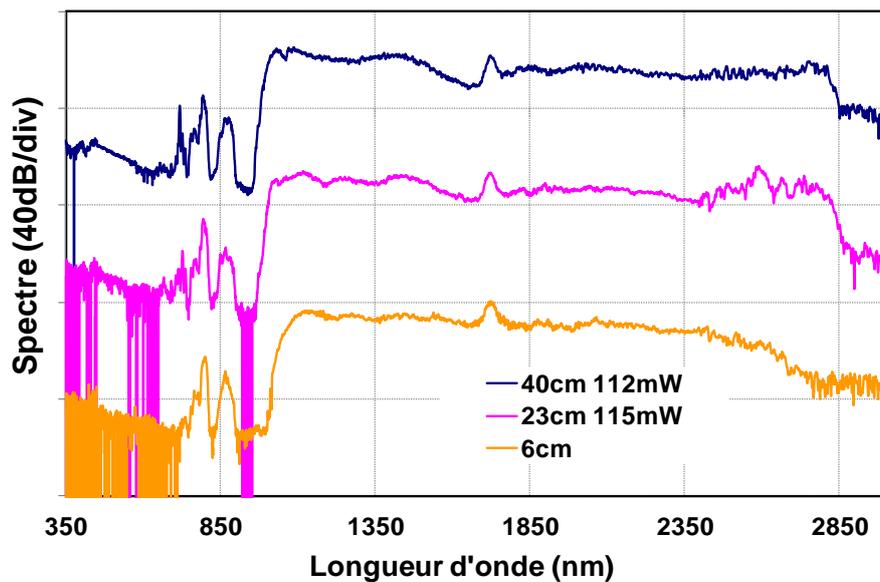


Figure IV.21: Génération de SC en fonction de la longueur de la FOM « TZN-ox » (pompage à 1745 nm).

Le coefficient non linéaire de cette fibre est de  $175 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$ . La Figure IV.22 a) présente les résultats obtenus en fonction de la puissance mesurée en sortie de fibre à l'aide d'un puissance-mètre.

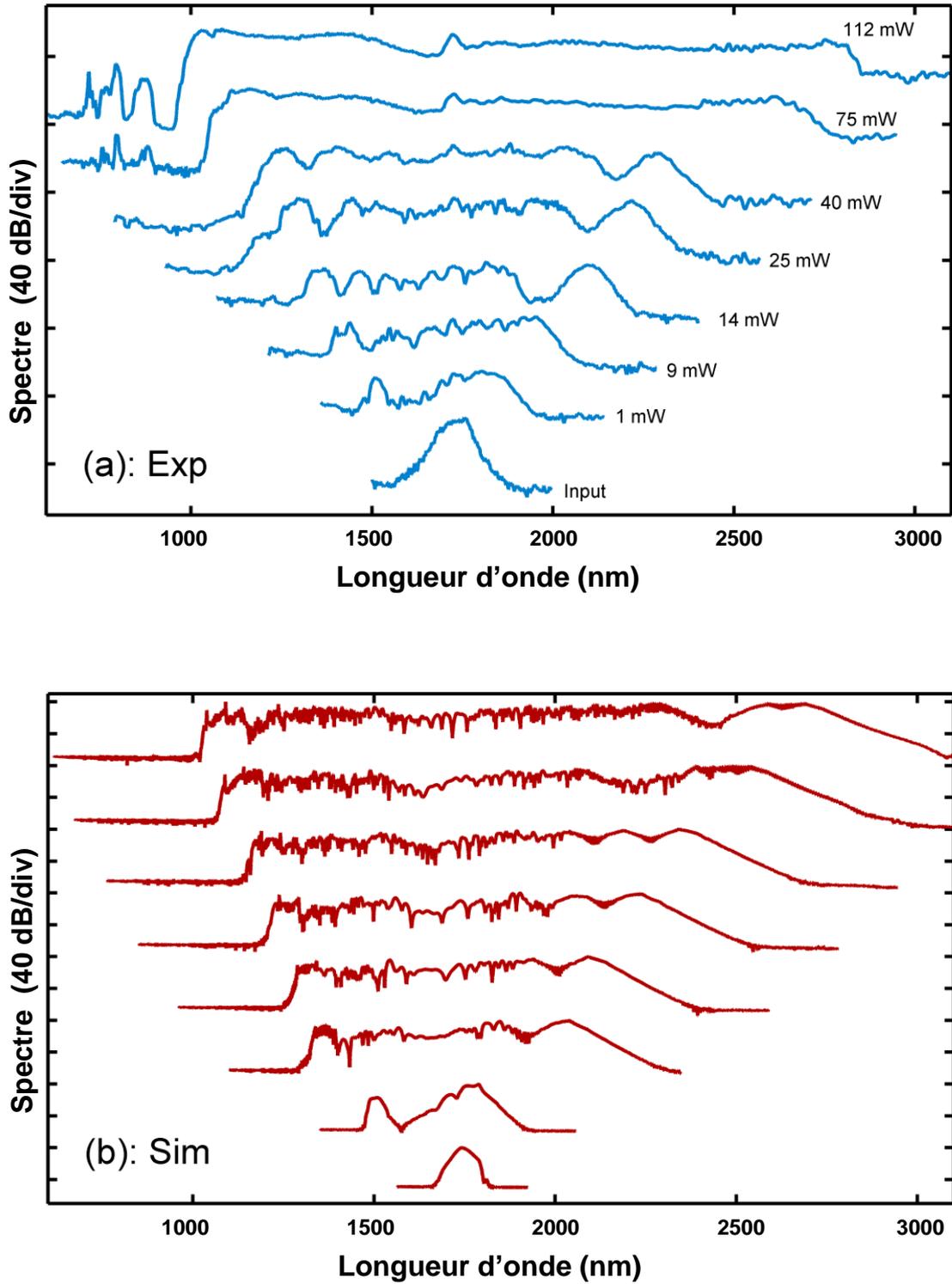
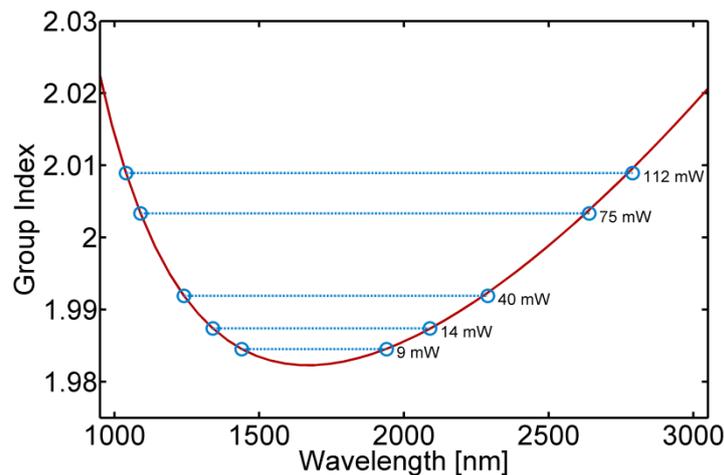


Figure IV.22 : (a) Résultats expérimentaux de la génération de SC dans la FOM « TZN-ox » (longueur 40 cm) en fonction de la puissance mesurée en sortie ; (b) Simulations numériques correspondantes.

La génération simultanée d'auto-modulation de phase, de fission de soliton et d'effet Raman [11] du côté des grandes longueurs d'onde amène un développement du spectre jusqu'à 2850 nm. A cause de l'absorption due aux groupements hydroxyles présents dans le verre constituant la fibre, l'élargissement spectral est limité à cette longueur d'onde. Le SC résultant présente un spectre relativement plat d'une largeur de 2000 nm. Du côté des basses longueurs d'onde, le SC est élargi par la génération d'ondes dispersives. La longueur d'onde la plus basse générée dans le SC est déterminée par le soliton le plus décalé vers l'infrarouge. L'interaction soliton/onde de dispersion est caractérisée par la courbe de dispersion d'indice de groupe du mode fondamental [17, 18]. Sur celle-ci, obtenue par modélisation numérique, on note les longueurs d'onde correspondant aux extrémités des élargissements spectraux obtenus à différentes puissances mesurée en sortie (Figure IV. 23).



**Figure IV.23 : Dispersion chromatique d'indice de groupe modélisée pour la FOM « TZN-ox » (ligne rouge) et longueurs d'onde des extrémités des élargissements spectraux pour différentes puissances moyennes.**

La cohérence du résultat confirme que les extrémités des spectres d'élargissement peuvent être associées à des solitons (grandes longueurs d'onde) et des ondes dispersives (petites longueurs d'onde) qui sont en interaction de « piégeage ».

En parallèle, nous effectuons des simulations numériques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger non-linéaire généralisée [11]. Le modèle tient compte de la courbe de dispersion chromatique (Paragraphe 3.3, Chapitre III), des pertes optiques mesurées et du modèle analytique de gain Raman correspondant au verre TZN [14, 19]. Les résultats (Figure IV.22 b) obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales et confirment la limitation du spectre vers l'infrarouge par l'absorption due aux groupements hydroxyles.

### 4.3. Pompage de la FOM « TZN-50 » à 1745-2200 nm

Le même dispositif a été utilisé pour la génération de SC dans la FOM « TZN-50 » élaborée à partir d'un verre de composition  $80\text{TeO}_2-5\text{ZnO}-5\text{ZnF}_2-10\text{Na}_2\text{O}$ . Ce matériau, partiellement transparent jusqu'à  $4\ \mu\text{m}$ , a un niveau de pertes à  $3,3\ \mu\text{m}$  de  $13\ \text{dB/m}$ , ce qui correspond à une concentration en groupements OH de  $1,3\ \text{ppm}$  (voir Chapitre II). La Figure IV.24 présente le profil de la fibre utilisée.

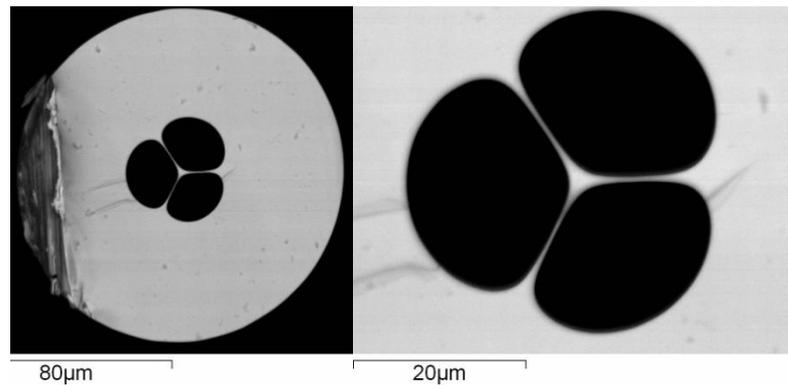


Figure IV.24 : Photos MEB de la FOM « TZN-50 » à cœur suspendu utilisée pour la génération de SC en régime femtoseconde. Diamètre de cœur  $2,7\ \mu\text{m}$ .

L'étude de la génération de SC dans cette fibre a été effectuée suivant la procédure détaillée dans le paragraphe précédent. Les spectres (Figure IV.25) sont enregistrés en fonction de la puissance en sortie de fibre.

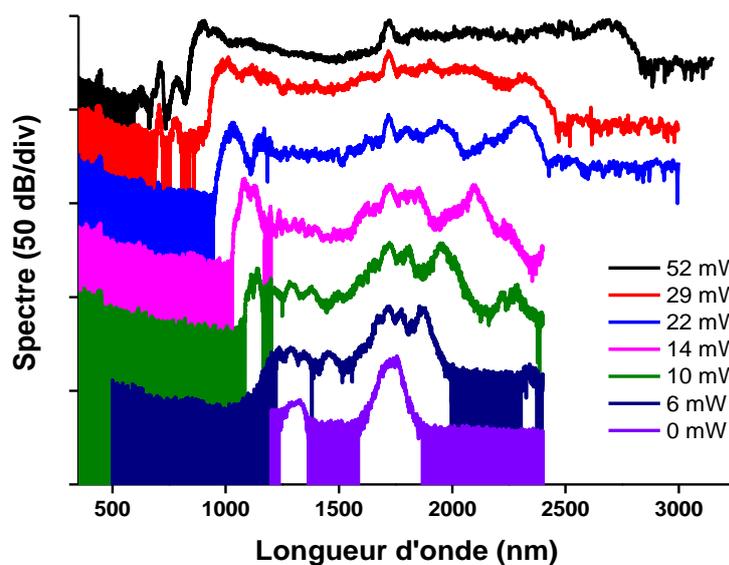
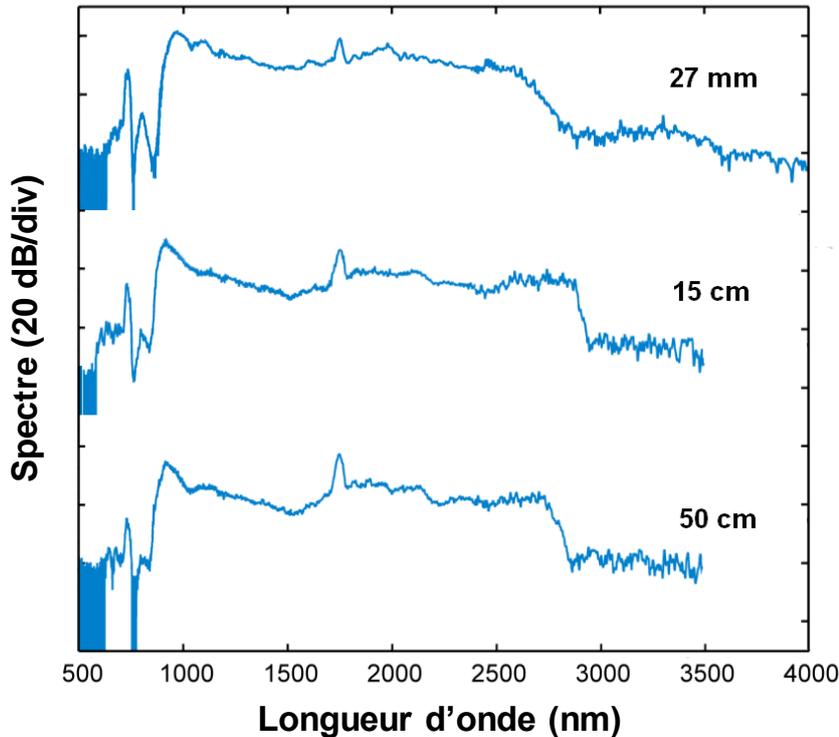


Figure IV.25 : Génération de SC dans la FOM « TZN-50 » (longueur  $50\ \text{cm}$ ) en fonction de la puissance mesurée en sortie (pompage à  $1725\ \text{nm}$ ).

On obtient un spectre s'étalant de 850 nm à 2850 nm, début de l'absorption due aux ions hydroxyles, bien que le verre constituant la fibre n'en contienne que quelques ppm. Pour limiter les effets de cette absorption, nous avons ensuite raccourci la fibre et obtenu les spectres présentés Figure IV.26.



*Figure IV.26: Génération de SC dans la FOM « TZN-50 » (pompage à 1745 nm) en fonction de la longueur de la fibre.*

Pour une longueur de 27 mm, on obtient un faible signal au-delà de 3000 nm. Nous avons alors pompé une fibre plus longue avec des longueurs d'onde plus décalée vers l'infrarouge en espérant générer plus d'énergie du côté de grandes longueurs d'onde (Figure IV.27).

Le pompage à 2000 nm et surtout à 2200 nm donne un élargissement spectral s'étalant jusqu'à 4500 nm, zone spectrale où l'absorption multiphonon devient importante. Dans la mesure où cette fibre possède une ZDW située autour de 1500 nm (diamètre de cœur 2,7  $\mu\text{m}$ ), la fabrication d'une fibre avec des paramètres géométriques adaptés au pompage à cette longueur d'onde apparaît nécessaire en vue d'améliorer ces résultats.

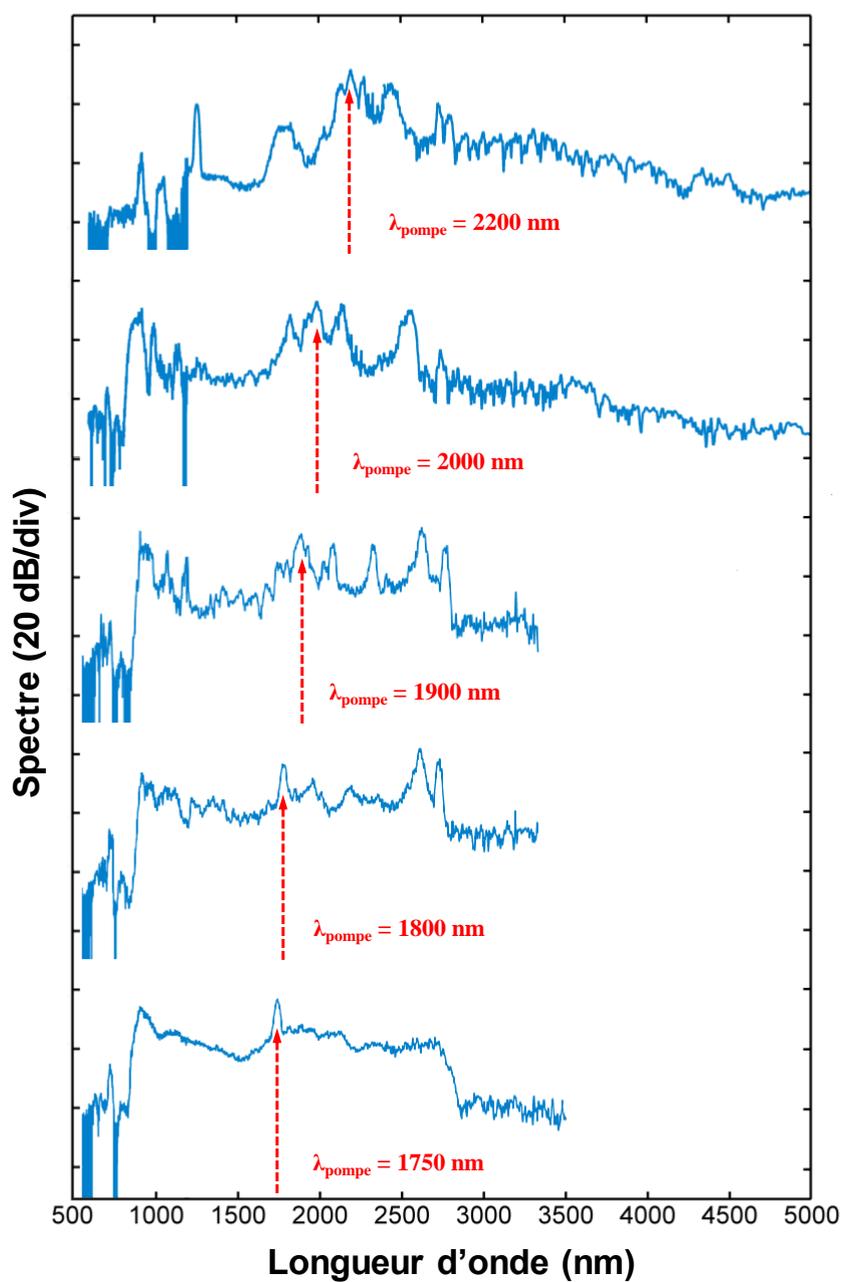
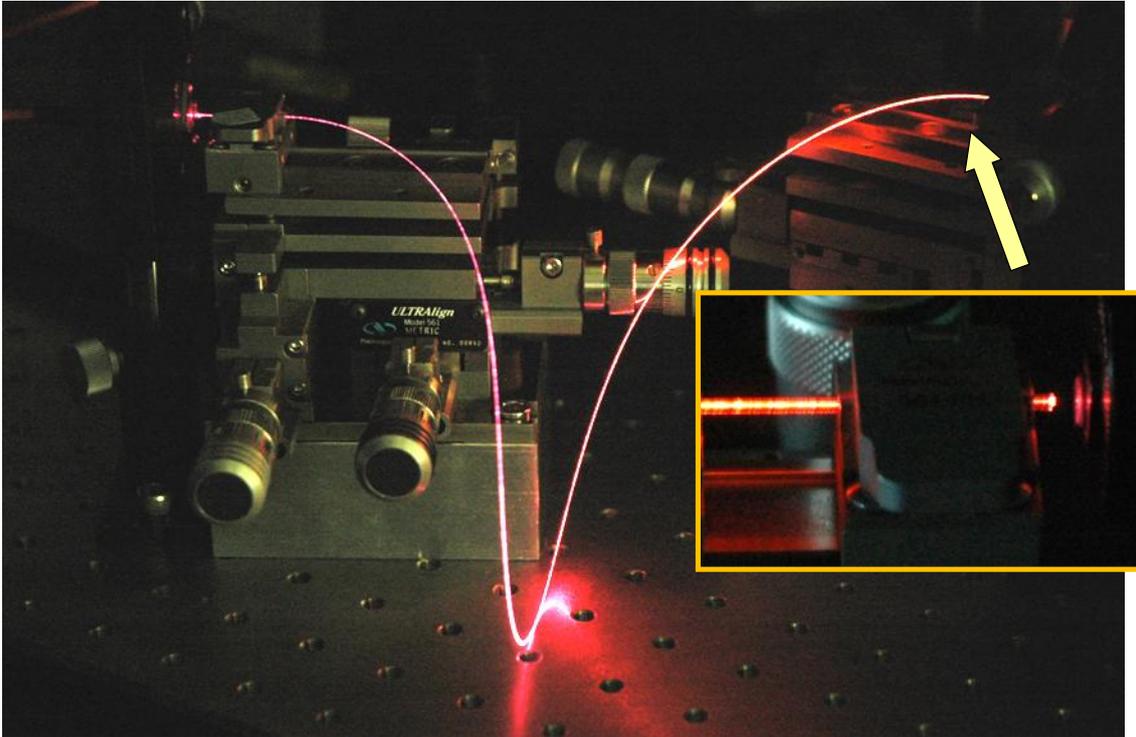


Figure IV.27: Génération de SC dans la FOM « TZN-50 » (longueur 50 cm) en fonction de la longueur d'onde de pompe.

#### **4.4. Génération de lumière visible**

Lors des mesures de génération de SC dans les FOMs à cœur suspendu de tellurite, nous avons à différentes reprises observé de la génération de lumière visible (Figure IV.28).



*Figure IV.28 : Génération de lumière visible dans la FOM « TZN-50 » (longueur 50 cm) lors des mesures de SC (pompage à 1745 nm).*

On attribue ce phénomène à la génération de troisième harmonique (Third Harmonic Generation, THG). Les interactions non linéaires dans ce type de matériau à fort  $\chi^{(3)}$  peuvent conduire à la génération de photons dont l'énergie est triple de celle des photons de pompe (ou dont la longueur d'onde est le tiers de celle des photons de pompe), comme cela a déjà été observé [20, 21]. Pour s'assurer que cet effet se produit dans nos FOMs, on fait varier la longueur d'onde de pompe. On constate la génération de longueurs d'onde correspondant bien à un tiers de la longueur d'onde de pompe (Figure IV.29).

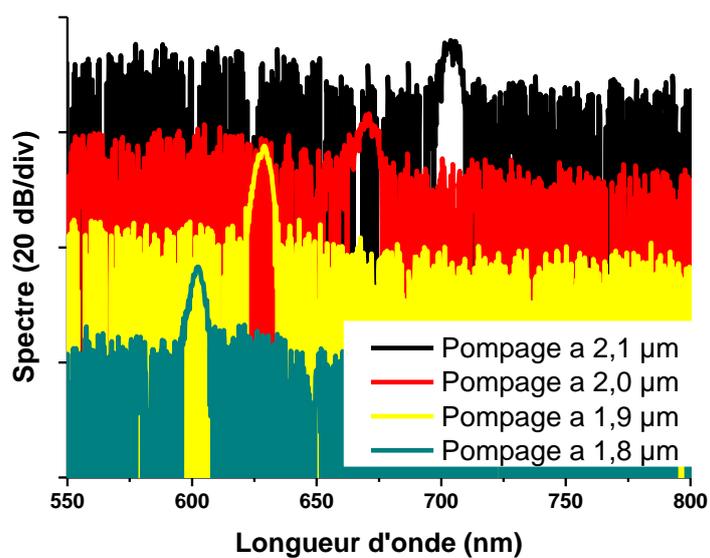


Figure IV.29 : Génération de troisième harmonique dans la FOM « TZN-ox » (longueur 20 cm) en fonction de la longueur d'onde de pompe.

## **Conclusions**

Nous avons étudié la génération de supercontinuum dans les FOMs à cœur suspendu en verres de tellurite en utilisant des sources laser pulsées pico et femtosecondes. En parallèle aux mesures expérimentales, nous avons effectué des modélisations numériques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger non-linéaire généralisée. Le modèle utilisé tient compte de la courbe de dispersion chromatique, des pertes optiques mesurées et du modèle analytique du spectre de gain Raman correspondant au verre TZN. Cela nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de développement du SC et interpréter les effets optiques non linéaires mis en jeu. Ainsi, nous avons obtenu un élargissement spectral s'étalant de 850 à 2850 nm, longueur d'onde à laquelle l'absorption des groupements hydroxyyles présents dans le verre constituant les fibres mène à l'extinction du SC. La déshydratation du matériau a permis de montrer que le spectre généré par pompage à 2000-2200 nm peut atteindre 4000-4500 nm, gamme de longueurs d'onde à partir de laquelle l'absorption multiphonon provoque une forte augmentation des pertes optiques.

## Bibliographie

- [1] A. Mori, H. Masuda, K. Shikano, et M. Shimizu, “Ultra-wide-band tellurite-based fiber Raman amplifier”, *J. Lightwave Technol.*, 21(5) 1300-1306 (2003).
- [2] A. Lin, A. Zhang, E. J. Bushong, et J. Toulouse, “Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications”, *Opt. Express*, 17(19), 16716–16721 (2009).
- [3] 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, et D. J. Richardson, “Single-mode tellurite glass holey fiber with extremely large mode area for infrared nonlinear applications”, *Opt. Express*, 16, 13651-13656 (2008).
- [4] M. Liao, G. Qin, X. Yan, C. Chaudhari, T. Suzuki, et Y. Ohishi, “Tellurite suspended nanowire surrounded with large holes for singlemode SC and THG generations”, *Proc. of SPIE*, 8073, 80732I-1 (2011).
- [5] X. Yan, G. Qin, M. Liao, T. Suzuki, A. Mori, et Y. Ohishi, “Soliton source generation in a few-mode tellurite microstructure fiber”, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 171107 (2009).
- [6] G. Qin, X. Yan, C. Kito, M. Liao, T. Suzuki, A. Mori, et Y. Ohishi, “Zero-dispersion-wavelength-decreasing tellurite microstructured fiber for wide and flattened supercontinuum generation”, *Opt. Lett.*, 35(2), 136–138 (2010).
- [7] M. Liao, C. Chaudhari, G. Qin, X. Yan, T. Suzuki, et Y. Ohishi, “Tellurite microstructure fibers with small hexagonal core for supercontinuum generation”, *Opt. Express*, 17(14), 12174–12182 (2009).
- [8] M. Liao, X. Yan, G. Qin, C. Chaudhari, T. Suzuki, et Y. Ohishi, “A highly non-linear tellurite microstructure fiber with multi-ring holes for supercontinuum generation”, *Opt. Express*, 17(18), 15481–15490 (2009).
- [9] P. Domachuk, N. A. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. M. B. Cordeiro, J. C. Knight, et F. G. Omenetto, “Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs”, *Opt. Express*, 16(10), 7161–7168 (2008).
- [10] G.P. Agrawal, “Nonlinear Fiber Optics”, 4th ed., Optics and Photonics (2007).
- [11] J. M. Dudley, G. Genty, et S. Coen, “Supercontinuum Generation in Photonic Crystal Fiber”, *Rev. Mod. Phys.*, 78 (3) 1135-1184 (2006).
- [12] A. Kudlinski, et A. Mussot, “Sources supercontinuum à fibre optique – La révolution du laser blanc”, *Techniques de l'ingénieur*, In122, (2011).
- [13] I. Savelii, J.C. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J.M. Dudley, J. Troles, L. Brilland, G. Renversez, et F. Smektala, “Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation”, *Opt. Mater.*, 33 (2011) 1661-1666.
- [14] M.D. O'Donnell, K. Richardson, R. Stolen, C. Rivero, T. Cardinal, M. Couzi, D. Furniss, et A.B. Seddon, “Raman gain of selected tellurite glasses for IR fibre lasers calculated from spontaneous scattering spectra,” *Opt. Mater.*, 30, 946-951 (2008).
- [15] W. Renard, G. Canat, et P. Bourdon, “26 ns picosecond solitons from thulium-doped single-mode master oscillator power fiber amplifier”, *Opt. Lett.*, 37, 377–379 (2012).

- [16] Thèse. M. Duhant. Université de Bourgogne, (2012).
- [17] J. M. Stone, et J. C. Knight, “Visibly "white" light generation in uniform photonic crystal fiber using a microchip laser”, *Opt. Express*, 16(4), 2670–2675 (2008).
- [18] J. M. Stone et J. C. Knight, “From zero dispersion to group index matching: How tapering fibers offers the best of both worlds for visible supercontinuum generation”, *Opt. Fib. Technol.*, 18(5), 315-321 (2012).
- [19] X. Yan, G. Qin, M. Liao, T. Suzuki, et Y. Ohishi, “Transient Raman response and soliton self-frequency shift in tellurite microstructured fiber”, *J. Appl. Phys.* 108, 123110 (2010).
- [20] G. Qin, M. Liao, C. Chaudhari, X. Yan, C. Kito, T. Suzuki, et Y. Ohishi, “Second and third harmonics and flattened supercontinuum generation in tellurite microstructured fibers”, *Opt. Lett.*, 35, 58-60 (2010).
- [21] A. Lin, A. Ryasnyanskiy, and J. Toulouse, “Tunable third-harmonic generation in a solid-core tellurite glass fiber”, *Opt. Lett.*, 36, 3437-3439 (2011).

# Conclusions



# Conclusions

Dans ce travail nous avons étudié la synthèse et les propriétés thermiques et optiques de verres  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-R}_2\text{O}$  et  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_2\text{O}$  (où  $R = \text{Li, Na et K}$ ) pour sélectionner les compositions les plus stables pour la fabrication de fibres optiques microstructurées (FOMs) à cœur suspendu à pertes faibles et les plus transparentes possible dans l'infrarouge pour la génération de supercontinuum (SC). Notre choix s'est porté sur la composition du verre de tellurite  $80\text{TeO}_2\text{-10ZnO-10Na}_2\text{O}$  (TZN - % molaire). Les paramètres de synthèse ont été optimisés pour pouvoir fabriquer une masse de verre importante ( $\approx 60\text{g}$ ), compatible avec la fabrication de préformes. Des étapes de purifications supplémentaires ont été également développées afin de réduire au maximum la concentration des groupements hydroxyles gênant la transmission infrarouge. Utilisant des précurseurs commerciaux de qualité 5N, il a été possible d'atteindre des niveaux de pertes en fond continu de  $0,1 \text{ dB/m}$ . La réalisation des synthèses sous atmosphère sèche et oxydante nous a permis de réduire la concentration des groupements hydroxyles d'un facteur 30 par rapport la fabrication du verre sous air. Cependant, la mesure des pertes spectrales des fibres correspondantes a indiqué que la concentration des groupements hydroxyles résiduels, de l'ordre de  $14 \text{ ppm}$ , limitait toujours la transmission de la fibre au-delà de  $2,8 \mu\text{m}$ . C'est pourquoi des agents déshydratants ( $\text{ZnF}_2$  et  $\text{TeCl}_4$ ) ont été utilisés lors de la synthèse pour réduire encore le taux des groupements hydroxyles parasites. Comme les résultats l'ont montré, le fluorure de zinc est plus efficace et permet de réduire la concentration des groupements hydroxyles d'un facteur 28 supplémentaire par rapport à la synthèse du verre sous atmosphère sèche et oxydante, soit finalement de près d'un facteur 1000 par rapport la fabrication du verre sous air. Par contre, l'utilisation des fluorures provoque l'affaiblissement de la stabilité du verre rendant le procédé du fibrage plus délicat. Néanmoins, la composition du verre  $80\text{TeO}_2\text{-5ZnO-5ZnF}_2\text{-10Na}_2\text{O}$  (TZN-50) ne contenant plus que quelques ppm de groupements hydroxyles nous a permis de fabriquer des FOMs transparentes jusqu'à  $4 \mu\text{m}$  et d'atteindre le début de l'absorption multiphonon. Les préformes nécessaires à l'étirage des FOMs à cœur suspendu ont été réalisées par une technique de perçage mécanique, plus simple à mettre en œuvre que les techniques habituelles d'empilement de capillaires ou de perçage ultrasonique. Nous avons montré que cette technique n'induit pas de pertes supplémentaires par rapport à celles du verre de base. La mesure de la

## **Conclusions**

---

dispersion des FOMs a été également réalisée ainsi que les modélisations numériques. Un bon accord entre ces résultats a été observé, démontrant la possibilité de gérer la dispersion chromatique de ces fibres, paramètre important pour la génération efficace d'un supercontinuum. Ainsi nous avons finalement fabriqué des FOMs à cœur suspendu présentant un diamètre du cœur variant entre 2,7  $\mu\text{m}$  et 3,5  $\mu\text{m}$  correspondant à des longueurs d'onde de zéro dispersion (ZDWs) variant de 1500 nm à 1660 nm.

Pour la génération de supercontinuum dans nos FOMs à cœur suspendu en verres de tellurite nous avons utilisé des sources laser pulsées pico- et femtosecondes émettant à 1620 nm et 1700-2200 nm. En parallèle aux mesures expérimentales, nous avons effectué des modélisations numériques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger non-linéaire généralisée. Le modèle utilisé tient compte de la courbe de dispersion chromatique, des pertes optiques mesurées et du modèle analytique du spectre de gain Raman correspondant au verre TZN. Cela nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de développement du SC et d'interpréter les effets optiques non linéaires mis en jeu. Ainsi, nous avons obtenu un élargissement spectral s'étalant de 850 à 2850 nm, longueur d'onde à laquelle l'absorption des groupements hydroxyles présents dans le verre constituant les fibres mène à l'extinction du SC. Cependant, la déshydratation du matériau a permis de montrer que le spectre généré par pompage à 2000-2200 nm peut atteindre 4000-4500 nm, gamme de longueurs d'onde à partir de laquelle l'absorption multiphonon devient perceptible.

Finalement ces travaux apportent une contribution au développement de nouvelles sources laser fibrées infrarouges large bande.