



HAL
open science

Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques

Arnaud Lemière Lemière

► To cite this version:

Arnaud Lemière Lemière. Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCK060 . tel-02481044

HAL Id: tel-02481044

<https://theses.hal.science/tel-02481044>

Submitted on 17 Feb 2020

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.

UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



UNION EUROPEENNE

**REGION
BOURGOGNE
FRANCHE
COMTE**

avec le Fonds européen de développement régional (FEDER)

THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE AU LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

UMR 6303 CNRS – UBFC – Dijon – FRANCE

Ecole doctorale n°553

CARNOT PASTEUR

Doctorat de Physique-Chimie

Par

Arnaud LEMIERE

Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 04 décembre 2019

Composition du Jury :

DUCLERE Jean-René

Professeur, Université de Limoges

Rapporteur

FARGIN Evelyne

Professeur, Université de Bordeaux

Rapporteur

ADAM Jean-Luc

Directeur de recherche, Université de Rennes 1

Président

COILLET Aurélien

Maitre de conférences, Université de Bourgogne – Franche-Comté

Examinateur

PIARRISTEGUY Andréa

Maitre de conférences, Institut Charles Gerhardt Montpellier

Examinatrice

SMEKTALA Frédéric

Professeur, Université de Bourgogne – Franche-Comté

Directeur de thèse

Titre : Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques

Mots clés : fibre optique, chalcogénures, tellurites, supercontinuum, capteur, infrarouge

Ce mémoire rapporte les progrès réalisés durant mon doctorat concernant la génération de supercontinuum et son application suivant deux types de matériaux : les verres de chalcogénures et les verres de tellurite. Concernant l'axe chalcogénure, deux nouvelles compositions exemptes d'arsenic sont développées : $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$. Les propriétés thermiques et optiques de ces deux compositions de verres sont étudiées et deux types de fibres sont fabriqués : des fibres optiques double indices et des fibres optiques à cœur suspendu. La génération de supercontinuum dans ces deux types de fibres pompées par un amplificateur paramétrique optique rapporte des résultats compétitifs avec l'état de l'art actuel de la génération de supercontinuum dans les fibres chalcogénures, et permettent de générer des spectres continus entre 2 et 14 μm . Concernant l'axe tellurite, les

supercontinuum générés confirment les résultats précédents obtenus avec ce type de fibre optique. Différents types de pompage sont alors étudiés en lien avec la cohérence du supercontinuum et en fonction du régime de dispersion de la fibre, notamment lorsque le pompage est de faible puissance. L'impact du type de source laser à l'origine du supercontinuum est également étudié. Les supercontinuum jusqu'alors générés par un pompage de type oscillateur paramétrique optique peuvent désormais être obtenus par pompage avec de nouvelles sources laser compactes femtoseconde récemment développées vers 2 μm et disponibles commercialement. Les supercontinuum obtenus sont utilisés dans diverses expériences de spectroscopie d'absorption supercontinuum, notamment entre 2 et 4 μm pour la détection du méthane.

Title : Mid-infrared supercontinuum in chalcogenide and tellurite fibers for optical sensor

Keywords : optical fiber, chalcogenide, tellurite, supercontinuum, sensor, infrared

This thesis reports on the progress made during my PhD concerning supercontinuum generation and its application in two types of materials: chalcogenide and tellurite glasses. Concerning the chalcogenide axis, two new arsenic-free compositions are developed: $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ and $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$. Thermal and optical properties of these two glasses are studied and two types of fibers are manufactured: a step-index fiber and a suspended core fiber. The generation of supercontinuum in these two fibres, pumped by an optical parametric amplifier, gives competitive results compared to the current state of the art of supercontinuum generation in chalcogenide fibres. Supercontinuum widening between 2 and 14 μm are obtained. Concerning the tellurite axis, the generated

supercontinuum confirm the previous results obtained with this type of fiber. The impact of pumping types is then studied with respect to the coherence of the supercontinuum in different fibre dispersion regimes when the pumping is of low power. Supercontinuum generation is also made with a new compact femtosecond laser source. Indeed, supercontinuum previously generated by an optical parametric oscillator can now be obtained by pumping the fiber with new compact femtosecond laser sources recently developed around 2 μm and commercially available. The supercontinuum obtained during my PhD thesis are used in various supercontinuum absorption spectroscopy experiments, in particular between 2 and 4 μm for methane detection.

Remerciements

Une thèse de doctorat peut être perçue de différentes manières : une chance, une aventure, un défi... Ce qui est sûr, c'est qu'une thèse ne peut s'accomplir seul et c'est entouré de nombreuses personnes, que j'ai pu aboutir aux résultats présentés dans ce document, et par la même occasion poser ma modeste pierre à l'édifice qu'est le champ des connaissances et du savoir-faire humain.

Tout d'abord, je tiens à remercier fortement le Pr. Frédéric SMEKTALA, qui a cru en moi lorsque j'ai demandé à réaliser une thèse au sein de son équipe. Il a accepté de manière enthousiaste à être mon directeur de thèse et m'a ainsi permis d'intégrer le monde de la recherche scientifique à l'heure où un étudiant peut voir des portes se fermer concernant sa poursuite d'études.

Je souhaite aussi remercier les rapporteurs de ma thèse, les professeurs Evelyne FARGIN et Jean-René DUCLERE, ainsi que les autres membres du jury, le directeur de recherches Jean-Luc ADAM et les maîtres de conférences Aurélien COILLET et Andréa PIARRISTEGUY, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et m'avoir permis de conclure cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à la région Bourgogne - Franche-Comté qui a cru en moi et dans le projet de thèse lors du concours du dispositif Jeune Chercheur Entrepreneur.

Je tiens aussi à remercier les membres de l'équipe de recherche dans laquelle j'ai évolué sans qui je n'aurais rien pu faire. Merci à Frédéric DESEVEDAVY, Jean-Charles JULES, Grégory GADRET, Pierre MATHEY pour leur soutien, leurs explications et leur formation dispensée au cours de ces 3 années de thèse. Ils m'ont formé au métier de chercheur et leur enseignement me servira tout au long de ma vie de chercheur. Merci aussi à eux ainsi que, encore une fois, à Frédéric SMEKTALA, pour ces moments de discussion, d'échanges et de convivialité passés au café ou bien au barbecue de fin d'année. L'esprit d'équipe qui règne dans ce groupe est propice au travail mais aussi à l'épanouissement humain, ce qui est à mon sens une qualité bien rare. L'alliance de l'excellence des connaissances et du savoir-faire provenant des membres de cette équipe avec la simplicité, la modestie et le bien-vivre ensemble ambiant fait de cette équipe une équipe hors du commun que je regretterai lors de mon départ. Je souhaite aussi remercier le docteur Bertrand KIBLER qui m'a notamment accompagné lors de ma première mission au Japon, m'a accompagné dans mes premières générations de supercontinuum et m'a permis d'appréhender la partie immergée de l'iceberg qu'est la génération de supercontinuum. Les missions au Japon et à Limoges passées à ses côtés ont été très agréables et ont galvanisé mon envie de "génial-continuer" durant ma thèse.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont accompagné durant ma thèse, qu'ils soient permanents, doctorants ou post-doctorants. Je pense à Christophe AQUILINA, Pierre BEJOT, Franck BILLARD, Bruno LAVOREL, Marie-Laure LEONARD, Anthony MALDONADO, Jérémie GIRARDOT, Clément STRUTYNSKI et probablement de nombreux autres que j'ai pu croiser au détour d'un couloir.

Enfin, je souhaite remercier ma famille qui m'a soutenu en toutes circonstances et m'a aidé lorsque j'en avais besoin ainsi que mes amis. Et parce que le sport bien fait est le soin du corps et de l'esprit, je tiens aussi à remercier cette autre famille qu'est @CrossfitDijon sans qui j'aurais déjà perdu pied de nombreuses fois. Le sport me canalise, m'aide à relâcher la pression accumulée et par-dessus tout me construit aussi bien mentalement que physiquement. Finalement, c'est peut-être à ça que s'apparente une thèse : une épreuve. On connaît la ligne d'arrivée, sans connaître le parcours. Le seul moyen de gagner, c'est de gagner contre soi-même, contre ses doutes et ses peurs quand de nouveaux obstacles apparaissent. Persévérer pour se rapprocher de l'objectif. Finaliser une thèse, c'est grandir sur bien des aspects, merci à toutes ces personnes que j'ai citées pour m'avoir fait grandir et m'avoir construit.

Chapitre 1 : Généralités

1. DEFINITIONS.....	8
2. TRANSMISSION DU VERRE.....	9
2.1. Absorptions intrinsèques.....	9
2.1.1. Band-Gap.....	10
2.1.2. Absorption Multiphonon.....	10
2.2. Absorptions extrinsèques.....	11
2.3. Diffusion élastique.....	12
3. NOTIONS DE POLARISATION DE LA MATIERE.....	13
3.1. Indice de réfraction n	13
3.2. Dispersion chromatique de la matière.....	14
3.3. Réflexion et réfraction.....	15
4. LES FIBRES OPTIQUES.....	16
4.1. Rappel historique.....	16
4.2. Fibres à saut d'indice.....	17
4.3. Modes de propagation de la lumière.....	19
4.4. Dispersion intermodale.....	19
4.5. Dispersion chromatique totale de la fibre.....	20
4.6. Fibres microstructurées, cas des fibres à cœur suspendu.....	21
4.7. Atténuation totale d'une fibre optique.....	24
5. NON LINEARITE DES FIBRES.....	25
5.1. Effet Kerr optique et Soliton temporel.....	26
5.2. Diffusion Raman.....	27
5.3. Génération de supercontinuum.....	28
6. CONCLUSIONS.....	31

Chapitre 2 : Verres pour le moyen infrarouge

1. INTRODUCTION	36
2. CHOIX DES VERRS POUR APPLICATIONS DANS L'IR	37
2.1. Transmission	37
2.2. Indice linéaire, non linéaire et dispersion	39
3. VERRS D'OXYDE DE TELLURE ET CHALCOGENURES	41
3.1. Paramètres thermiques.....	41
3.2. Condition de vitrification, et composition des systèmes vitrifiables	42
3.2.1. Verres de tellurite.....	42
3.2.2. Verres de chalcogénures.....	45
3.3. Absorptions dans le moyen infrarouge.....	46
3.4. Purification des verres	49
3.4.1. Verres de tellurite.....	49
3.4.2. Verres de chalcogénures.....	52
4. GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS CES VERRS	55
5. CONCLUSIONS	61

Chapitre 3 : Fibres en verre de tellurites pour génération de supercontinuum et expérience de SAS

1. INTRODUCTION	76
2. DES PRECURSEURS A LA FIBRE OPTIQUE	76
2.1. Choix du creuset et de l'atmosphère de synthèse.....	76
2.2. Synthèse en boîte à gants.....	79
2.3. Procédé Build-in-Casting et Rod-in-Tube.....	82
2.4. Etirage des fibres optiques.....	83
2.5. Techniques de caractérisation	86
2.5.1. DSC.....	86
2.5.2. Dilatométrie	86
2.5.3. Transmission	87
2.5.4. Atténuation de la fibre.....	88
2.5.5. Mesure d'indice.....	88
3. SYNTHÈSE ET PURIFICATION DU VERRE DE GAINÉ TNAGZ	89
3.1. Contexte et état de l'art	89
3.2. Protocole de synthèse.....	90
3.3. Purification du verre TNaGZ	92
3.3.1. Influence de la proportion en ZnF_2	92
3.3.2. Influence du temps de synthèse.....	93
3.3.3. Elaboration d'une fibre double indice TZNF/TNaGZF	94
3.4. Elaboration de fibres optiques TZNF/TNaGZ.....	95
4. GÉNÉRATION DE SUPERCONTINUUM ET APPLICATION.....	97
4.1. Introduction.....	97
4.2. 1 ^{re} publication : Supercontinuum cohérent dans le mIR.....	97
4.2.1. Matériau et caractérisations	97
4.2.2. Résultats numériques.....	98
4.2.3. Résultats expérimentaux.....	104
4.3. 2 ^{ème} publication (en cours d'écriture) : Détection de gaz à effet de serre à partir d'un supercontinuum généré dans une fibre optique double indice.....	106
4.3.1. Matériau et caractérisations	106
4.3.2. Dispositif expérimental	107
4.3.3. Focus sur la cellule multipassage	109
4.4. 3 ^{ème} publication (en cours d'écriture) : Génération de supercontinuum avec une source laser femtoseconde compacte commerciale	118
4.5. 4 ^{ème} publication : Développement d'un laser Brillouin à 2 μm	120
4.5.1. Mécanisme général.....	120
4.5.2. Dispositif expérimental	121
4.5.3. Résultats expérimentaux.....	122
5. CONCLUSIONS	124

Chapitre 4 : Fibres en verre de chalcogénures et génération de supercontinuum au-delà de 5 μm

1. INTRODUCTION	132
2. LE SYSTEME GE-SE-TE.....	132
2.1. Choix de la composition.....	132
2.2. Préparation préliminaire.....	133
2.3. Procédés de purification.....	134
2.3.1. 1 ^{re} méthode : la purification « légère ».....	134
2.3.2. 2 ^{ème} méthode : la purification "lourde".....	136
2.4. Comparaison des absorptions.....	137
3. ELABORATION DES FIBRES OPTIQUES CHALCOGENURES.....	139
3.1. Fibre à double indice	139
3.2. Fibre à cœur suspendu.....	141
4. CARACTERISATION OPTIQUE	142
4.1. Transmission des verres.....	142
4.2. Indice et dispersion des matériaux.....	143
4.3. Atténuation des fibres.....	146
5. EXPERIENCES DE GENERATION DE SUPERCONTINUUM	147
5.1. Montage expérimental.....	147
5.2. Résultats.....	148
5.2.1. Calibration de l'expérience.....	148
5.2.2. Fibre mono et double indice.....	151
5.2.3. Fibre à cœur suspendu.....	154
5.3. Amélioration du supercontinuum dans les fibres à cœur suspendu.....	155
5.4. Bilan des expériences	156
6. CONCLUSIONS.....	156

Introduction générale

La démonstration du guidage de la lumière dans une fibre optique microstructurée par Knight *et al.* [1] en 1996 a suscité beaucoup d'intérêt vis à vis des effets non linéaires induits dans les fibres et notamment sur la génération de supercontinuum (SCG). En 2000, Wadsworth [2] et Ranka *et al.* [3] réalisent la première SCG dans une fibre à cœur suspendu (FCS) air/silice. Par la suite, les SCG dans les fibres silice ont très vite atteint la limite de transmission infrarouge des fibres silice, vers 2,4 μm . Ainsi, au-delà de 2,4 μm il s'avère nécessaire de développer de nouvelles fibres à base de matériaux non linéaires offrant une limite de transmission infrarouge (IR) plus lointaine. Le proche IR (NIR) ainsi que le moyen IR (MIR) sont des domaines de grand intérêt pour l'utilisation de la lumière dans l'atmosphère. En effet, il existe deux bandes de transparence atmosphérique, les gammes spectrales 3-5 μm et 8-14 μm , qui correspondent au domaine de résonance des liaisons chimiques de nombreuses molécules en particulier les gaz polluants tels que CH_4 , NO_x , CO_2 ... La SCG dans ces gammes spectrales est donc idéale pour la spectroscopie d'absorption des polluants atmosphériques, ou encore l'imagerie thermique par caméra infrarouge ou pour le développement de systèmes LIDAR (Light Detection and Ranging). Dans ce contexte, de nombreuses études visant à développer les matériaux nécessaires à ces applications ont été menées à partir des années 2000 [4, 5, 6, 7, 8]. Les principaux matériaux alors développés sont les fluorures, les chalcogénures et les verres d'oxydes lourds, en particulier les tellurites (TeO_2). Les tellurites et chalcogénures ont été étudiés dans le cadre de cette thèse.

Les verres de tellurite possèdent un indice non linéaire environ 20 fois supérieur à celui du verre de silice [4, 9, 10] ou des verres de fluorures [9, 4] et une longueur d'onde de dispersion nulle (ZDW) proche des longueurs d'onde d'émission des sources laser pulsées (picosecondes ou femtosecondes) disponibles commercialement, contrairement aux verres de chalcogénures ($\text{ZDW}_{\text{tellurite}} = 2,3 \mu\text{m}$ et $\text{ZDW}_{\text{chalco}} = 4,6 \mu\text{m}$) [4]. On peut donc, dans le cadre de la SCG, envisager de pomper les fibres tellurites avec des systèmes compacts. Les verres de tellurite transmettent la lumière depuis le visible (0,35 μm) jusqu'à 6 μm pour un matériau massif [11] et jusqu'à 5 μm pour une fibre optique [12]. L'optimisation des paramètres optogéométriques de la fibre (profil d'indice, taille du cœur) permet de gérer efficacement la dispersion chromatique. Ainsi, le ZDW a pu être abaissé à 1,5 μm dans une fibre à cœur suspendu (FCS) et même jusqu'à 1,17 μm si une réduction de diamètre est opérée par un procédé d'effilage supplémentaire [13]. Les fibres en verre de tellurite développées au laboratoire ICB ont conduit à un supercontinuum (SC) couvrant la gamme spectrale 1,3-5,3 μm [12] au sein d'une fibre double indice pompée par un oscillateur paramétrique optique (OPO) délivrant des impulsions femtosecondes de 6 kW crête. Cet appareillage est complexe et se différencie d'un système de pompage dit compact pour lequel les SCG n'ont pas dépassé 3 μm [14] à l'exception des travaux de Rhonehouse *et al.* [15] qui ont obtenu un SC allant de 0,5 à 5 μm sans pour autant donner de détails sur le dispositif expérimental ni sur la composition du verre. La principale raison de cette limite de SCG à 3 μm provient du fait de l'absorption de l'eau entre 3 et 4 μm présente dans les verres de TeO_2 . Cependant, C. Strutynski [16] a réalisé durant sa thèse une fibre tellurite double indice contenant moins de 0,1 ppm massique de groupements hydroxyles (OH) [17]. Cette fibre, pompée par un OPO, a permis de générer un SC jusqu'à 5,3 μm [12]. Je vais donc, dans le cadre de ma thèse, m'appuyer sur ces résultats pour réaliser de la spectroscopie d'absorption à partir d'un SC (Supercontinuum Absorption Spectroscopy : SAS). Cette expérience a déjà été réalisée jusqu'à 2,5 μm à l'aide d'une FCS : du méthane a été détecté [13]. Mon objectif est de travailler dans un domaine spectral décalé dans le MIR, et de mettre en œuvre la SAS à des longueurs d'onde plus élevées, notamment dans la fenêtre atmosphérique 3-5 μm où les absorptions plus intenses offrent une meilleure sensibilité.

Les verres de chalcogénures quant à eux possèdent un indice non linéaire 100 à 1000 fois supérieur à celui de la silice [4] et transmettent jusqu'à plus de 25 μm dans le MIR [18]. Ils sont donc

à priori plus intéressants que les verres de tellurites pour la SCG en vue d'applications telle que la SAS. Néanmoins, ces verres présentent un indice linéaire élevé qui s'accompagne d'un décalage du ZDW matériau vers les hautes longueurs d'onde [4], ce qui représente une difficulté vis-à-vis de la SCG. En effet, comme nous le verrons dans ce manuscrit, il est nécessaire de pomper la fibre optique à une longueur d'onde proche du ZDW pour que la SCG soit efficace. Or, les sources lasers disponibles commercialement pouvant servir de pompe émettent jusqu'à 2,5 μm , ce qui les situe à la fois vers la limite aux basses longueurs d'onde de la transparence des verres de chalcogénures et loin de leur ZDW. L'utilisation d'un système de pompage plus complexe est alors nécessaire pour pomper ces fibres optiques en verre de chalcogénures à de plus hautes longueurs d'onde. Ceci étant souligné, un SC couvrant la gamme de 1,5 à 5,5 μm a été obtenu en 2011 dans une fibre sulfure grâce à un pompage femtoseconde à 2,5 μm , à priori en régime de dispersion normal (malgré l'absence de courbe de dispersion présentée), ce qui n'est pas idéal pour maximiser la largeur du SC [19]. A partir de 2013, la communauté scientifique a cherché à pomper les fibres de chalcogénures à des longueurs d'onde supérieures et a obtenu des résultats permettant d'étendre les spectres de SC jusqu'à 16 μm [20]. Il est important de préciser que la plupart des verres de chalcogénures couramment utilisés contiennent des éléments toxiques tels que l'arsenic. Or la réglementation européenne REACH (Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals) recommande de supprimer, à minima de limiter, le recours à ces éléments toxiques. C'est autour de cette problématique concernant les fibres de chalcogénures qu'une nouvelle composition exempte d'éléments fortement toxiques a été développée pendant ma thèse, avec comme objectif la génération de SC dans le MIR.

C'est donc dans le contexte précédemment décrit que se déroule ma thèse financée par le conseil régional de la région Bourgogne – Franche-Comté avec le Fonds européen de développement régional (FEDER), dans le cadre du dispositif Jeune Chercheur Entrepreneur (JCE). Ce dispositif implique durant la thèse le suivi d'un master 2 Management et Administration des Entreprises (MAE) dispensé à l'Institut d'Administration des Entreprises (IAE) de Dijon. Ma thèse s'est également organisée autour de plusieurs missions en France et à l'étranger afin de mener à bien les expériences de SCG et de détection de gaz. Deux missions d'un mois au Toyota Technological Institute à Nagoya (Japon) dans l'équipe du Pr. Y. Ohishi ont permis d'aboutir à une étude des caractéristiques des SCs générés dans les fibres tellurite, puis à la réalisation de SAS du méthane et du dioxyde de carbone au-delà de 3 μm . Une mission au sein de l'entreprise Novae à Limoges a permis d'obtenir une SCG efficace dans les fibres tellurites pompées par une source laser fibrée femtoseconde développée et commercialisée par cette entreprise, l'objectif étant la réalisation d'une source laser accordable dans le MIR entre 1 et 5 μm . Enfin, des expériences de SCG dans les fibres chalcogénures ont été réalisées en collaboration avec l'équipe PFL (Processus Femtoseconde et Laser intenses) de l'ICB à Dijon, qui dispose d'un OPA (Optical Parametric Amplifier) permettant notamment de pomper les fibres à des longueurs d'onde variées.

Dans le chapitre 1, nous rappelons quelques généralités concernant les matériaux vitreux, à savoir leur transparence et l'origine des absorptions. De plus, la propagation guidée de la lumière dans une fibre optique est abordée. Enfin, nous décrivons les effets non linéaires mis en jeu lors de la SCG dans une fibre optique.

Dans le chapitre 2, nous listons les différents verres utilisés dans le MIR, en particulier les verres d'oxyde de tellure et les verres de chalcogénures. Les propriétés optiques, les paramètres thermiques et les solutions de purification de ces verres sont présentés. Finalement, un état de l'art des SCs générés dans ces deux types de fibre est établi.

Le chapitre 3 est dédié aux verres de tellurites. La synthèse de ce type de verre est décrite ainsi que sa purification et son étirage sous forme de fibre optique. Les techniques de caractérisation des fibres optiques sont ensuite détaillées avant de présenter les résultats obtenus durant ma thèse. Une étude de la purification du matériau a été réalisée en vue d'améliorer la qualité des fibres optiques

tellurite. Les résultats qui ont mené à des publications scientifiques sont ensuite présentés : SCG cohérent dans le MIR, SAS au-delà de 3 μm , SCG tout fibré à l'aide d'une source commerciale femtoseconde compacte, développement d'un laser Brillouin avec nos fibres tellurite.

Le chapitre 4 a pour objet les verres de chalcogénures. Dans un premier temps, nous présentons les raisons qui nous ont conduit à étudier le système Ge-Se-Te ainsi que le processus de synthèse et de purification de ces verres. Après avoir décrit les procédés d'étirage des fibres double indice et des FCS nous présentons leurs propriétés optiques, et en particulier, les résultats d'atténuations issues de deux fibres mono-indice différentes : l'une issue d'un procédé de purification simple, la seconde issue d'un procédé plus avancé. Finalement, les premiers résultats de SCG dans ces fibres optiques ayant fait l'objet de deux publications scientifiques sont présentés à l'issue de deux campagnes d'expériences en coopération avec l'équipe PFL du laboratoire ICB.

Une conclusion générale reprend l'ensemble de ces travaux en proposant des perspectives de développement.

Bibliographie

- [1] J. Knight, T. Birks, P. S. J. Russell, and D. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding," *Optics letters*, vol. 21, no. 19, pp. 1547–1549, 1996.
- [2] W. J. Wadsworth, J. C. Knight, A. Ortigosa-Blanch, J. Arriaga, E. Silvestre, and P. S. J. Russell, "Soliton effects in photonic crystal fibres at 850 nm," *Electronics Letters*, vol. 36, no. 1, pp. 53–55, 2000.
- [3] J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stentz, "Visible continuum generation in air–silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm," *Optics letters*, vol. 25, no. 1, pp. 25–27, 2000.
- [4] J. H. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla *et al.*, "Mid-IR supercontinuum generation from non-silica microstructured optical fibers," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 13, no. 3, pp. 738–749, 2007.
- [5] C. R. Petersen, U. Møller, I. Kubat, B. Zhou, S. Dupont, J. Ramsay, T. Benson, S. Sujecki, N. Abdel-Moneim, Z. Tang *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 11, p. 830, 2014.
- [6] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, and T. M. Monro, "Nonsilica glasses for holey fibers," *Journal of lightwave technology*, vol. 23, no. 6, p. 2046, 2005.
- [7] S. Duval, J.-C. Gauthier, L.-R. Robichaud, P. Paradis, M. Olivier, V. Fortin, M. Bernier, M. Piché, and R. Vallée, "Watt-level fiber-based femtosecond laser source tunable from 2.8 to 3.6 μm ," *Optics letters*, vol. 41, no. 22, pp. 5294–5297, 2016.
- [8] J.-C. Gauthier, V. Fortin, J.-Y. Carrée, S. Poulain, M. Poulain, R. Vallée, and M. Bernier, "Mid-IR supercontinuum from 2.4 to 5.4 μm in a low-loss fluoroindate fiber," *Optics letters*, vol. 41, no. 8, pp. 1756–1759, 2016.
- [9] J. H. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, V. Finazzi, J. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla, X. Feng *et al.*, "Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 μm –5 μm ," in *Fiber Lasers III: Technology, Systems, and Applications*, vol. 6102. International Society for Optics and Photonics, 2006, p. 61020A.
- [10] A. Lin, A. Zhang, E. J. Bushong, and J. Toulouse, "Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications," *Optics express*, vol. 17, no. 19, pp. 16716–16721, 2009.
- [11] I. Savellii, "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," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2012.
- [12] S. Kedenburg, C. Strutynski, B. Kibler, P. Froidevaux, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann *et al.*, "High repetition rate mid-infrared supercontinuum generation from 1.3 to 5.3 μm in robust step-index tellurite fibers," *JOSA B*, vol. 34, no. 3, pp. 601–607, 2017.
- [13] C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévéday, J.-C. Jules, G. Gadret, B. Kibler, and F. Smektala, "Compact supercontinuum sources based on tellurite suspended core fibers for absorption spectroscopy beyond 2 μm ," *Laser Phys. Lett.*, vol. 13, p. 075402, 2016.
- [14] D. Deng, W. Gao, M. Liao, Z. Duan, T. Cheng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Supercontinuum generation from a multiple-ring-holes tellurite microstructured optical fiber pumped by a 2 μm mode-locked picosecond fiber laser," *Applied optics*, vol. 52, no. 16, pp. 3818–3823, 2013.
- [15] D. L. Rhonehouse, J. Zong, D. Nguyen, R. Thapa, K. Wiersma, C. Smith, and A. Chavez-Pirson, "Low loss, wide transparency, robust tellurite glass fibers for mid-IR (2-5 μm) applications," in *Technologies for Optical Countermeasures X; and High-Power Lasers 2013: Technology and Systems*, vol. 8898. International Society for Optics and Photonics, 2013, p. 88980D.

- [16] C. Strutynski, J. Picot-Clémente, A. Lemiere, P. Froidevaux, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, B. Kibler, and F. Smektala, "Fabrication and characterization of step-index tellurite fibers with varying numerical aperture for near-and mid-infrared nonlinear optics," *JOSA B*, vol. 33, no. 11, pp. D12–D18, 2016.
- [17] C. Strutynski, "Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [18] J. Lucas, J. Troles, X. H. Zhang, C. Boussard-Pledel, M. Poulain, and B. Bureau, "Glasses to see beyond visible," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 10, pp. 916–922, 2018.
- [19] L. B. Shaw, R. R. Gattass, J. Sanghera, and I. Aggarwal, "All-fiber mid-IR supercontinuum source from 1.5 to 5 μm ," in *Fiber Lasers VIII: Technology, Systems, and Applications*, vol. 7914. International Society for Optics and Photonics, 2011, p. 79140P.
- [20] Z. Zhao, B. Wu, X. Wang, Z. Pan, Z. Liu, P. Zhang, X. Shen, Q. Nie, S. Dai, and R. Wang, "Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 11, no. 2, p. 1700005, 2017.

Chapitre 1

Généralités

1. DEFINITIONS	8
2. TRANSMISSION DU VERRE	9
2.1. Absorptions intrinsèques	9
2.1.1. Band-Gap	10
2.1.2. Absorption Multiphonon	10
2.2. Absorptions extrinsèques	11
2.3. Diffusion élastique.....	12
3. NOTIONS DE POLARISATION DE LA MATIERE	13
3.1. Indice de réfraction n	13
3.2. Dispersion chromatique de la matière.....	14
3.3. Réflexion et réfraction	15
4. LES FIBRES OPTIQUES	16
4.1. Rappel historique	16
4.2. Fibres à saut d'indice	17
4.3. Modes de propagation de la lumière.....	19
4.4. Dispersion intermodale.....	19
4.5. Dispersion chromatique totale de la fibre	20
4.6. Fibres microstructurées, cas des fibres à cœur suspendu	21
4.7. Atténuation totale d'une fibre optique	24
5. NON LINEARITE DES FIBRES	25
5.1. Effet Kerr optique et Soliton temporel	26
5.2. Diffusion Raman	27
5.3. Génération de supercontinuum	28
6. CONCLUSIONS	31

1. Définitions

L'état vitreux est un état particulier de la matière. Le verre est souvent caractérisé comme étant un solide amorphe présentant une grande isotropie. Zachariasen [1] en 1932 considère qu'aucun atome n'est structuralement équivalent. On peut alors considérer que, dans le verre, une cellule élémentaire sera infiniment grande et possédera un nombre infini d'atomes, autorisant une liberté importante dans la stœchiométrie du matériau et permettant une large gamme de compositions vitreuses. Les composants sont généralement classés selon 3 catégories : les formateurs qui forment le réseau vitreux et qui sont présents majoritairement dans la composition, les modificateurs perturbant le réseau en cassant certaines liaisons et les intermédiaires qui sont des formateurs conditionnels, c'est-à-dire qu'ils vont avoir le rôle de formateur en présence de certains modificateurs (Figure 1-1 (b) et (c)).

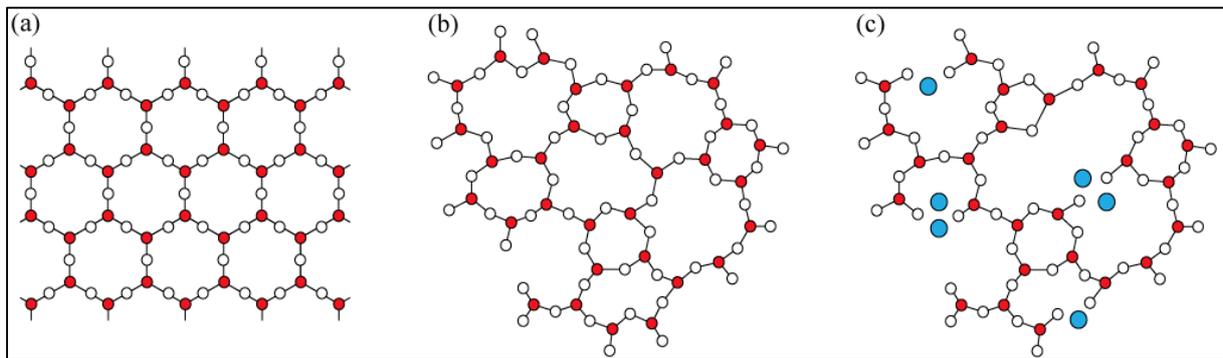


Figure 1-1 : Visualisation de l'arrangement atomique de la matière dans le cas (a) d'un solide cristallin, (b) d'un matériau vitreux, (c) du même matériau vitreux dans lequel des modificateurs sont insérés dans la matrice.

Zarzycki [2] en 1982, définit le verre comme étant un solide qui ne possède pas d'ordre à longue distance et le place en opposition au solide cristallin qui possède un ordre à grande distance (Figure 1-1). D'après lui, si on veut connaître entièrement les propriétés du verre (et des liquides), il faut donner les coordonnées et la nature de chaque atome alors qu'il suffit de connaître la structure d'une maille élémentaire d'un solide cristallin pour en déduire la composition du matériau dans son ensemble et donc ses propriétés. Zarzycki définit le verre comme étant un solide non cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse.

Un bain liquide ne pourra vitrifier qu'à la condition qu'on effectue une trempe thermique. Cela signifie qu'un refroidissement suffisamment rapide sera appliqué au bain liquide de manière à figer la structure désordonnée présente à haute température, le refroidissement rapide empêchant les atomes de s'organiser dans un réseau cristallin. Le matériau ainsi obtenu aura la même configuration qu'un liquide tout en ayant perdu sa capacité à couler comme le décrit Carter en 2007 [3].

On peut représenter l'effet de la trempe sur le matériau à l'aide d'un graphique représentant le volume de la matière en fonction de la température (Figure 1-2). L'évolution du volume d'un matériau en fonction de sa température dépend de son état : le volume diminue moins rapidement pour un solide que pour un liquide. Dans le cas d'une trempe, lorsque la matière passe de l'état liquide à l'état solide il y a une diminution constante du volume de la matière avec une rupture de pente correspondant à la température de transition vitreuse (T_g). Cette température est aussi définie comme étant la température pour laquelle la viscosité du matériau atteint 10^{13} poises. Si le refroidissement n'est pas suffisamment rapide, alors une diminution brutale du volume se produit à

une température bien définie T_x : c'est la cristallisation du matériau. L'intervalle situé entre T_g et T_x correspond à une gamme de température pour laquelle la matière est dans un état propre au verre : la surfusion. La cinétique de refroidissement du bain liquide engendre un système hors équilibre thermodynamique dans cet intervalle de température et autorise alors la matière à être dans un état de surfusion.

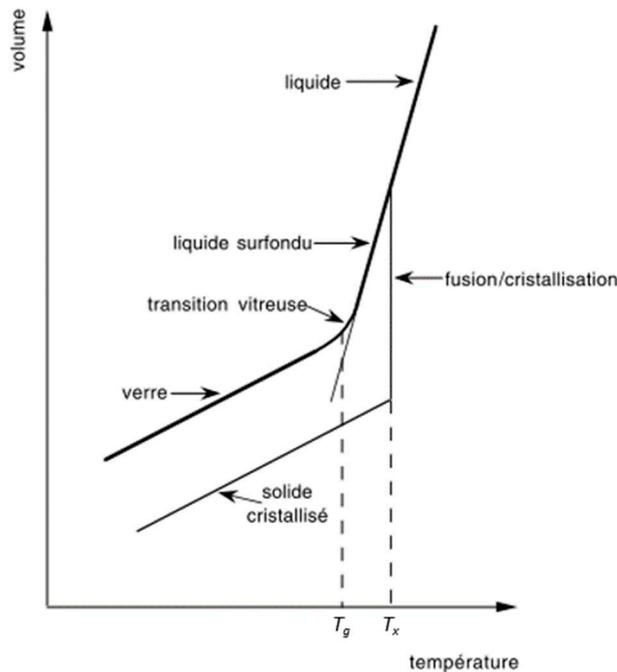


Figure 1-2 : Graphique représentant l'évolution du volume en fonction de la température. T_G est la température de transition vitreuse et T_L est la température de cristallisation du verre. [4]

2. Transmission du verre

2.1. Absorptions intrinsèques

Un verre possède une fenêtre de transmission optique plus ou moins large. La courbe de transmission du verre représente cette capacité à transmettre la lumière en fonction de la longueur d'onde (Figure 1-3). À courtes et hautes longueurs d'onde, la transmission est limitée en raison de 2 phénomènes : les absorptions électroniques (Band Gap) et les vibrations de groupes moléculaires dipolaires (absorption multiphonon).

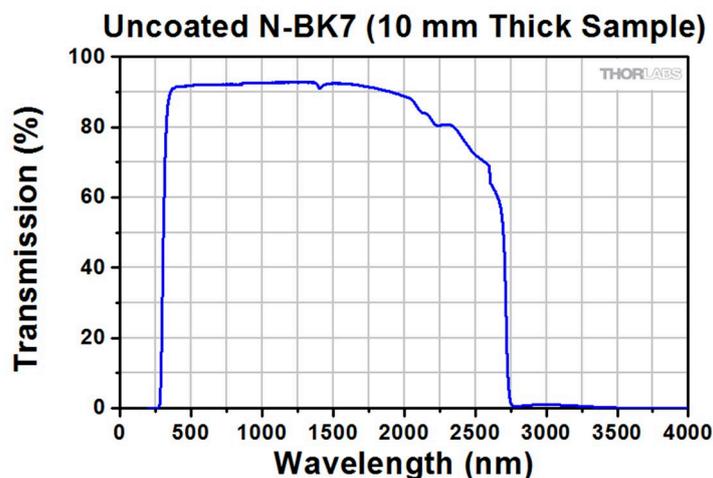


Figure 1-3 : Courbe de transmission du verre N-BK7 (borosilicate) de Thorlabs.

2.1.1. Band-Gap

Aux courtes longueurs d'onde, la longueur d'onde à laquelle le verre ne transmet plus la lumière s'appelle le Band Gap. Ce phénomène peut se comprendre grâce à la théorie des bandes utilisée dans le cas des solides cristallins. En effet, dans un matériau les électrons initialement présents dans la bande de valence absorbent de l'énergie seulement si l'énergie incidente est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite E_{gap} , permettant ainsi aux électrons d'accéder à la bande de conduction. La condition nécessaire est donc que :

$$E_{gap} \leq E_{\lambda} \quad (1.1)$$

Sachant que :

$$E_{gap} = \frac{hc}{\lambda_{gap}} \quad (1.2)$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) et c la célérité de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans le cas des verres, le Band-Gap n'est pas défini à une longueur d'onde précise en raison du désordre structural propre au verre. En effet, l'existence d'états localisés dans la bande interdite des matériaux vitreux [5] (Figure 1-4a) conduit à un spectre d'absorption aux courtes longueurs d'onde divisé en deux régions : la zone de Tauc et la zone d'Urbach (Figure 1-4b).

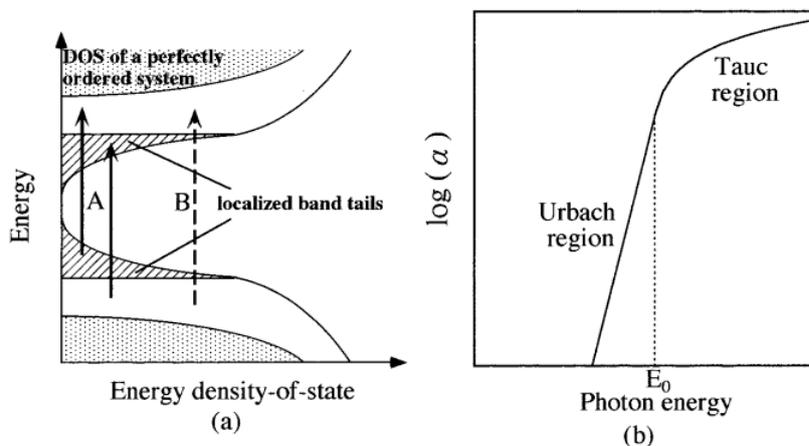


Figure 1-4 : Représentation schématique simplifiée de la structure de bande permettant d'illustrer le band-gap dans les verres. [5]

D'après Saito *et al.* [5] la zone d'Urbach est attribuée à la transition électronique entre un état localisé et, soit la bande de conduction, soit la bande de valence (représentée par les flèches A du graphique). La zone de Tauc correspond à une transition entre la bande de valence et la bande de conduction (flèche B sur le graphique).

2.1.2. Absorption Multiphonon

Aux hautes longueurs d'onde, la transmission est limitée par l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques du verre (déformation, élongation). On parle alors d'absorption multiphonon. Il est souvent fait l'analogie avec le modèle de l'oscillateur harmonique. Si

on prend deux atomes de masses m_1 et m_2 , l'oscillateur harmonique correspondant résonnera à une fréquence ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (1.3)$$

Où k est la force de liaison atomique et μ est la masse réduite du système.

Pour décaler la longueur d'onde de la barrière multiphonon plus loin dans l'infrarouge, on peut donc utiliser des atomes lourds pour augmenter la masse réduite. Le Tableau 1-1 rassemble les énergies de phonon des oxydes couramment utilisés dans les verres. On observe que TeO_2 a une énergie de phonon bien plus faible que le dioxyde de silice par exemple. C'est aussi le cas des verres de chalcogénures qui sont des éléments lourds comme le tellure ou le sélénium. La réduction de la constante k est aussi une solution. C'est ce qui est privilégié dans le cas des verres de fluorure qui possèdent des liaisons ioniques plus faibles.

Tableau 1-1 : Energies de phonon de différents oxydes ainsi que leur longueur d'onde d'absorption fondamentale [6]. L'oxyde principal utilisé au laboratoire est en jaune.

Batch Constituent	Phonon Energy Peak (cm-1)	Fundamental Absorption Wavelength (microns)	2nd Phonon (microns)	3rd Phonon (microns)	4th Phonon (microns)	5th Phonon (microns)
B_2O_3	1400	7.1	3.6	2.4	1.8	1.43
P_2O_5	1200	8.3	4.2	2.8	2.1	1.67
SiO_2	1100	9.1	4.5	3.0	2.3	1.82
WO_3	925	10.8	5.4	3.6	2.7	2.16
GeO_2	900	11.1	5.6	3.7	2.8	2.22
Nb_2O_5	860	11.6	5.8	3.9	2.9	2.33
TeO_2	650	15.4	7.7	5.1	3.8	3.08
Fluoride	600	16.7	8.3	5.6	4.2	3.33
Ta_2O_5	550	18.2	9.1	6.1	4.5	3.64
Ga_2O_3	500	20.0	10.0	6.7	5.0	4.00
La_2O_3	450	22.2	11.1	7.4	5.6	4.44
ZnO	235	42.6	21.3	14.2	10.6	8.51
Bi_2O_3	235	42.6	21.3	14.2	10.6	8.51
BaO	200	50.0	25.0	16.7	12.5	10.00
PbO	180	55.6	27.8	18.5	13.9	11.11

2.2. Absorptions extrinsèques

La fenêtre de transmission comprise entre le Band Gap et la barrière multiphonon constitue la bande optique utile. Dans cette bande d'autres absorptions, extrinsèques, viennent réduire la fenêtre de transmission du verre.

En premier lieu, des impuretés présentes dans les précurseurs servant à la fabrication du verre peuvent nuire à la transmission du verre. Il sera donc nécessaire d'utiliser des précurseurs de grande pureté. C'est la principale cause d'apparition de bandes d'absorptions extrinsèques.

On peut aussi retrouver dans le verre certaines molécules comme CO₂ ou H₂O. CO₂ absorbe à 2,0, 2,7, 4,3 et 15 μm [7]. Il est relativement aisé de s'en débarrasser à condition de travailler sous atmosphère contrôlée, donc en boîte à gants. Malgré ces précautions, H₂O reste une source de pollution qui se manifeste dans le verre par des absorptions vibrationnelles dues aux liaisons O-H ou M-H dans le cas des verres de chalcogénures (M étant un chalcogène). Ces absorptions ont lieu dans l'infrarouge, typiquement autour de 3,0 μm pour les groupements OH (voir le tableau 2-3 pour plus de détails).

La mise en place de techniques de purifications est nécessaire pour limiter la quantité d'impuretés OH et ainsi élargir la fenêtre de transmission des verres. Ces techniques sont décrites en détail dans le chapitre 2.

2.3. Diffusion élastique

Un autre phénomène va diminuer la transmission des verres : la diffusion. Il existe 2 types de diffusion. L'une d'entre elles n'aura pas d'incidence sur l'énergie de l'onde lumineuse, on parle alors de diffusion élastique alors que l'autre va modifier l'énergie de l'onde lumineuse diffusée : on parle alors de diffusion inélastique. On peut distinguer 3 types de diffusion élastique : la diffusion de Rayleigh et la diffusion de Mie, qui sont dépendantes de la longueur d'onde de la lumière incidente, ainsi qu'une diffusion qui est indépendante de la longueur d'onde.

La diffusion de Rayleigh intervient lorsque la taille des particules est très inférieure à la longueur d'onde de la lumière traversant le milieu. En l'occurrence elle provient de l'interaction entre les photons et les électrons des atomes. Le champ électrique vient perturber le cortège électronique des atomes et engendre un dipôle oscillant. Ce dipôle rayonne de façon isotrope. Ce rayonnement correspond à la diffusion Rayleigh. L'intensité diffusée étant inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde ($I_{diff} \propto \frac{1}{\lambda^4}$), l'importance de la diffusion de Rayleigh est d'autant plus grande à courte longueur d'onde. Cette diffusion est impossible à éliminer à cause de son origine intrinsèque.

La diffusion de Mie apparaît lorsque la longueur d'onde est comparable à la taille des particules. Les sources de cette diffusion peuvent être à la fois la présence de défauts dans la matrice vitreuse, des impuretés captées lors de la fabrication du verre ou encore des bulles qui se forment lors de la trempe du verre. De même, un mauvais contrôle des températures caractéristiques du fibrage de la fibre peut engendrer une apparition de cristaux dans le verre qui va engendrer cette diffusion de Mie. Comme dans le cas de la diffusion de Rayleigh, son effet est plus important à courtes longueurs d'onde ($I_{diff} \propto \frac{1}{\lambda^2}$) mais au contraire de la diffusion de Rayleigh, de bonnes précautions lors de la synthèse du verre et lors du fibrage peuvent permettre de diminuer fortement l'influence de cette diffusion sur la transmission du verre.

Enfin, une autre diffusion, indépendante de la longueur d'onde peut intervenir. Selon Sanghera et al. [8], des particules de taille suffisamment grande peuvent engendrer une diffusion indépendante de la longueur d'onde dans le cas d'une fibre As₂S₃. Cette diffusion peut être expliquée par un effet lentille engendré par des bulles ou encore par la présence de cristaux.

3. Notions de polarisation de la matière

Le verre est un matériau diélectrique. Cela signifie que les charges électroniques ne sont pas libres. Elles sont engagées dans des liaisons chimiques et ne peuvent pas se déplacer à l'échelle macroscopique mais elles peuvent tout de même être déplacées localement entraînant la création d'un dipôle : le matériau est alors polarisé. La composante électrique du champ électromagnétique lumineux peut déplacer les charges (dont les électrons) autour de leur position d'équilibre, entraînant la création de dipôles électroniques (couple noyau/nuage électronique) ou de dipôles atomiques (couple anion/cation) [4]. Ces dipôles oscillent alors à la fréquence de l'onde incidente (optique linéaire). L'aptitude d'un matériau à générer ces dipôles est appelée polarisabilité. La polarisation macroscopique résultante peut s'exprimer à partir de la susceptibilité diélectrique χ du matériau considéré :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.4)$$

Avec ε_0 la perméabilité diélectrique du vide et \vec{E} le champ électrique appliqué.

Lorsque les champs sont de forte intensité, les dipôles oscillent à des fréquences différentes de l'onde incidente. On rentre alors dans le domaine de l'optique non linéaire (voir section 5 de ce chapitre).

3.1. Indice de réfraction n

L'indice de réfraction linéaire n d'un milieu est défini comme étant le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide $c = 3.10^8$ m/s de la vitesse de la lumière dans le matériau considéré à une longueur d'onde définie :

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.5)$$

L'indice linéaire dépend fortement de la composition du verre. Dans la silice par exemple, on peut modifier l'indice grâce à l'ajout d'oxydes modificateurs car ils apportent des atomes d'oxygène non pontants qui sont plus polarisables que les oxygènes pontants (liés à la silice). La Figure 1-5 montre la variation de l'indice en fonction de l'ajout d'oxydes modificateurs dans un verre de silice.

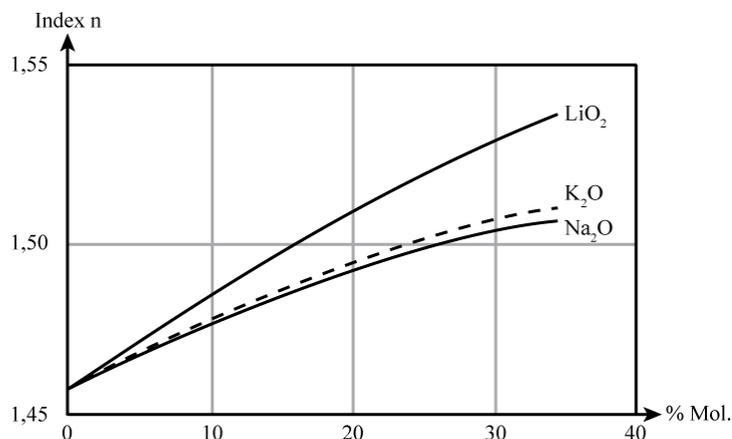


Figure 1-5 : Evolution de l'indice linéaire en fonction de la fraction molaire d'oxyde modificateur inséré. [9]

De plus, l'indice dépend fortement des absorptions du matériau. Une notation complexe de l'indice de réfraction n permet de rendre compte des absorptions du matériau :

$$n^* = n + ik \text{ avec } k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (1.6)$$

Avec α le coefficient d'absorption.

De plus, il apparaît que l'indice varie avec la longueur d'onde. Cette variation peut être exprimée par la formule semi-empirique de Sellmeier [10] :

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i^2} \quad (1.7)$$

Les paramètres C_i représentent les longueurs d'onde auxquelles se produisent des résonances avec les dipôles électroniques ou atomiques et B_i l'amplitude de ces résonances. De manière générale, l'indice de réfraction n tend à décroître lorsque λ augmente.

3.2. Dispersion chromatique de la matière

L'indice de réfraction n étant dépendant de la vitesse de propagation de la lumière qui est dépendante de la longueur d'onde, chaque composante spectrale de la lumière ne se propagera pas à la même vitesse au sein du matériau. C'est ce que l'on appelle la dispersion chromatique. Il est possible de calculer la dispersion D_m d'un milieu à partir de l'expression de n :

$$D_m = -\frac{\lambda d^2 n}{c d\lambda^2} \quad (1.8)$$

En conséquence, une impulsion polychromatique qui se propage dans un milieu autre que le vide subit un élargissement temporel du fait que ses différentes composantes spectrales ne voyagent pas à la même vitesse. Dans le cas où $D_m < 0$, les grandes longueurs d'ondes se déplacent plus vite que les courtes longueurs d'ondes, on parle alors de régime normal. Au contraire, si $D_m > 0$, ce sont les courtes longueurs d'ondes qui voyagent plus vite que les grandes longueurs d'ondes, on parle alors de régime anormal. Il existe une longueur d'onde particulière pour laquelle $D_m = 0$, propre à chaque type de matériau. Il s'agit de la longueur d'onde de dispersion nulle ou encore le zéro de dispersion (ZDW pour *Zero Dispersion Wavelength*). La Figure 1-6 représente la propagation d'une impulsion au cours du temps pour une dispersion négative (à gauche) et une dispersion positive (à droite).

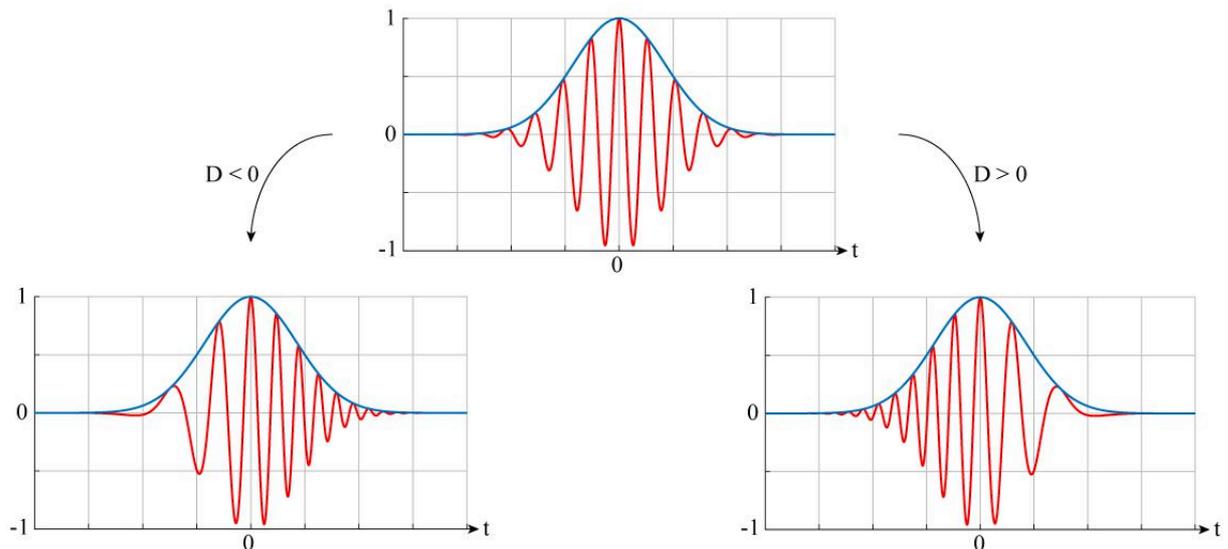


Figure 1-6 : Visualisation du paquet d'onde au cours de la propagation de la lumière dans le cas d'une dispersion normale et anormale.

3.3. Réflexion et réfraction

Lors du passage d'un dioptre (passage d'un milieu d'indice n_1 à un milieu d'indice n_2), une partie de l'onde incidente pourra se propager dans le milieu d'indice n_2 (rayon réfracté) alors qu'une autre partie pourra être réfléchi sur le dioptre (rayon réfléchi) avec un angle de réflexion identique à l'angle d'incidence. La direction du rayon réfracté est donnée par la relation de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (1.9)$$

Où n_1 et n_2 sont les indices linéaires des deux milieux considérés et i_1 et i_2 sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction mesurés par rapport à la normale au dioptre. Si $n_1 > n_2$, l'angle de réfraction est supérieur à l'angle d'incidence ($i_1 < i_2$). Si l'angle d'incidence augmente, alors le rayon réfracté tend vers une valeur de $\frac{\pi}{2}$. Il existe donc un angle critique i_c au-delà duquel le rayon incident n'est plus transmis, il est totalement réfléchi par le dioptre (voir Figure 1-7) :

$$i_c = \text{Arcsin} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (1.10)$$

C'est cette situation qui est mise à profit pour se situer dans un régime de propagation par réflexion totale interne dans le cœur d'une fibre optique.

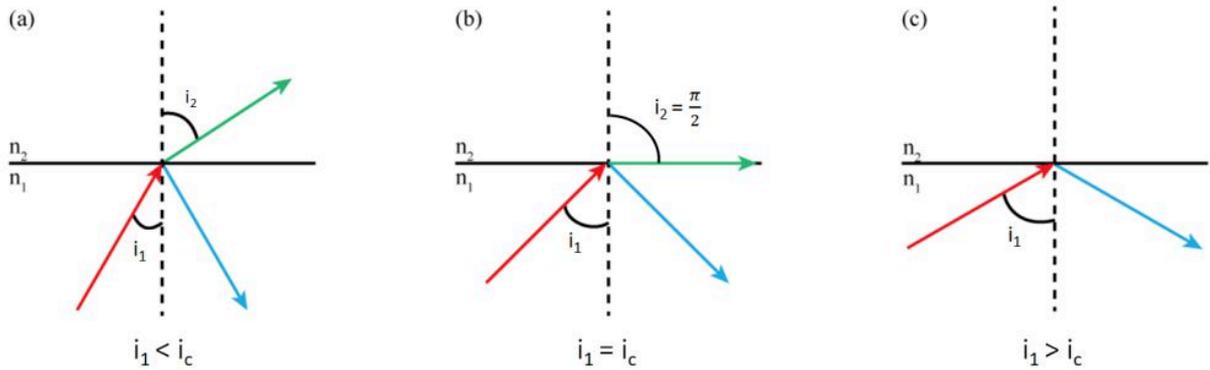


Figure 1-7 : (a) Réfraction de la lumière lorsque l'angle d'incidence est plus petit que l'angle critique, (b) lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle critique et (c) visualisation de la réflexion totale lorsque l'angle d'incidence est suffisamment grand.

La transmission T de l'onde incidente peut être définie comme :

$$T = 1 - 2R \quad (1.11)$$

Avec $T = \frac{I}{I_0}$ où I est l'intensité transmise et I_0 est l'intensité de l'onde incidente et R le coefficient de réflexion en intensité donné par les formules de Fresnel relatives à un dioptré. Pour une incidence normale [11] :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1.12)$$

Les pertes par réflexion liées à R , appelées pertes de Fresnel sont d'autant plus importantes que la différence d'indice est élevée. Ainsi, au passage de l'air à la silice ($n = 1,44$ pour $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$), 3,3% du signal sera réfléchi à chaque interface (interfaces d'entrée et de sortie). Les pertes augmentent si l'on considère l'utilisation des verres tellurites, avec des pertes de Fresnel pouvant atteindre 11% par interface ($n = 2,055$) ou encore 18% par interface pour les verres de chalcogénures comme As_2S_3 ($n = 2,5$).

4. Les fibres optiques

4.1. Rappel historique

L'origine de la propagation de la lumière dans une fibre optique est illustrée dans l'expérience de Colladon (Figure 1-8). Jean-Daniel Colladon utilisa au 19^{ème} siècle un filet d'eau pour propager la lumière. Aujourd'hui, ce phénomène s'explique aisément et est à la base de la propagation de la lumière dans une fibre optique.

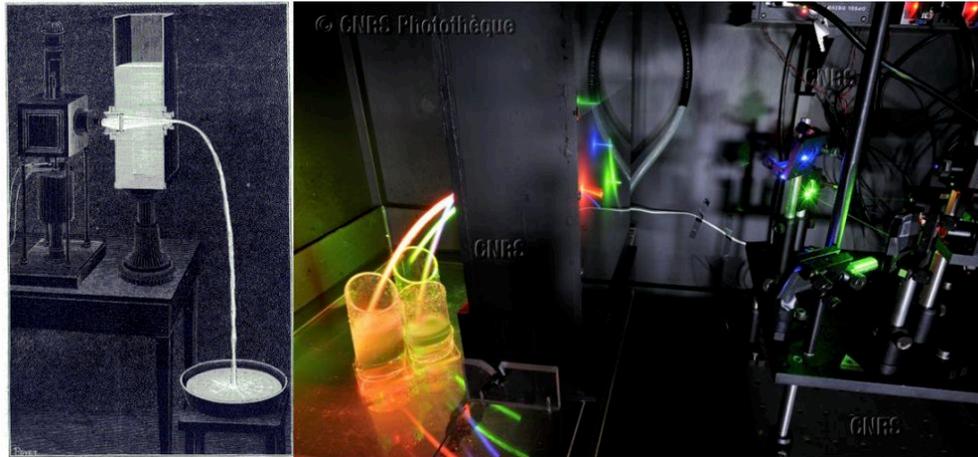


Figure 1-8 : Gravure représentant le dispositif de Colladon [12] (à gauche) et photographie plus récente (à droite) de l'utilisation de l'eau comme milieu de propagation par réflexion totale interne. [13]

Même si l'on ne peut pas encore parler de fibre optique, l'expérience de principe montre que si on utilise un matériau d'indice plus élevé que le matériau l'entourant, alors on peut guider de la lumière. En 1957, Hirschowitz présente à la société américaine de gastroscopie le premier endoscope à fibre optique [14]. Afin de développer ce produit, il se base sur les travaux d'Abraham Van Heel [15] et d'Harold Hopkins [16] publiés en 1954 dans le journal Nature. A cette époque, l'utilisation de la fibre optique se voit limitée par la trop mauvaise qualité du matériau et la faible puissance des sources lumineuses disponibles. L'invention du laser en 1960 permet d'utiliser une source de lumière puissante et cohérente dans les fibres optiques. En 1979 [17], des progrès importants sont réalisés concernant la fabrication de fibre optique en silice de haute pureté, ce qui rend possible les communications longues distances.

4.2. Fibres à saut d'indice

Une fibre optique à saut d'indice qui comporte un verre de cœur et un verre de gaine est appelée fibre optique double indice. La propagation de la lumière s'effectue par réflexion totale interne et il existe donc un angle limite d'injection dans la fibre. La condition de propagation de la lumière est illustrée dans la Figure 1-9.

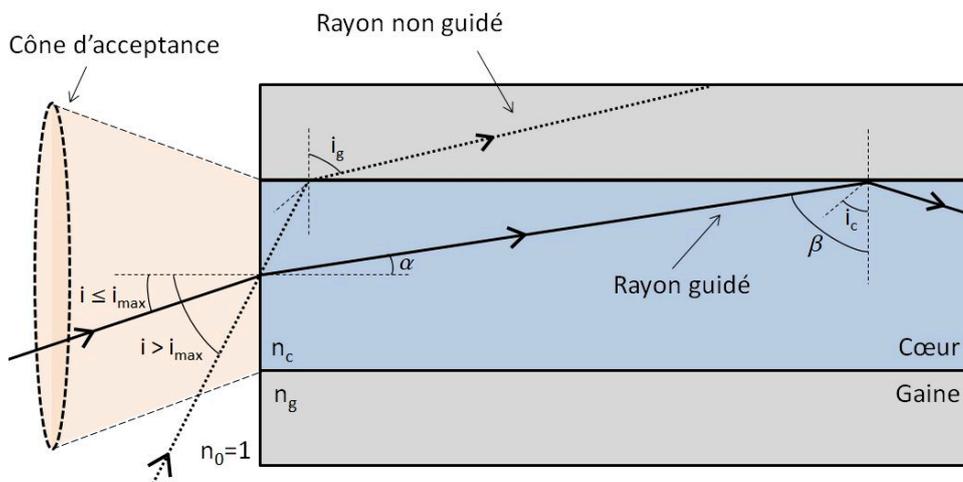


Figure 1-9 : Représentation d'un rayon guidé et d'un rayon non guidé dans une fibre optique double indices.

Pour que le guidage soit possible dans la fibre optique, il faut que le rayon entre dans la fibre selon un angle i tel que l'angle d'incidence β à l'interface cœur-gaine soit supérieur à l'angle critique i_c défini dans la section 3.3, ceci étant la condition nécessaire pour une réflexion totale. L'angle critique i_c est donc défini par la relation :

$$n_c \sin i_c = n_g \sin \frac{\pi}{2} \quad (1.13)$$

$$\sin i_c = \frac{n_g}{n_c} \quad (1.14)$$

L'angle α et β étant complémentaires, nous avons :

$$\sin \alpha = \cos \beta = \sqrt{1 - \sin^2 \beta} \quad (1.15)$$

Pour connaître l'angle d'injection satisfaisant la condition sur l'angle critique, nous appliquons la loi de Snell-Descartes au dioptre air-cœur.

$$n_0 \sin i = n_c \sin \alpha = n_c \sqrt{1 - \sin^2 \beta} \quad (1.16)$$

Pour l'angle limite ($\beta=i_c$) :

$$n_0 \sin i = n_c \sin \alpha = n_c \sqrt{1 - \left(\frac{n_g}{n_c}\right)^2} \quad (1.17)$$

Finalement, on obtient la condition de guidage :

$$\sin i \leq \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (1.18)$$

Avec $\sin i_{max} = \sqrt{n_c^2 - n_g^2}$ l'angle d'acceptance de la fibre et correspond à son ouverture numérique $ON = \sin i_{max}$.

Une fibre possédant une ouverture numérique importante permettra l'injection de sources lumineuses divergentes telles que des diodes laser par exemple. Ce paramètre sera à prendre en compte de manière à optimiser l'injection d'un signal lumineux dans les fibres optiques lors des caractérisations optiques telles que la génération de supercontinuum (SCG). Il faudra veiller à choisir des lentilles de couplage dont l'ouverture numérique est inférieure ou égale à l'ouverture numérique de la fibre pour ne pas engendrer de perte de couplage. Il est intéressant de noter que parmi les fibres à saut d'indice existent aussi les fibres à profil W. Ces fibres possèdent en plus du verre de cœur et du verre de gaine de la Figure 1-9, une seconde gaine d'indice plus élevé que la 1^{re} gaine. Ces profils présentent l'intérêt d'être monomodes pour des tailles de cœur de cœur deux fois plus grandes que les fibres bi-matériaux [18].

4.3. Modes de propagation de la lumière

Du point de vue géométrique, une infinité de rayons lumineux compris dans l'angle d'acceptance peuvent se propager dans la fibre. L'approche ondulatoire impose des conditions d'interférence constructives entre les différentes ondes. Il existe un nombre de solutions discrètes appelées modes vérifiant les équations de Maxwell. La fréquence normalisée V du guide d'onde à saut d'indice permet de calculer le nombre de modes se propageant dans la fibre. Elle dépend de l'ouverture numérique, du rayon a du cœur du guide d'onde et de la longueur d'onde λ de travail :

$$V = \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2 \sqrt{n_c^2 - n_g^2} = \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right) ON \quad (1.19)$$

Si V est inférieur à 2,405 à une longueur d'onde donnée, alors la fibre est considérée comme monomode. Il existe donc une longueur d'onde minimale au-dessus de laquelle la fibre est strictement monomode. Pour un très grand nombre de modes, on peut approximer ce nombre par la relation [19] :

$$N_{modes} \approx \frac{V^2}{2} \quad (1.20)$$

4.4. Dispersion intermodale

La possibilité de coder l'information en modulant l'intensité d'une onde lumineuse et de la transmettre à grande vitesse est toujours un défi technologique d'actualité. A l'origine, des fibres optiques multimodes faciles à fabriquer étaient utilisées mais leurs limites ont été vite atteintes du fait de la dispersion intermodale qui dégrade le signal (voir Figure 1-10 (a)). Le chemin optique parcouru dans une fibre multimode varie selon les différents modes de propagation, il en résulte un étalement temporel des impulsions (dispersion intermodale) qui a pour conséquence un recouvrement des signaux en sortie de fibre et donc nuit au décodage de l'information. Le développement de fibres à gradients d'indice au sein desquelles l'indice décroît quand on s'éloigne du cœur de la fibre (Figure 1-10 (b)) permet de compenser les différences de vitesses de propagation entre les différents modes. Cependant, ces fibres sont plus délicates à fabriquer. Une alternative consiste à utiliser des fibres monomodes qui présentent à la fois un cœur suffisamment petit et une différence d'indice suffisamment faible pour qu'un seul mode se propage (Figure 1-10 (c)). Dans le cas des fibres optiques silice utilisées en télécommunication la différence d'indice (Δn) est d'environ 0,01 pour un diamètre de cœur de l'ordre de 8 μm . On élimine ainsi la détérioration du signal par dispersion intermodale.

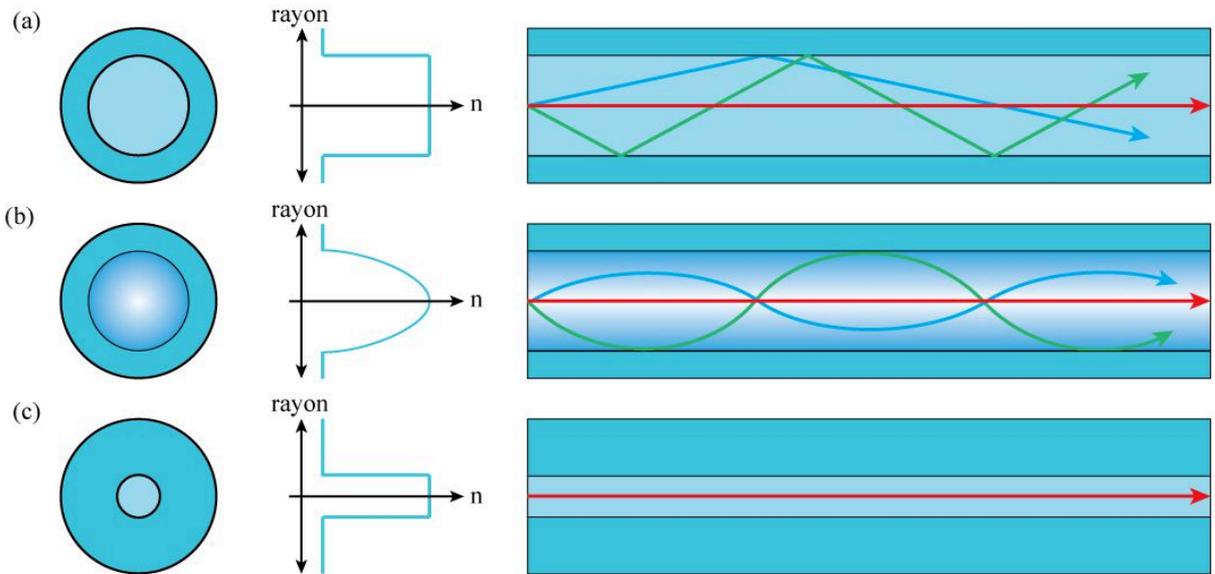


Figure 1-10 : Différents profils de fibres optiques : (a) fibre multimode à saut d'indice, (b) fibre à gradient d'indice et (c) fibre monomode à saut d'indice.

Les fibres sont en outre protégées par une gaine (Figure 1-11). Dans des cas plus extrêmes, les fibres peuvent être protégées par une succession de couches de polymères et d'aciers, leur conférant une résistance mécanique et chimique importante.

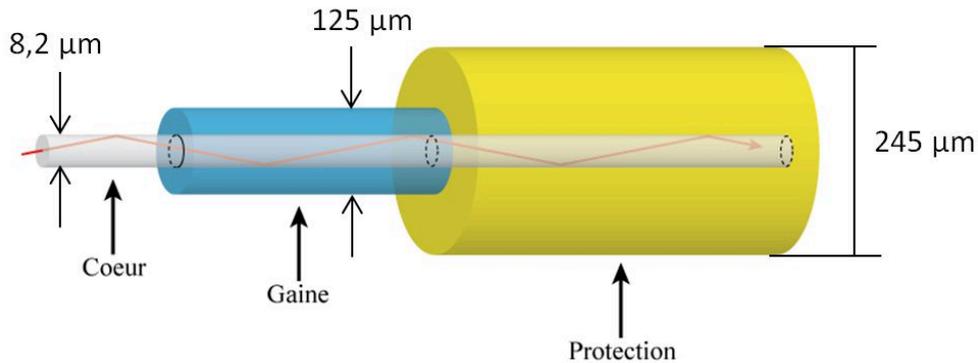


Figure 1-11 : Représentation des couches successives d'une fibre SMF-28.

4.5. Dispersion chromatique totale de la fibre

On considère que la dispersion chromatique totale d'une fibre optique, reliée à la dérivée seconde de la constante de propagation β , est la somme de la dispersion matériau D_m et de la dispersion fibre D_f due à la configuration géométrique de la fibre. On a donc la dispersion totale D :

$$D = D_m + D_f = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \frac{d^2 \beta(\omega)}{d\omega^2} \quad (1.21)$$

Cette dispersion est exprimée en $ps.nm^{-1}.km^{-1}$ et représente donc un étalement temporel de l'impulsion par kilomètre de fibre et par nanomètre de largeur spectrale. $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ est la pulsation, λ est la longueur d'onde. Une impulsion possédant donc plusieurs longueurs d'onde se propagera dans la fibre optique avec un étalement temporel causé par la dépendance en longueur d'onde de la vitesse de l'onde lumineuse lors de la propagation dans la fibre. On peut évaluer l'impact de cette

dispersion sur l'impulsion en développant la constante de propagation en série de Taylor autour de la fréquence centrale ω_0 [20] :

$$\beta(\omega) = n_{eff}(\omega) \frac{\omega}{c} = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta_3(\omega - \omega_0)^3 \quad (1.22)$$

Dans cette équation, c est la vitesse de la lumière dans le vide, β_1 est l'inverse de la vitesse de groupe v_g et exprime la vitesse de l'enveloppe de l'impulsion se propageant dans la fibre. Il peut être défini par l'intermédiaire de l'indice de groupe n_g et donc de l'indice effectif du mode guidé n_{eff} [21] :

$$\beta_1 = \frac{1}{v_g} = \frac{n_g}{c} = \frac{1}{c} \left(n_{eff} + \omega \frac{\partial n_{eff}}{\partial \omega} \right) \quad (1.23)$$

β_2 est le coefficient de dispersion de vitesse de groupe (GVD pour Group Velocity Dispersion) exprimé en ps^2/nm et exprime la dépendance de la vitesse de propagation de l'énergie par rapport à la fréquence de l'onde et s'exprime comme [21] :

$$\beta_2 = \frac{\partial \beta_1}{\partial \omega} = -\frac{1}{v_g^2} \frac{\partial v_g}{\partial \omega} = \frac{1}{c} \left(2 \frac{\partial n_{eff}}{\partial \omega} + \omega \frac{\partial^2 n_{eff}}{\partial \omega^2} \right) \quad (1.24)$$

La Figure 1-12 représente la contribution du matériau et celle de la fibre dans le cas d'une fibre optique à saut d'indice. Lorsque la dispersion est négative on parle de régime normal alors que si la dispersion est positive, on est en régime anormal.

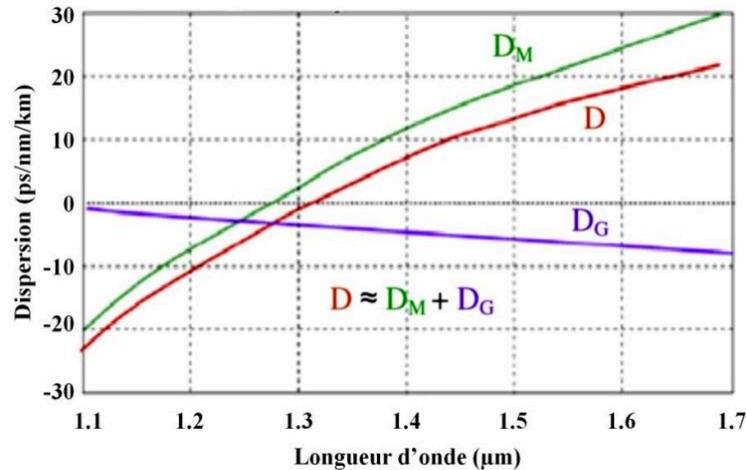


Figure 1-12 : Contribution de la dispersion matériau (en vert) et de la dispersion induite par l'aspect optogéométrique de la fibre (en violet) et enfin la dispersion totale de la fibre (en rouge). [22]

4.6. Fibres microstructurées, cas des fibres à cœur suspendu

Les fibres microstructurées (FOMs) représentées dans la Figure 1-13, sont constituées d'un arrangement d'inclusions (généralement des trous d'air) invariant le long de l'axe de la fibre. La propagation est assurée par réflexion totale interne modifiée, l'indice de la gaine étant un indice moyen entre celui du matériau et celui des inclusions. Les fibres à cœur suspendu FCS (Figure 1-13

(b) et (c)) qui appartiennent à cette famille possèdent un cœur relié au reste de la fibre par de fins ponts de matière (<300 nm) se comportant ainsi comme une fibre monoindice de très faible dimension ($\Phi_{\text{fibre}} = \Phi_{\text{cœur}}$) et de très fort contraste d'indice ($n_{\text{verre}} - n_{\text{air}}$). Les premières FOM apparaissent en 1973 grâce à P. Kaiser [23]. Il développa un guide d'onde fait d'un seul matériau pour éliminer les défauts de guidage causés par l'interface cœur-gaine. Le développement en parallèle de la technologie MCVD (Modified Chemical Vapour Deposition) permettant de réduire grandement les défauts à l'interface limita l'intérêt de ce genre de fibre. Un regain d'intérêt apparaît dans les années 90 [24, 25] et Knight et al réussissent à guider la lumière dans une FOM en 1996 [26]. Depuis, les FOMs ont démontré un intérêt certain, notamment pour le contrôle des propriétés de guidage.

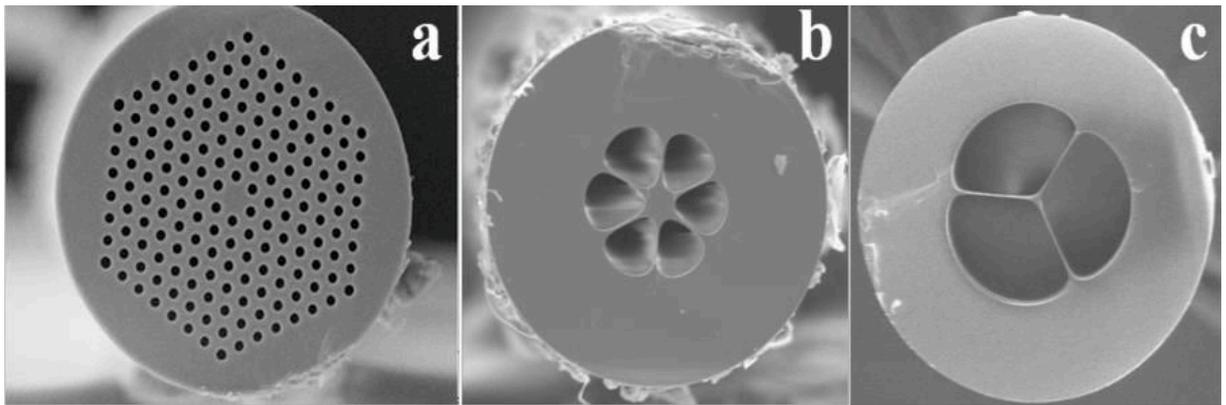


Figure 1-13 : Photographies de différentes fibres microstructurées. [27]

Dans les FOMs la gaine a un indice effectif $n_{g,eff}$ plus faible que l'indice du cœur. Pour que le guidage ait correctement lieu, il faut s'assurer que la constante de propagation β vérifie :

$$kn_{g,eff} < \beta < kn_c \quad (1.25)$$

Où $kn_{g,eff}$ et kn_c sont les constantes de propagation autorisées dans la gaine et dans le cœur respectivement. La géométrie des inclusions est définie par la taille d de ces inclusions et par la distance Λ entre ces inclusions (Figure 1-14). En choisissant des valeurs de d et Λ bien particulières, on peut obtenir des fibres à ouverture numérique très grande ($ON > 0.9$, [28]) associée à un comportement monomode sur toute la gamme spectrale de transmission de la fibre [29]. Ces fibres peuvent également être utilisées pour propager des signaux de forte puissance grâce à une grande aire effective (>2000 μm^2 , [30, 31]).

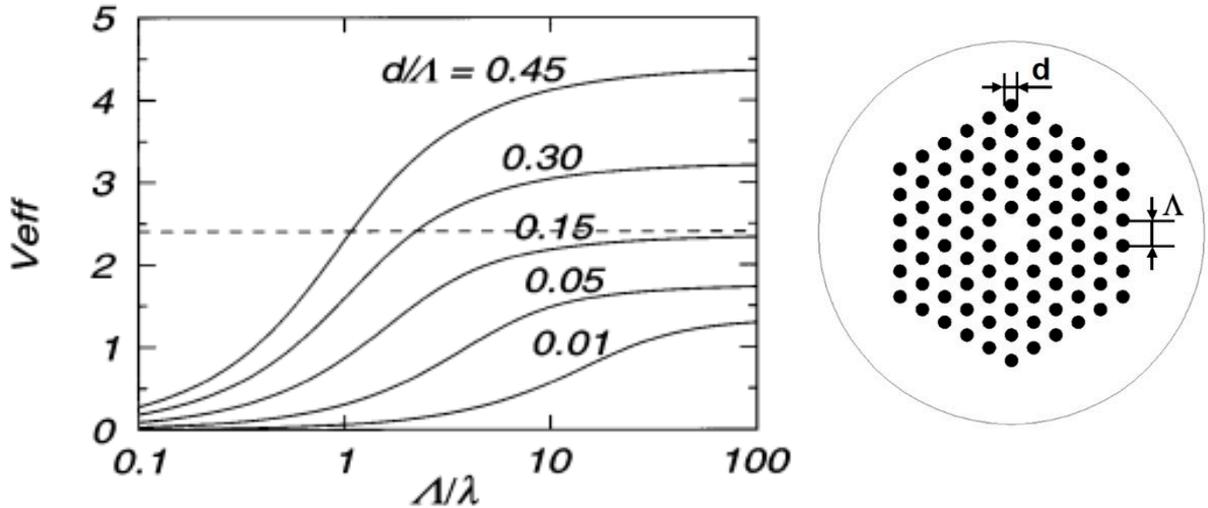


Figure 1-14 : Variation de la fréquence normalisée pour différentes valeurs des rapports d/Λ . [25]

Dans le cas des FCSs, la gaine peut être considérée comme étant l'air, si bien que ce type de fibre présente de très forts contrastes d'indices associés à une faible aire effective, exacerbant la génération d'effets non linéaires. En effet, le coefficient de non-linéarité γ est défini comme [32] :

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda A_{eff}} \quad (1.26)$$

Avec [33] :

$$A_{eff} = \frac{\iint |F(x,y)|^2 dx dy^2}{\iint |F(x,y)|^4 dx dy} \quad (1.27)$$

n_2 est l'indice non linéaire du matériau, λ est la longueur d'onde, A_{eff} est l'aire effective de la fibre, $|F(x,y)|$ est la répartition transverse du mode de propagation considéré et $dx dy$ correspond à la surface élémentaire considérée. On observe en premier lieu que le coefficient de non linéarité augmente lorsque l'aire effective diminue. Savelii et al. [34] montre qu'à une longueur d'onde fixe, dans le cas d'une FCS, l'aire effective augmente lorsque le diamètre de cœur augmente. L'utilisation de matériaux vitreux sous forme de fibre optique petit cœur permet donc une diminution de l'aire effective et une augmentation du coefficient non linéaire. De plus, le zéro de dispersion des fibres peut être fortement décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la dispersion du matériau (Figure 1-15). Il est alors possible de pomper ces fibres avec des sources de pompage disponibles commercialement. En effet, pour générer des effets non linéaires efficacement, il est nécessaire que la pompe laser se situe dans le régime de dispersion anormale ($D > 0$) proche du ZDW. Le ZDW des verres de tellurite ou de chalcogénures, se situe trop haut en longueur d'onde pour être utilisées avec des sources classiques. Le chapitre 2 décrit ce phénomène plus en détail. La Figure 1-15 présente la dispersion d'une FCS en verre de chalcogénures faite au laboratoire en fonction de la taille du cœur ainsi que la dispersion du matériau.

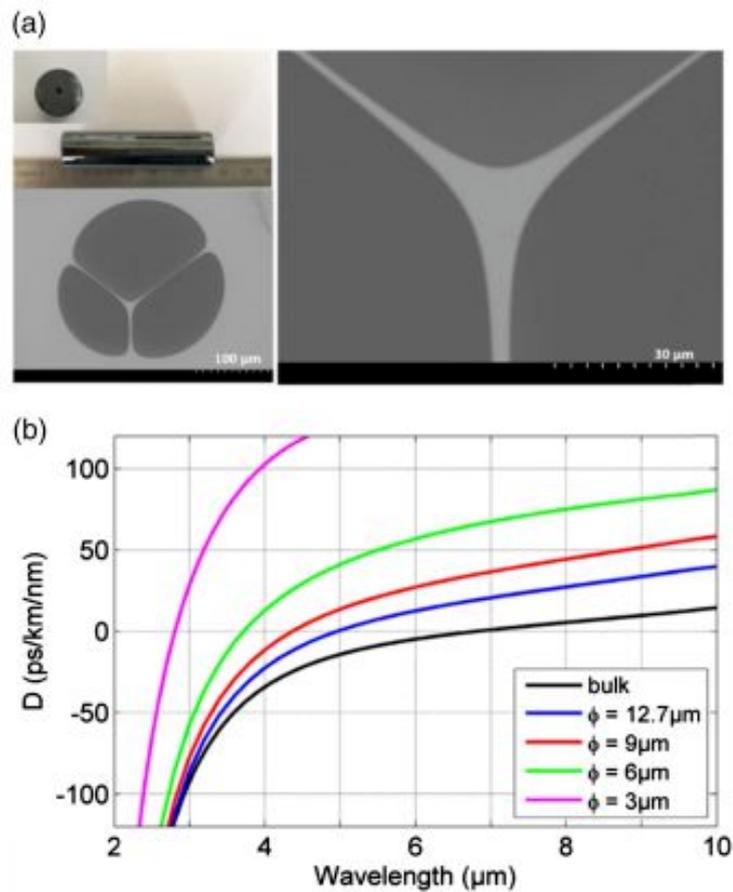


Figure 1-15 : (a) Photographies MEB d'une FCS et (b) courbes de dispersion d'une FCS en verre de chalcogénure. [35]

4.7. Atténuation totale d'une fibre optique

Lorsque la lumière se propage dans une fibre ou dans un matériau massif, chaque composante spectrale est plus ou moins absorbée au cours de la propagation à cause des phénomènes d'absorption ou diffusée par des imperfections à l'interface cœur-gaine et par des défauts présents au sein du verre (bulles, cristaux...). La loi de Beer-Lambert traduit l'absorption en fonction de la distance L parcourue à travers le matériau.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (1.28)$$

Où I est l'intensité mesurée après l'échantillon et I_0 l'intensité incidente, α le coefficient d'absorption exprimé en m^{-1} et L l'épaisseur (en m) traversée par le rayonnement. Sachant que La transmittance T se définit comme :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.29)$$

Le coefficient d'absorption peut s'écrire :

$$\alpha_{m^{-1}} = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.30)$$

La mesure de l'absorption sur fibre optique s'effectue par la méthode du Cut-Back. Une première mesure de l'intensité I_1 en sortie de fibre de longueur L_1 est effectuée. Après avoir coupé une longueur connue de la fibre, nous mesurons une nouvelle fois l'intensité I_2 en sortie de fibre de longueur L_2 (Figure 1-16).

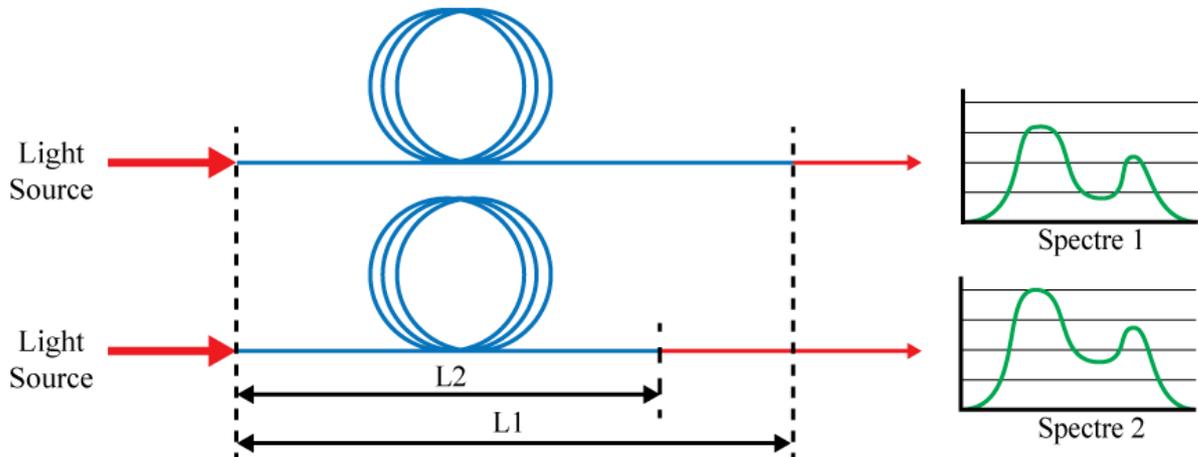


Figure 1-16 : Mesure de l'atténuation par la méthode du Cut-Back.

L'atténuation de la fibre s'exprime alors :

$$\alpha_{dB/m} = \frac{10}{L_1 - L_2} \log\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (1.31)$$

La mesure de l'atténuation sur une large gamme spectrale (au moyen d'un spectromètre FTIR) permet d'évaluer la qualité d'une fibre optique et d'estimer l'efficacité du procédé de fabrication employé.

Dans le cas où nous souhaitons générer des effets non linéaires dans la fibre, nous pouvons aussi déterminer la longueur effective L_{eff} correspondant à la longueur d'interaction effective entre l'onde pompe et la fibre modulée par les pertes de la fibre optique [36] :

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (1.32)$$

5. Non linéarité des fibres

Quand un milieu diélectrique est soumis à un champ électromagnétique (CEM) externe, celui-se polarise. Si l'intensité du CEM est faible, alors la polarisation induite sera proportionnelle au champ incident. Si l'intensité du CEM augmente, alors la polarisation induite ne sera plus proportionnelle au champ incident et nous entrons alors dans le domaine de l'optique non linéaire.

D'un point de vue microscopique, cette polarisation est due à la déformation du nuage électronique autour de chaque atome, engendrant la création de dipôles. La polarisation macroscopique P traduisant l'effet de tous les dipôles du milieu diélectrique peut être exprimée comme suit :

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E.E + \chi^{(3)}E.E.E + \dots) \quad (1.33)$$

Où ϵ_0 est permittivité électrique du vide, $\chi^{(l)}$ est la susceptibilité diélectrique de $l^{\text{ème}}$ ordre et E est l'amplitude du champ électrique. La polarisation totale possède une partie linéaire P_L et une partie non linéaire P_{NL} :

$$P = P_L + P_{NL} \quad (1.34)$$

Le terme comprenant la susceptibilité diélectrique d'ordre 1 correspond à la contribution linéaire de la polarisation. On a donc :

$$P_L = \epsilon_0 \chi^{(1)}E \quad (1.35)$$

$$P_{NL} = \epsilon_0 (\chi^{(2)}E.E + \chi^{(3)}E.E.E + \dots) \quad (1.36)$$

Dans les matériaux amorphes ou dans les cristaux possédant un centre de symétrie, $\chi^{(2)} = 0$ et seuls les effets non linéaires d'ordre impair existent ; c'est-à-dire principalement ceux d'ordre 3 [32]. Dans le cas des cristaux non centrosymétriques le rayonnement résultant comprend des harmoniques paires et impaires, dans ce cas les effets d'ordre deux sont prépondérants. Les effets non linéaires d'ordre 3 qui interviennent dans le cas des verres peuvent être classifiés selon deux catégories :

Les effets non linéaires élastiques, qui n'entraînent pas d'échange d'énergie entre le CEM incident et le milieu considéré (effet Kerr).

Les effets non linéaires inélastiques, qui entraînent un échange d'énergie entre le CEM incident et le milieu considéré (effet Raman, effet Brillouin).

5.1. Effet Kerr optique et Soliton temporel

L'effet Kerr optique correspond à une modification de l'indice optique du matériau sous l'effet du CEM incident. L'indice optique est une grandeur comprenant une partie linéaire et une partie non linéaire et qui est fonction de l'intensité du CEM. L'indice n sera décrit sous la forme :

$$n = n_L + n_2 I \quad (1.37)$$

Où n_2 est l'indice de réfraction non linéaire du matériau, n_L est l'indice de réfraction linéaire du matériau et I est l'intensité du CEM incident. On voit immédiatement que plus l'indice non linéaire du matériau est élevé, plus la modification de l'indice optique est élevée. L'indice optique possède une composante linéaire déduite de la susceptibilité diélectrique de premier ordre et une composante non linéaire déduite de la susceptibilité diélectrique de 3^{ème} ordre. Cette composante non linéaire peut être négligée quand le CEM incident est faible mais doit être prise en compte lorsque l'intensité du CEM est importante. Dans la silice l'indice non linéaire est de l'ordre de de $2,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ à $1,06 \mu\text{m}$. Cette valeur est comprise entre 10^{-18} et $10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ pour des verres de chalcogénures selon que ce verre est un sulfure, un sélénure ou un tellure [37, 38].

Une conséquence de l'effet Kerr optique est l'automodulation de phase (SPM pour Self-Phase Modulation). Sous l'effet du CEM incident, la modification de l'indice due à l'effet Kerr entraîne un

déphasage non linéaire de l'onde optique propagée. Ce processus entraîne un décalage des composantes basses fréquences vers le front de l'impulsion et des composantes hautes fréquences vers la queue de l'impulsion, ce qui est un effet opposé aux effets de la dispersion en régime de dispersion anormale ($D > 0$) sans pour autant modifier l'enveloppe temporelle de l'impulsion. Cette compensation entre les effets de la dispersion en régime anormal et ceux de la SPM peut donner lieu à la création d'un soliton optique [39]. En effet, en dispersion anormale, les composantes hautes fréquences voyagent plus vite que les composantes basses fréquences et l'effet Kerr induit l'effet inverse. Il y a soliton optique lorsque ces deux phénomènes se compensent parfaitement. L'automodulation de phase peut être exprimée sous la forme [40] :

$$\phi_{SPM} = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} n_2 I = \gamma P_{crête} L_{eff} \quad (1.38)$$

$P_{crête}$ est la puissance crête de l'impulsion et L_{eff} est la longueur effective d'interaction entre le champ incident et le milieu non linéaire. Une deuxième conséquence de l'effet Kerr est l'intermodulation de phase (XPM). Son rôle dans la génération de supercontinuum (SC) est important [41] et intervient lorsque plusieurs impulsions se propagent dans la fibre optique. Ce terme de XPM est décrit comme [40] :

$$\phi_{XPM} = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} n_2 [I_1 + 2I_2] \quad (1.39)$$

Où I_1 est l'intensité du signal et I_2 est l'intensité du signal d'une autre onde se propageant à une autre longueur d'onde simultanément.

Enfin, une dernière conséquence liée à l'effet Kerr est le mélange à 4 ondes (FWM pour Four Waves Mixing) qui apparaît lorsque que le champ optique est composé de plusieurs fréquences. Il a pour effet de transformer 2 photons pompe en 2 photons de longueur d'onde différente. Lors de l'interaction entre 2 ondes électromagnétique de fréquence ω_1 et ω_2 , 2 nouvelles fréquences ω_3 et ω_4 seront créées (les deux premières étant alors annihilées) par combinaison des fréquences des ondes présentes. Le respect de la conservation d'énergie impose que les deux nouvelles fréquences soient définies de manière symétrique par rapport aux fréquences de pompe :

$$\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2 \quad \text{et} \quad \omega_4 = 2\omega_2 - \omega_1 \quad (1.40)$$

Tous ces effets induits par l'effet Kerr sont des effets élastiques (n'impliquent pas d'échange d'énergie avec le milieu, on a donc une conservation de l'énergie optique). Maintenant nous allons voir ce qu'est la diffusion Raman, qui est inélastique. C'est-à-dire qu'elle induit des échanges d'énergie avec le milieu de propagation.

5.2. Diffusion Raman

La diffusion Raman est un processus inélastique (avec transfert d'énergie entre le CEM incident et le milieu considéré) découvert en 1928 par le physicien Chandrashekhara Venkata Râman qui lui a valu le prix Nobel en 1930 [42]. Il correspond à la création ou l'annihilation de phonons optiques engendrés par l'excitation des atomes par le CEM incident. Lors de la désexcitation de l'atome, un photon de plus faible énergie (photon Stokes) ou de plus haute énergie (photon anti-Stokes) est émis. S'il n'y a pas eu de modification d'énergie lors de l'émission de photon par l'atome, alors on est

dans le cas de la diffusion de Rayleigh. La Figure 1-17 présente le phénomène. Il est intéressant de noter que la probabilité d'émission anti-Stokes est plus faible car il faut au préalable que l'atome soit excité.

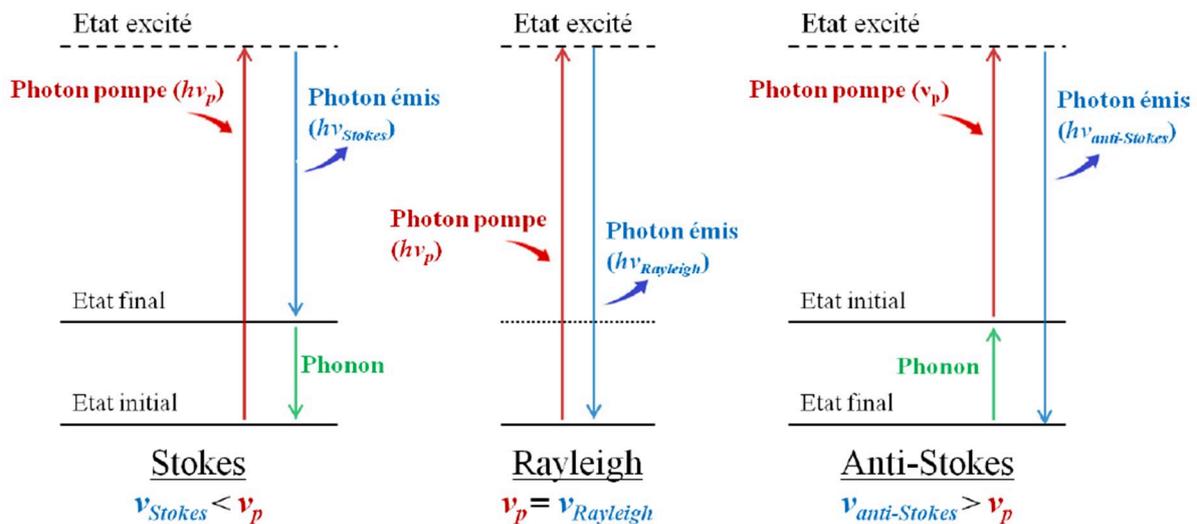


Figure 1-17 : Illustration de la diffusion Raman. [27]

5.3. Génération de supercontinuum

Quand on parle de génération de supercontinuum, il faut en premier lieu définir la durée de l'impulsion pompe. Les durées de pompe large vont de l'ordre de quelques picosecondes au laser quasi-continu. Les durées dites courtes ont une durée inférieure à la picoseconde [39]. Ensuite, il faut aussi définir le régime de dispersion de la fibre : anormal ou normal.

En dispersion normale, quelle que soit la durée des impulsions, les effets non linéaires mis en jeu sont les mêmes : l'automodulation de phase, le mélange à 4 ondes (FWM) et la diffusion Raman [40]. En termes de dynamique au cours de la propagation, on observe d'abord la SPM élargissant le spectre légèrement et générant des oscillations spectrales [43]. Au bout d'une certaine longueur de propagation arrive le phénomène appelé "optical wave breaking" correspondant à la génération de nouvelles fréquences sur les bords du spectre à cause du FWM. Ce phénomène a aussi comme conséquence de lisser les oscillations liées à la SPM. On obtient donc un SC plus large que celui dû uniquement à la SPM, avec une meilleure répartition de la puissance sur tout le spectre. Ensuite, au cours de la propagation, la dispersion du milieu agit et élargit les impulsions jusqu'à ce que les effets non linéaires deviennent négligeables [43].

En dispersion anormale, c'est la dynamique solitonique qui régit l'élargissement spectral engendré. Il y a une différence sur la dynamique initiale en fonction de la durée de l'impulsion pompe. Pour une impulsion large, le processus d'instabilité de modulation (cas particulier du FWM) conduit à une amplification du bruit sur le haut de l'impulsion, menant alors à la formation d'un train de solitons dont la période est liée à la fréquence propre de l'instabilité. La suite de la propagation est alors similaire à celle d'une impulsion courte. Une longueur caractéristique L_{MI} peut être définie comme étant la longueur d'interaction nécessaire pour que le processus d'instabilité de modulation ait lieu [33] :

$$L_{MI} \approx 16L_{NL} \approx \frac{16}{\gamma P_{crête}} \quad (1.41)$$

Pour une impulsion courte, les phénomènes non linéaires générant le SC sont la SPM et la diffusion Raman qui induit le "Soliton Self Frequency Shift" (SSFS). La dynamique de génération de SC peut être divisée en 3 phases. Premièrement, les impulsions courtes injectées dans le milieu non linéaire subissent une compression temporelle (et donc un élargissement spectral) à cause de la SPM. Cela a pour conséquence de produire des solitons d'ordre élevé. Ensuite, on observe un éclatement du soliton d'ordre N ($N \gg 1$) en N solitons d'ordre 1 : c'est la fission de soliton. Comme précédemment, une longueur d'interaction $L_{fission}$ nécessaire pour que la fission de soliton ait lieu est définie par l'intermédiaire de la longueur de dispersion L_D et le nombre de solitons N_{sol} [33] :

$$L_{fission} \approx \frac{L_D}{N_{sol}} \quad (1.42)$$

La longueur de dispersion L_D est définie grâce à la largeur à mi-hauteur (FWHM) Δt de l'impulsion et le paramètre de GVD β_2 de la dispersion [33] :

$$L_D = \frac{\Delta t^2}{1,763^2} \frac{1}{|\beta_2|} \quad (1.43)$$

Le nombre de solitons N_{sol} est dépendant de la puissance crête de l'impulsion, du paramètre γ traduisant la non-linéarité de la fibre, de la durée d'impulsion Δt et du coefficient de GVD β_2 [33].

$$N_{sol} = \sqrt{\frac{\gamma P_{crête} \Delta t^2}{|\beta_2|}} \quad (1.44)$$

La fission de soliton a une influence très importante sur la génération de SC. En effet, la génération de solitons d'ordre 1 entraîne la génération d'ondes dispersives en régime de dispersion normale par transfert d'énergie du soliton. Pour un soliton d'une puissance crête $P_{crête}$ et généré à une fréquence ω_s , une onde dispersive sera générée à une fréquence ω_{DW} selon la relation [33] :

$$\beta(\omega_s) - \frac{\omega_s}{v_{g,s}} + (1 - f_R)\gamma P_{crête} = \beta(\omega_{DW}) - \frac{\omega_{DW}}{v_{g,s}} \quad (1.45)$$

Avec $v_{g,s}$ la vitesse de groupe du soliton et f_R la contribution Raman du soliton. La Figure 1-18 (a) et (b) montre l'impact de la diffusion Raman sur la propagation du soliton et l'onde dispersive associée. Le soliton, en raison de la diffusion Raman, a une vitesse de propagation et un coefficient de dispersion β_2 locaux. Cela se traduit sur les simulations numériques par une raie intense qui se courbe dans le domaine temporel en raison de la diffusion Raman et atteint de plus hautes longueurs d'ondes dans le domaine spectral. Les ondes dispersives associées ne sont pas directement sujettes à la diffusion Raman mais sont sujettes à la longueur d'onde du soliton associé et l'onde dispersive représentée par une droite (retardée par rapport au soliton dans le domaine temporel) devient alors plus diffuse puisque le transfert d'énergie est moins important.

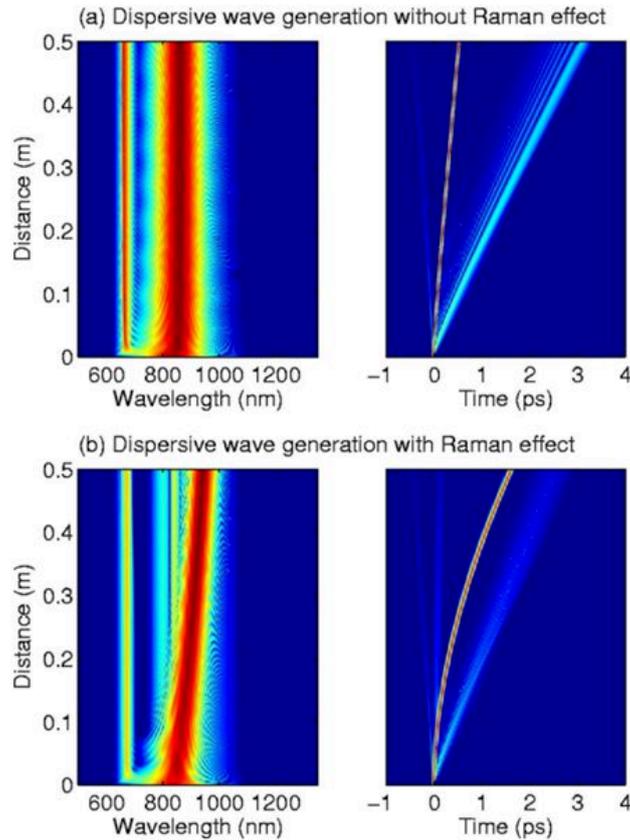


Figure 1-18 : Simulations numériques de génération de supercontinuum sans prendre en compte l'effet Raman (a) et avec (b). [33]

Finalement, les solitons et les nouvelles fréquences générées par les effets non linéaires se propagent dans la fibre [33] jusqu'à ce que les pertes optiques du milieu deviennent prédominantes. Un cas usuel de supercontinuum dans une fibre présentant un zéro de dispersion proche de la longueur d'onde pompe est présenté en Figure 1-19.

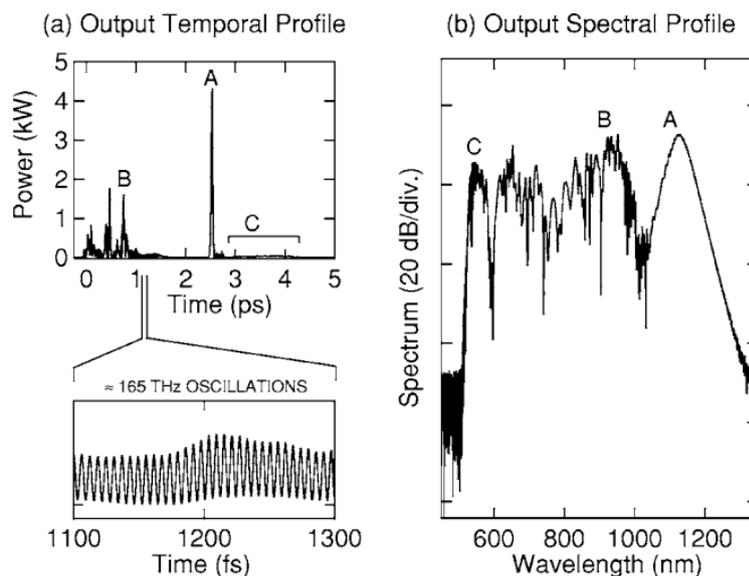


Figure 1-19 : représentation (a) temporelle et (b) spectrale d'un supercontinuum. Les zones A, B et C sont les correspondances temporelles et spectrales des spectres. [33]

Sur cette figure, la zone B correspond au premier élargissement spectral lié à la SPM. La zone A correspond au soliton éjecté suite à la fission de soliton poursuivie par la diffusion Raman et enfin la zone C correspond aux ondes dispersives générées en réponse au soliton et à son décalage vers les hautes longueurs d'onde.

6. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté ce qu'était un matériau vitreux. Après l'avoir défini en nous appuyant sur les études menées par Zachariasen, Zarzycki et plus récemment Carter, nous avons étudié les paramètres physiques linéaires permettant de caractériser ce matériau, à savoir la fenêtre de transparence du verre ainsi que les différentes sources d'absorption, son indice optique et les propriétés liées à cet indice (réflexion, réfraction et dispersion). Ce matériau, utilisé sous forme de fibre optique, va acquérir certaines propriétés : modification de la dispersion, confinement et propagation de la lumière. Excitée par une onde suffisamment intense, une fibre optique présente alors des propriétés non linéaires.

Toutes ces propriétés associées de manière adéquate permettent d'optimiser les phénomènes non linéaires. Nous allons voir dans le chapitre 2 qu'associer les caractéristiques optogéométriques (faible aire effective, gestion de la dispersion) avec un choix réfléchi du matériau vitreux (forts contrastes d'indice, indices non linéaires élevés, pertes optiques faibles) et une pompe laser adéquate permettra de générer des supercontinua efficaces.

Bibliographie

- [1] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [2] J. Zarzycki, "Glass structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 52, no. 1-3, pp. 31–43, 1982.
- [3] C. B. Carter, M. G. Norton *et al.*, *Ceramic materials: science and engineering*. Springer, 2007, vol. 716.
- [4] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*. L'Editeur: EDP Sciences, 2005.
- [5] K. Saito and A. Ikushima, "Absorption edge in silica glass," *Physical Review B*, vol. 62, no. 13, p. 8584, 2000.
- [6] A. Chavez-Pirson, D. L. Rhonehouse, and D. T. Nguyen, "IR supercontinuum source using low-loss heavy metal oxide glasses," Aug. 26 2014, US Patent 8,818,160.
- [7] (29-03-2019) Spectral calc. [Online]. Available: http://www.spectralcalc.com/-spectral_browser/db_intensity.php
- [8] J. Sanghera, L. Busse, and I. Aggarwal, "Effect of scattering centers on the optical loss of As₂S₃ glass fibers in the infrared," *Journal of applied physics*, vol. 75, no. 10, pp. 4885–4891, 1994.
- [9] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [10] M. Bass, E. W. V. Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, "Handbook of optics volume II devices, measurements," *Handbook of Optics Volume II Devices, Measurements, and Properties 2nd edition by Michael Bass, Eric W. Van Stryland, David R. Williams, William L. Wolfe New York, NY: McGraw-Hill, INC, 1995, 1995.*
- [11] R. Taillet, *Optique physique: Propagation de la lumière*. De Boeck Supérieur, 2015.
- [12] D. Colladon, "La fontaine Colladon," *La Nature*, vol. 12, pp. 325–326, 1884.
- [13] B. Rajau. (2019) Fontaine laser. [Online]. Available: <https://phototheque.cnrs.fr/-index.php?idPageWeb=95&PHPSESSID=65f82ca5ais81r73sv7o90f300>
- [14] B. I. Hirschowitz, "Development and application of endoscopy," *Gastroenterology*, vol. 104, no. 2, pp. 337–342, 1993.
- [15] A. C. van Heel, "A new method of transporting optical images without aberrations," *Nature*, vol. 173, no. 4392, p. 39, 1954.
- [16] H. H. HOPKINS and N. S. KAPANY, "A flexible fibrescope, using static scanning," *Nature*, vol. 173, no. 4392, p. 39, 1954.
- [17] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, and T. Miyashita, "Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm ," *Electronics Letters*, vol. 15, no. 4, pp. 106–108, 1979.
- [18] S. Kawakami and S. Nishida, "Characteristics of a doubly clad optical fiber with a low-index inner cladding," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 10, no. 12, pp. 879–887, 1974.
- [19] J. P. Powers, *Introduction to fiber optic systems*. McGraw-Hill Professional, 1993.
- [20] D. Mogilevtsev, T. A. Birks, and P. S. J. Russell, "Group-velocity dispersion in photonic crystal fibers," *Optics letters*, vol. 23, no. 21, pp. 1662–1664, 1998.
- [21] M. Duhant, "Etude des sources supercontinuum à fibres transparentes dans le moyen infrarouge," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2012.
- [22] M. El-Amraoui, J. Fatome, J.-C. Jules, B. Kibler, G. Gadret, C. Fortier, F. Smektala, I. Skripatchev, C. Polacchini, Y. Messaddeq *et al.*, "Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers," *Optics express*, vol. 18, no. 5, pp. 4547–4556, 2010.
- [23] P. Kaiser, E. Marcatili, and S. Miller, "A new optical fiber," *Bell System Technical Journal*, vol. 52, no. 2, pp. 265–269, 1973.

- [24] T. Birks, P. Roberts, P. S. J. Russell, D. Atkin, and T. Shepherd, "Full 2-D photonic bandgaps in silica/air structures," *Electronics letters*, vol. 31, no. 22, pp. 1941–1943, 1995.
- [25] T. A. Birks, J. C. Knight, and P. S. J. Russell, "Endlessly single-mode photonic crystal fiber," *Optics letters*, vol. 22, no. 13, pp. 961–963, 1997.
- [26] J. Knight, T. Birks, P. S. J. Russell, and D. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding," *Optics letters*, vol. 21, no. 19, pp. 1547–1549, 1996.
- [27] C. Strutynski, "Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [28] W. Wadsworth, R. Percival, G. Bouwmans, J. Knight, and P. S. J. Russell, "High power air-clad photonic crystal fibre laser," *Optics Express*, vol. 11, no. 1, pp. 48–53, 2003.
- [29] L. Bigot and P. Roy, "Fibres à cristal photonique: 10 ans d'existence et un vaste champ d'applications," *Images de la physique*, pp. 71–80, 2007.
- [30] J. Knight, T. Birks, R. Cregan, P. S. J. Russell, and P. De Sandro, "Large mode area photonic crystal fibre," *Electronics Letters*, vol. 34, no. 13, pp. 1347–1348, 1998.
- [31] N. Mortensen, M. D. Nielsen, J. R. Folkenberg, A. Petersson, and H. R. Simonsen, "Improved large-mode-area endlessly single-mode photonic crystal fibers," *Optics Letters*, vol. 28, no. 6, pp. 393–395, 2003.
- [32] G. P. Agrawal, "Nonlinear fiber optics," in *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*. Springer, 2000, pp. 195–211.
- [33] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, "Supercontinuum generation in photonic crystal fiber," *Reviews of modern physics*, vol. 78, no. 4, p. 1135, 2006.
- [34] I. Savellii, "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," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2012.
- [35] A. Lemièrre, F. Désévéday, P. Mathey, P. Froidevaux, G. Gadret, J.-C. Jules, C. Aquilina, B. Kibler, P. Béjot, F. Billard *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum generation from 2 to 14 μm in arsenic- and antimony-free chalcogenide glass fibers," *JOSA B*, vol. 36, no. 2, pp. A183–A192, 2019.
- [36] G. Agrawal, *Applications of nonlinear fiber optics*. Elsevier, 2001.
- [37] F. Smektala, C. Quemard, V. Couderc, and A. Barthélémy, "Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 274, no. 1-3, pp. 232–237, 2000.
- [38] L. Sun, F. Chen, Y. Xu, Y. Huang, S. Liu, Z. Zhao, X. Wang, P. Zhang, S. Dai, and X. Zhang, "Investigation of the third-order nonlinear property of Ge–Se–Te glasses at mid-infrared," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 9, p. 816, 2016.
- [39] A. Kudlinski and A. Mussot. (2011) Sources supercontinuum à fibre optique - La révolution du laser blanc. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/recherche-et-innovation-en-physique-chimie-42114210/sources-supercontinuum-a-fibre-optique-in122/>
- [40] C. Kneis, "Investigation of mid-infrared supercontinuum generation in soft-glass fibers from a q-switched mode-locked 2 mm fiber laser," Ph.D. dissertation, 2016.
- [41] G. Genty, M. Lehtonen, and H. Ludvigsen, "Effect of cross-phase modulation on supercontinuum generated in microstructured fibers with sub-30 fs pulses," *Optics express*, vol. 12, no. 19, pp. 4614–4624, 2004.
- [42] C. V. Raman, "The molecular scattering of light," 1930.
- [43] C. Finot, B. Kibler, L. Provost, and S. Wabnitz, "Beneficial impact of wave-breaking for coherent continuum formation in normally dispersive nonlinear fibers," *JOSA B*, vol. 25, no. 11, pp. 1938–1948, 2008.

Chapitre 2

Verres pour le moyen
infrarouge

1. INTRODUCTION.....	36
2. CHOIX DES VERRES POUR APPLICATIONS DANS L'IR.....	37
2.1. Transmission	37
2.2. Indice linéaire, non linéaire et dispersion.....	39
3. VERRES D'OXYDE DE TELLURE ET CHALCOGENURES	41
3.1. Paramètres thermiques.....	41
3.2. Condition de vitrification, et composition des systèmes vitrifiables	42
3.2.1. Verres de tellurite	42
3.2.2. Verres de chalcogénures	45
3.3. Absorptions dans le moyen infrarouge.....	46
3.4. Purification des verres	49
3.4.1. Verres de tellurite	49
3.4.2. Verres de chalcogénures	52
4. GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS CES VERRES.....	55
5. CONCLUSIONS.....	61

1. Introduction

Le premier supercontinuum généré dans une fibre optique est réalisé en 1970 par Alfano *et al.* [1]. L'élargissement spectral s'étend sur 300 nm dans une fibre borosilicate pompée à 530 nm. Il faut attendre l'an 2000 pour qu'un SC large de 600 nm soit obtenu dans une fibre à cristal photonique (PCF) en silice [2]. Depuis, les élargissements spectraux réalisés dans les fibres en verre de silicate peuvent dépasser 1 μm de large [3]. Dans les verres non silice tels que les fluorures, les oxydes lourds ou encore les verres de chalcogénures les progrès réalisés ont aboutis à la génération de SC s'étendant sur plusieurs microns, du visible jusqu'à 4-5 μm pour les fluorures et tellurites [4, 5] et de 1-2 à 10-15 μm pour les verres de chalcogénures selon la composition [6, 7]. Deux fenêtres spectrales sont particulièrement prisées dans le moyen infrarouge : 3-5 μm et 8-14 μm (Figure 2-1). Ces gammes spectrales correspondent aux fenêtres de transparence atmosphérique. Elles permettent par exemple de réaliser de la spectroscopie d'absorption sans être perturbé par l'atmosphère, à condition d'avoir une source laser recouvrant tout ou partie de ces fenêtres de transparence atmosphérique.

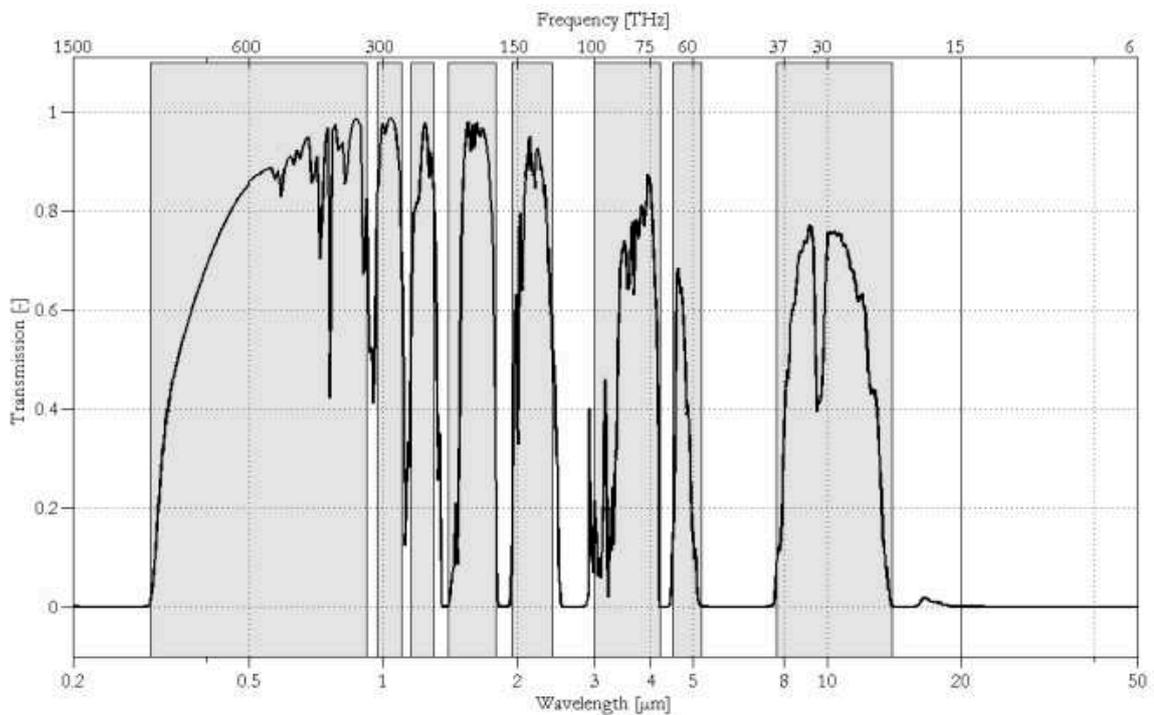


Figure 2-1 : Spectre de transmission de l'atmosphère terrestre. [8]

Pour de nombreuses applications comme la détection de gaz [9], l'analyse chimique [10] ou encore le diagnostic médical [11, 12], on a cherché à générer des SCs s'étendant dans l'IR pour atteindre les fenêtres de transparence atmosphérique. En effet, de nombreux gaz à effet de serre ou espèces chimiques polluantes présentent des absorptions intenses entre 3 et 5 μm (CH_4 , H_2O , OH , CO_2 , SO_2 , N_2O , CO , O_3 ...) ou entre 8 et 15 μm (H_2O , CO_2 , N_2O , O_3 ...) comme le montre la Figure 2-2. On y voit les intensités des absorptions de ces espèces chimiques en fonction de la longueur d'onde. L'intensité des absorptions est exprimée en $\text{cm}^{-1}/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$ qui correspond à l'unité usuellement utilisée par la base de données HITRAN qui compile les paramètres spectroscopiques de nombreuses espèces chimiques. Cette unité représente l'intégrale de la bande d'absorption rapportée à la densité volumique de molécules à une pression donnée. Un SC couvrant ces gammes spectrales apparaît alors comme une solution pour effectuer de la spectroscopie d'absorption.

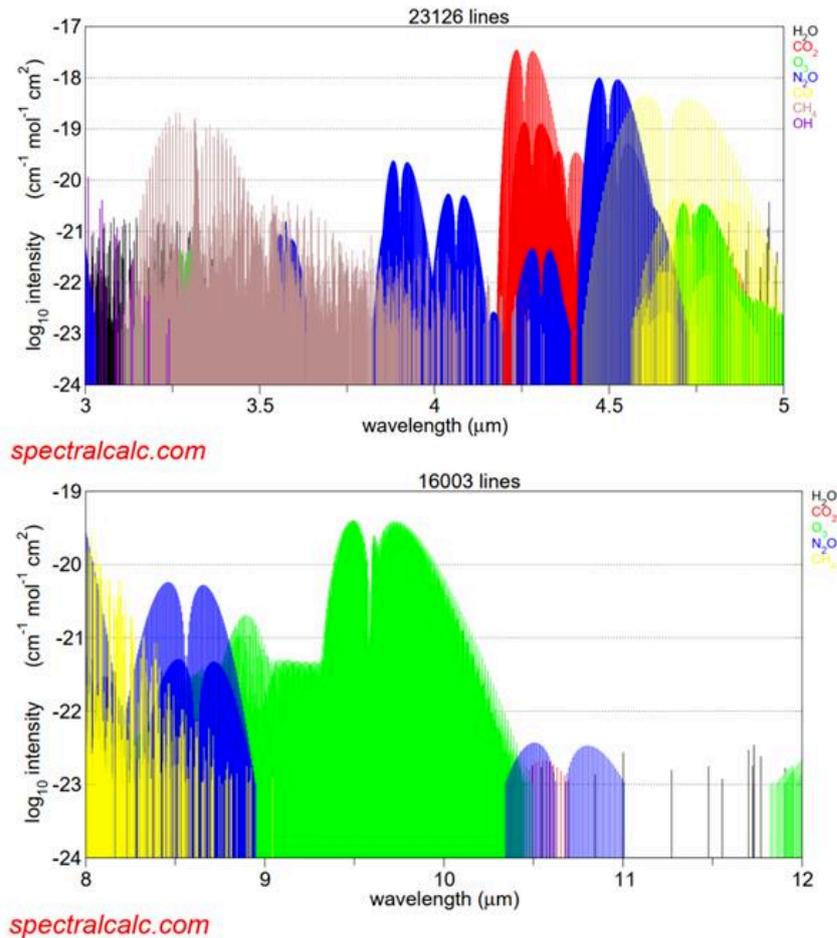


Figure 2-2 : Espèces chimiques absorbant dans les fenêtres de transparence atmosphérique [13]

Pour générer de tels SCs, il faut déterminer le matériau idéal et optimiser sa mise en œuvre en termes de qualité optique, mise en forme (guide d'onde) ainsi que ses caractéristiques opto-géométrique (profil d'indice de réfraction, profil transversal, dispersion chromatique...). Ainsi, de nombreux paramètres tels que la transparence, l'indice linéaire et non linéaire des verres, les paramètres thermiques ou encore les sources d'absorptions doivent être pris en compte et étudiés.

2. Choix des verres pour applications dans l'IR

2.1. Transmission

Avant tout, il est nécessaire que le verre soit transparent sur la gamme spectrale recherchée. La Figure 2-3 représente les bandes de transparence des verres massifs (bulk) dans l'infrarouge. Les verres de silice étant transparents jusqu'à 4,5 μm (≈15%T sur bulk), d'autres systèmes vitreux doivent être étudiés pour réaliser des SCs s'étendant dans le moyen infrarouge (mIR) au-delà de 5 μm.

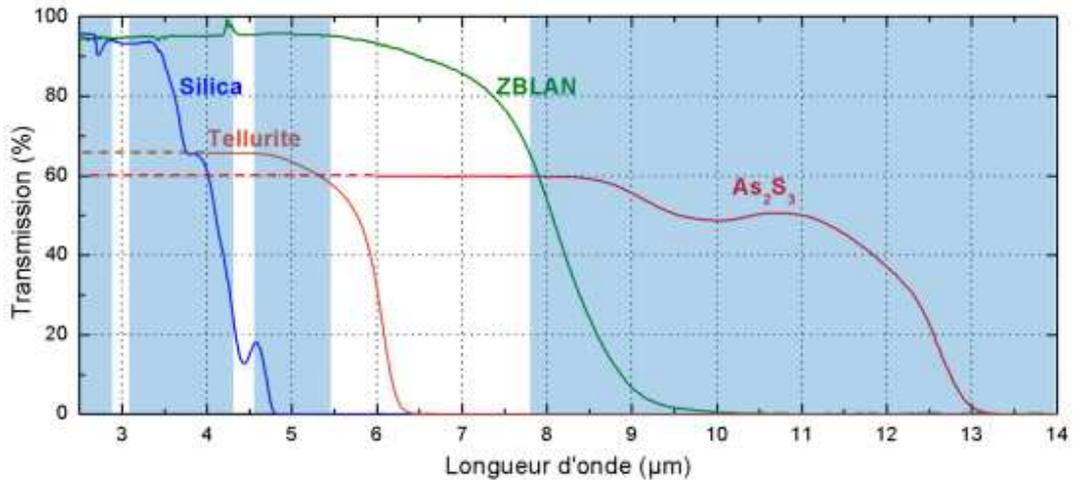


Figure 2-3 : Limite infrarouge (IR) de transparence des verres de silice (bleu), tellurite (orange), fluorure (vert) et chalcogénure (rouge). Les zones en bleu correspondent aux bandes de transparence de l'atmosphère. [14]

Depuis la fin du XX^{ème} siècle, les verres de fluorures [15], tellurites [16] et chalcogénures [17] sont étudiés et développés en vue d'applications dans le moyen infrarouge. Le verre de fluorure le plus répandu est le ZBLAN (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF). Il transmet jusqu'à 9 μm (≈10%T) et peut donc convenir pour travailler dans la fenêtre 3-5μm. Les verres de tellurite sont des verres composés d'oxydes lourds à base du formateur TeO₂. Ils transmettent la lumière jusqu'à 6,3 μm sur bulk (≈10%T) et peuvent donc être utilisés dans la fenêtre 3-5 μm. Parmi les verres de chalcogénures, le verre As₂S₃ est le plus utilisé, connu depuis 1950 [17]. Il transmet jusqu'à 12,7μm (≈10%T) mais sa transmission diminue à partir de 11,5 μm, empêchant le travail sur fibre optique dans la fenêtre de transparence atmosphérique 8-12 μm. Cependant les verres de chalcogénures peuvent aussi être à base de tellure ou de sélénium, ces éléments étant responsables de différences significatives sur la fenêtre de transparence et autres propriétés. Par exemple un sulfure tel qu'As₂S₃ a une barrière multiphonon à environ 12,5 μm, pour un verre de sélénium elle se situe à 17 μm et elle peut être repoussée jusqu'à plus de 25 μm en utilisant un verre riche en tellure (Figure 2-4). Notons que sans être visible sur la Figure 2-4, un verre de GeTeAgI a été développé en 2017 et transmet au-delà de 30 μm [18].

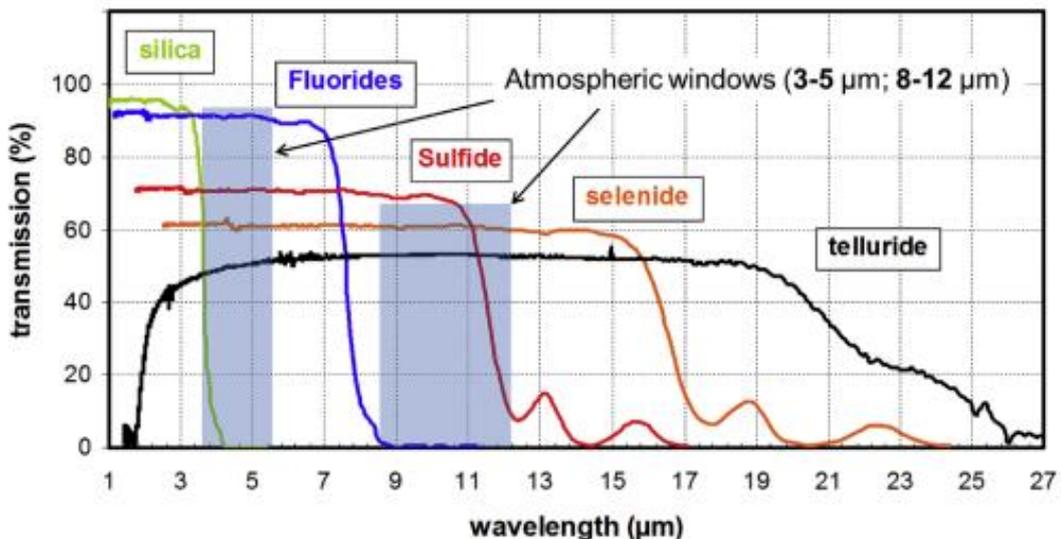


Figure 2-4 : Transparence des verres de silice (vert), fluorure (bleu), soufre (rouge), sélénium (orange) et tellure (noir). [19]

2.2. Indice linéaire, non linéaire et dispersion

Un deuxième paramètre important est l'indice de réfraction du verre. La forte polarisabilité des verres de tellurites et de chalcogénures leur confère un indice particulièrement élevé ($n \geq 2$) alors qu'il est plus faible ($n \approx 1,5$) dans le cas des verres de silice et de fluorure. En pratique, les indices non linéaires augmentent avec l'indice linéaire. On peut donc en première approximation estimer que plus l'indice linéaire est élevé, plus l'indice non linéaire est important. Ceci se vérifie pour les familles de verre étudiées, comme l'illustre la Figure 2-5.

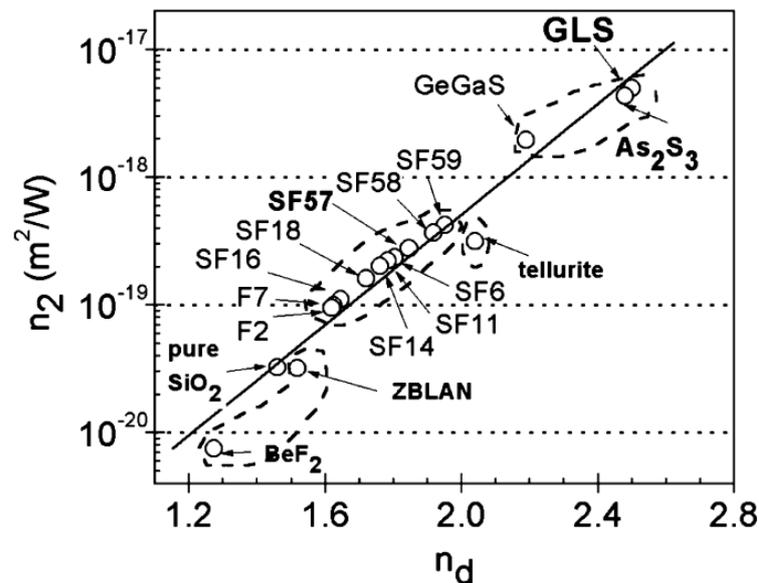


Figure 2-5 : Visualisation de l'indice de réfraction non linéaire en fonction de l'indice de réfraction linéaire. [20]

La silice et les verres de fluorure sont les verres qui possèdent l'indice non linéaire le plus bas ($n_2 \approx 2.10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$). Celui des verres de tellurite est d'un ordre de grandeur supérieur à celui de la silice ($1,7.10^{-19} < n_2 < 5.10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$) [21, 22, 23] et celui des verres de chalcogénures est compris entre 10^{-18} et $10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ selon la composition, en particulier en fonction du chalcogène utilisé [24, 25]. Ainsi, vis-à-vis de ce paramètre, les verres de tellurite et de chalcogénures sont les plus aptes à fournir des résultats prometteurs.

L'indice linéaire et l'indice non linéaire dépendent de la composition du verre. La grande adaptabilité de la composition nous permet d'ajuster ces paramètres en fonction des caractéristiques recherchées. Dans le cas des verres de tellurite, en substituant du TeO_2 par un élément moins polarisable, on va être en mesure de diminuer l'indice du verre. Par exemple, dans le système $\text{TeO}_{2(80-x)}\text{-ZnO}_{20}\text{-BaO}_x$, l'indice linéaire diminue lorsque la proportion en TeO_2 diminue [26]. Il est aussi possible de diminuer l'indice linéaire en ajoutant dans la composition d'autres oxydes comme le GeO_2 (abaissement de la valeur de l'indice jusqu'à environ 1,7 à $1,55 \mu\text{m}$ [27]). A l'inverse, PbO , Bi_2O_3 , Tl_2O , WO_3 , Ta_2O_5 , Na_2O et Nb_2O_5 contribuent à l'augmentation de l'indice de réfraction. Ainsi, des compositions atteignant un indice de réfraction de 2,2 à $1 \mu\text{m}$ ont été obtenues [28]. Dans le cas des verres de chalcogénures, un séléniure-sulfure ($\text{Ge}_{23,8} - \text{S}_{57,1} - \text{Se}_{19,1}$) aura un indice linéaire plus faible qu'un séléniure type GeSe_4 car le soufre est moins polarisable et moins dense que le sélénium [6]. Un tellurure aura un indice linéaire plus élevé qu'un verre de séléniure car il est plus polarisable et plus dense. L'indice d'un verre avec 77.5% de tellure ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{17,5}\text{Te}_{77,5}$) a été estimé à 3,3 entre 3 et $15 \mu\text{m}$ en 2006 [29].

La dispersion du matériau est elle aussi un paramètre limitant dans le cadre de la génération de supercontinuum. Si le zéro de dispersion est situé trop loin dans l'IR ($> 4 \mu\text{m}$), il sera difficile de pomper efficacement les fibres en raison de la non-disponibilité de sources laser pulsées suffisamment puissantes. En effet, on a vu dans la section 5.3 du chapitre 1 qu'un pompage en régime de dispersion anormale proche du ZDW favorise la génération de supercontinuum, en particulier vers le MIR, en raison de l'établissement d'un régime solitonique accessible uniquement en régime de dispersion anormale. Pour les verres de tellurite, le ZDW est généralement situé aux environs de $2,2 \mu\text{m}$ [30], ce qui est accessible avec des sources laser commerciales. Les verres de chalcogénures ont un ZDW situé plus loin dans l'IR (à $5 \mu\text{m}$ pour un verre As_2S_3 [31]) qui nécessite d'ajuster la géométrie de la fibre pour diminuer la longueur d'onde du ZDW. Le Tableau 2-1 recense les valeurs des différents paramètres intervenant dans le choix du verre pour différentes familles de verres. Le choix de la limite IR a été choisi arbitrairement à 5 cm^{-1} de pertes quand cela a été possible (ce qui correspond à une transmission d'environ 20% pour un échantillon de 3 mm d'épaisseur).

Tableau 2-1 : Propriétés optiques des différentes familles de verres.

Verre	Limite UV/vis Bulk (μm)	Limite IR Bulk (μm)	n_1	$n_2 \times 10^{-19}$ (m^2/W)	ZDW (μm)	Références
Chalcogénures						
GSL	0,55	10,0	2,41 ($1,55\mu\text{m}$)	21,6 ($1,55\mu\text{m}$)	-	[32, 33, 34]
As_2S_3	0,55	12,3	2,44 ($1,55\mu\text{m}$)	59,4 ($1,55\mu\text{m}$)	4,81	[35, 36, 37, 34, 38, 39]
As_2Se_3	1,00	19	2,81 ($1,55\mu\text{m}$)	130 ($1,55\mu\text{m}$)	6	[40, 41]
GeTe_4	1,8	22	$\sim 3,3$ ($4\text{-}16\mu\text{m}$)	-	-	[42, 43]
GeSe_4	0,73	17	2,46 ($1,06\mu\text{m}$)	130 ($1,06\mu\text{m}$)	-	[25, 44, 45, 43]
$\text{Te}_{75}\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}$	2	21	3,43 ($4 \mu\text{m}$)	-	-	[46, 6]
Fluorures						
ZBLAN	0,20	7,0	1,5 ($1,06\mu\text{m}$)	0,33 ($1,06\mu\text{m}$)	1,62	[34, 47, 48, 49, 50]
Oxydes						
Silicates	0,19	4,6	1,45 ($1,06\mu\text{m}$)	0,27 ($1,06\mu\text{m}$)	1,26	[34, 51]
Silicates de Plomb	0,40	3	1,81 ($1,06\mu\text{m}$)	4,1 ($1,06\mu\text{m}$)	2,00	[20, 34]
Oxyde de Bismuth	0,45	8,0	2,02 ($1,55\mu\text{m}$)	3,2 ($1,55\mu\text{m}$)	2,29	[52, 53, 54]
Phosphates	0,25	2,6	1,5 ($1,06\mu\text{m}$)	$< 0,9$ ($1,06\mu\text{m}$)	-	[55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]
Germanates	0,32	5,5	1,80 ($1,06\mu\text{m}$)	2,2 ($1,06\mu\text{m}$)	1,78	[34, 62, 63, 64, 65]
Tellurites	0,38	6,2	2,03 ($1,55\mu\text{m}$)	5,1 ($1,55\mu\text{m}$)	2,24	[14, 34]

Les verres de silice et les verres de phosphate ne couvrent pas suffisamment la gamme spectrale infrarouge sous forme de fibre optique (coupure à $2,4 \mu\text{m}$ [66] et $1,8 \mu\text{m}$ [67] respectivement). Les verres de fluorures possèdent une fenêtre de transmission allant jusqu'à $8\mu\text{m}$, supérieure aux verres de tellurite (coupure à $6\mu\text{m}$) mais leur indice non linéaire est plus faible et équivaut à celui de la silice (environ $0,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$). Les verres de tellurite sont idéaux pour travailler dans la fenêtre de transparence atmosphérique $3\text{-}5\mu\text{m}$ grâce à leur indice non linéaire plutôt élevé et leur ZDW situé vers $2,2 \mu\text{m}$. Les verres d'oxyde de bismuth et les verres de germanate sont deux autres possibilités de verres mais leurs indices non linéaires sont plus faibles que celui du verre de tellurite. De plus, leur mise en œuvre est plus difficile en raison de leur importante T_g et température de synthèse. La

synthèse de ces verres nécessiterait donc des fours adaptés (à induction par exemple) et rendrait plus complexe les installations de la boîte à gants. Bien que les tellurites aient un indice non linéaire plus faible que les verres de chalcogénure, celui-ci est suffisamment élevé pour générer efficacement des SCs jusqu'à 5 μ m [68].

Pour atteindre la seconde fenêtre de transmission atmosphérique (8-14 μ m), on se tourne vers les verres de chalcogénures. En termes de transmission, pour dépasser 12 μ m il est nécessaire de considérer les séléniures et les tellures. GeTe₄ transmet jusqu'à 22 μ m [43], As₂Se₃ transmet jusqu'à 19 μ m [69] et GeSe₄ transmet jusqu'à 17 μ m [43]. Considérant l'indice linéaire de GeTe₄ et la tendance selon laquelle l'indice non linéaire augmente avec l'indice linéaire, GeTe₄ semble le plus performant des verres chalcogénures. Pour autant il faut rester vigilant avec ce genre de considération car pour un même indice de réfraction des verres As₂S₃ et GeSe₄ correspond deux valeurs d'indice non linéaire variant du simple au double (voir Tableau 2-1). Finalement, les verres GeSe₄, GeTe₄ et As₂Se₃ semblent les plus pertinents pour la génération de supercontinuum au-delà de 12 μ m.

En conclusion les critères optiques nous conduisent à sélectionner les verres de tellurites et de chalcogénures qui permettent de couvrir respectivement la fenêtre 3-5 μ m et 8-14 μ m voir les deux pour les verres de chalcogénures.

3. Verres d'oxyde de tellure et chalcogénures

3.1. Paramètres thermiques

L'ensemble des paramètres thermiques (Température de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_x , coefficient d'expansion thermique CET...) permet encore d'affiner la sélection des compositions de verre. En effet, les procédés de mise en forme, tel que le fibrage, en vue d'obtenir un guide d'onde, nécessite de porter le verre à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Cette étape présente donc un risque de cristallisation pour le verre d'autant plus important que l'écart T_g-T_x est faible.

Les verres de tellurite et de chalcogénures sont dits "soft glass", c'est-à-dire que leur température de transition vitreuse T_g est basse (100 – 500°C). Rappelons que la température de transition vitreuse est la température pour laquelle la viscosité du matériau équivaut à 10¹³ poises. Au-dessus de cette température (en dessous d'une viscosité de 10¹³ poises), le matériau est malléable. Pour des verres de tellurite, la T_g est comprise entre 250 à 450°C. Cette température diminue pour les verres de chalcogénures : 150 - 300°C. La mise en forme du matériau s'effectue donc à une température supérieure à T_g mais sans dépasser la température de cristallisation T_x . À T_x , la viscosité du matériau et l'énergie du système sont suffisants pour que l'état métastable propre au verre s'efface en faveur de l'arrangement atomique cristallin. Cet arrangement cristallin, même s'il est présent en très faible proportion dans le verre, génère de la diffusion du signal lumineux qui a pour conséquence une perte de transmission. On appelle verre court un verre dont la viscosité évolue rapidement en fonction de la température. C'est-à-dire que sa viscosité η diminue beaucoup quand la température T augmente (pente forte de la courbe $\eta=f(T)$). Pour une élévation de température donnée au-dessus de T_g la diminution de viscosité est nettement plus importante pour un verre court que pour un verre long. Il y a plusieurs ordres de grandeur d'écart. Ce comportement est illustré sur la Figure 2-6 reproduite de Feng *et al.* [20].

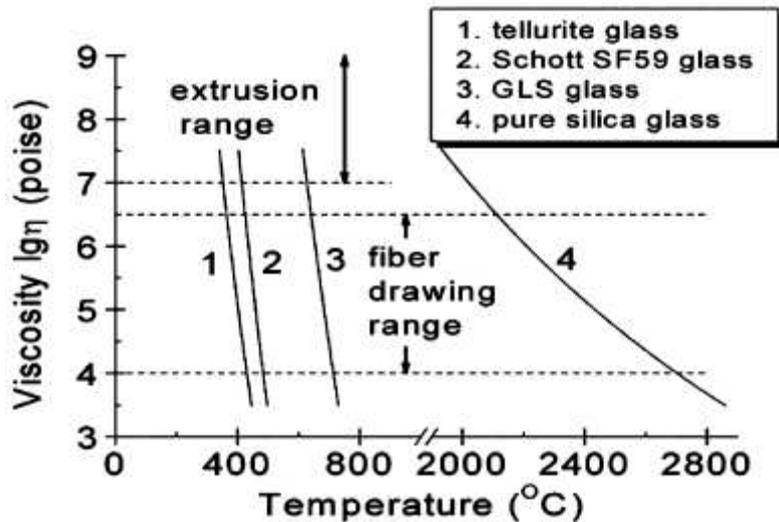


Figure 2-6 : Viscosité de plusieurs verres. 1) verre de tellurite ($75\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-5\text{Na}_2\text{O}$, mol%), 2) verre Schott SF59 ($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$, $\text{PbO} > 60\%$ mol), 3) verre GLS ($65\text{Ga}_2\text{S}_3-32\text{La}_2\text{S}_3-3\text{La}_2\text{O}_3$, mol%) et 4) verre de silice pure.

Empiriquement, nous constatons que la différence $\Delta T = T_x - T_g$ doit être d'au moins 100°C pour pouvoir étirer une fibre optique à partir d'un barreau de verre sans que celui-ci ne montre de signes de cristallisation. De nombreux verres offrent la possibilité d'être fibré : les verres de tellurite associés à des oxydes de zinc ou des oxydes de tungstène ($\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{R}_x\text{O}_y$ et $\text{TeO}_2-\text{WO}_3-\text{R}_x\text{O}_y$ où R_xO_y est un autre oxyde comme Na_2O , La_2O_3 , Nb_2O_5 ...) [70, 71], les verres de chalcogénures, soufre ou sélénium associés à de l'arsenic (As_2Se_3 , As_2S_3) [72] ou alors des verres à base de germanium associés à du sélénium (GeSe_4 [73]) et de l'antimoine (GeSeSb [74]).

3.2. Condition de vitrification, et composition des systèmes vitrifiables

3.2.1. Verres de tellurite

Les verres de tellurite sont mentionnés pour la première fois par Berzelius en 1834 [75] et la première mise en œuvre date de 1913 [76]. Il faut attendre 1994 pour voir ce verre étiré sous forme de fibre optique [77]. Les verres de tellurites sont des verres d'oxydes lourds dont l'indice linéaire est particulièrement haut pour des oxydes ($n \approx 2$), permettant ainsi un confinement fort de la lumière. Le verre de tellurite est l'un des verres d'oxyde lourd qui possède la bande de transparence la plus large du côté infrarouge [78] et ses paramètres thermiques font de ce verre un verre facile à mettre en œuvre.

Selon Zachariasen [79], un oxyde doit satisfaire plusieurs conditions pour former un réseau vitreux :

- 1 - Le nombre d'oxygènes autour du cation (en l'occurrence Te^{4+}) doit être petit.
- 2 - Chaque oxygène doit au maximum être lié à deux cations.
- 3 - Les polyèdres formant les oxydes peuvent partager des sommets mais ni arêtes ni faces.
- 4 - Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Pour autant, toutes ces règles ne semblent pas irréfutables. Selon Cooper [80], si les polyèdres sont des tétraèdres, ceux-ci peuvent alors partager une arête et 2 sommets avec leurs voisins.

Une matrice vitreuse est constituée d'oxydes formateurs, et potentiellement d'oxydes modificateurs et intermédiaires. Parmi les formateurs de réseau des verres d'oxydes, on retrouve les cations tels que SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 et évidemment TeO_2 dont la valence varie de 2 à 6. Ces

cations forment des liaisons iono-covalentes avec l'oxygène, constituant ainsi des polyèdres de faible coordinance. Ces polyèdres, liés par leur sommet (selon Zachariasen) ou par une arête et deux sommets opposés (selon Cooper), forment le réseau vitreux.

Les oxydes modificateurs sont en général des oxydes alcalins (Na_2O , K_2O , Li_2O) ou alcalino-terreux (CaO , BaO). Ces oxydes, insérés dans le bain liquide d'un oxyde formateur, vont engendrer une rupture de liaison entre le cation de l'oxyde formateur et l'oxygène, générant ainsi des oxygènes non pontants au milieu des oxygènes pontant de la matrice vitreuse. La présence d'oxygènes non pontants dans la matrice engendre une diminution de la viscosité et donc de la température de transition vitreuse du verre, ce qui induit une mise en œuvre plus aisée du verre. De plus la polarisabilité des oxygènes non pontants étant plus importante que celles des oxygènes pontants, l'introduction de modificateurs tels que Na_2O dans les silicates par exemple entraîne une augmentation de l'indice [51]

Les oxydes intermédiaires ont une fonction définie moins précisément que pour les deux autres catégories d'oxydes et peuvent avoir le rôle à la fois d'oxyde formateur (s'insère dans le réseau) que d'oxyde modificateur selon la composition du verre. Dietzel propose une formule permettant de déterminer la « force de champ » A d'un oxyde [81]. Cette formule permet de classer les cations en fonction de leur interaction coulombienne :

$$A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2} \quad (2.1)$$

Où Z_c est la valence du cation, r_c son rayon ionique et r_o est le rayon ionique de l'ion oxygène O^{2-} . Pour les oxydes formateurs A est supérieur à 1 et pour les oxydes modificateurs A est inférieur à 0,35. Les oxydes intermédiaires ont une intensité de champ comprise entre ces deux valeurs. D'une manière générale, ils auront le rôle d'oxyde modificateur s'il y a peu d'ions alcalins dans la matrice alors qu'ils auront le rôle d'oxyde formateur s'il y a une proportion non négligeable d'ions alcalins dans la matrice. Par exemple dans le cas de ZnO s'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, Zn^{2+} joue le rôle de modificateur et crée deux oxygènes non pontants. En revanche, lorsqu'il y a suffisamment d'ions alcalins Zn^{2+} peut se placer en position de formateur (typiquement en position tétraédrique dans le cas des verres silicates ou germanates), l'équilibre des valences étant apportée par deux ions alcalins voisins. Le Tableau 2-2 classe les principaux éléments selon leur rôle (d'après la classification de Dietzel).

Tableau 2-2 : Intensité de champs des principaux cations utilisés dans les verres d'oxydes lourds

Elément	Valence Z_c	Rayon cation r_c (Å)	Intensité de champ A	Rôle de l'élément
W	6	0,60	1,500	Cations formateurs
Si	4	0,40	1,235	
B	3	0,25	1,102	
Nb	5	0,64	1,201	
Ge	4	0,53	1,074	
Te	6	0,97	1,068	
Ti	4	0,74	0,873	Cations intermédiaires
Al	3	0,53	0,805	
Zr	4	0,86	0,783	
Ga	3	0,62	0,735	
Be	2	0,41	0,610	
La	3	1,03	0,508	
Mg	2	0,86	0,392	
Zn	2	0,88	0,385	
Ca	2	1,14	0,310	Cations modificateurs
Pb	2	1,33	0,268	
Ba	2	1,35	0,264	
Li	1	0,90	0,189	
Na	1	1,16	0,153	
K	1	1,52	0,117	

L'oxyde de tellure qui est un oxyde formateur ne vitrifie cependant pas seul, il faut lui associer d'autres oxydes tels que ZnO ou Na₂O [82]. Le diagramme ternaire du système TZN a été établi par Savelii [83] (Figure 2-7) et met en évidence le domaine vitreux déterminé dans les conditions de trempe habituelles dont on dispose au laboratoire. Un verre dans ce système ne vitrifie qu'en présence d'au moins 60% TeO₂ et 90% TeO₂ maximum. Un verre dont le système serait binaire peut exister, ceci a été réalisé avec le système TeO₂-Na₂O [84]. Le verre TZN 80-10-10 sur lequel nous travaillerons est au centre de cette zone de vitrification du système, c'est donc un verre particulièrement stable.

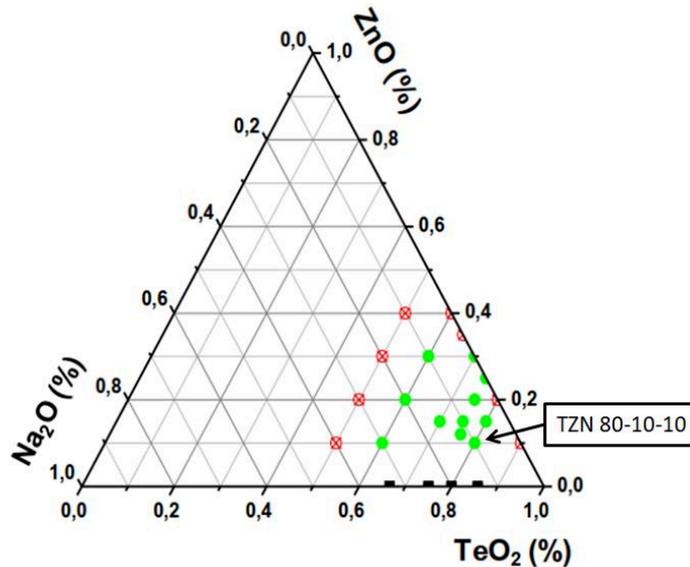


Figure 2-7 : Diagramme ternaire expérimental du système vitreux TZN. Les carrés noirs sont des compositions issues de la littérature, les ronds verts sont les compositions vitrifiées avec succès lors d'essais au laboratoire alors que les croix rouges sont les compositions ayant cristallisé lors de la synthèse du verre [83].

Dans le système TZN, l'oxyde de tellure est l'oxyde formateur. Il est associé à Na_2O comme oxyde modificateur qui a pour principal effet de diminuer la température de transition vitreuse du verre. L'oxyde de zinc est un oxyde intermédiaire qui, dans cette composition, a le rôle d'oxyde modificateur diminuant l'indice du verre du fait de sa faible polarisabilité par rapport au tellure. Dans les verres germano-tellurites tels que ceux du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-GeO}_2$ (TZNG), l'oxyde de tellure est partiellement substitué par l'oxyde de germanium induisant là encore une diminution de l'indice du fait de la faible polarisabilité de GeO_2 . Comme on le verra dans le chapitre 3, la température de fusion du germanium étant plus élevée que celle du tellure, il faut augmenter la quantité d'oxyde de sodium dans la composition TZNG pour diminuer sa température de transition vitreuse afin d'obtenir un verre thermiquement compatible avec le TZN80 et ainsi être en mesure de réaliser des fibres à saut d'indice.

3.2.2. Verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont des verres composés d'éléments chalcogènes (colonne VI du tableau périodique des éléments) tels que le soufre (S), le sélénium (Se) ou le tellure (Te) et sont associés à des éléments du groupe IV ou V du tableau périodique comme le germanium (Ge), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb). Le sélénium est un semi-conducteur photo-sensible dans le domaine du visible, il fait partie des matériaux utilisés pour fabriquer des panneaux photovoltaïques (couches minces CIGS : Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium), tout comme le tellure associé à du cadmium (Cd-Te). Le soufre, quant à lui, est un matériau isolant diélectrique utilisé principalement en solution d'acide sulfurique mais aussi en engrais (sulfates) ou en produit phytosanitaire fongicide par exemple. Ce matériau est bien plus abondant sur Terre que le sélénium ou le tellure. Selon le chalcogène présent majoritairement dans le verre, on obtient des verres rouges (sulfures) qui transmettent du visible à l'infrarouge ou alors un verre noir opaque (séléniures ou tellurures) en raison d'un band gap situé au-delà du domaine visible. Ces verres développés dès la fin du 20^{ème} siècle présentent de multiples intérêts. Parmi leurs avantages on peut citer leur grande transparence dans l'IR, une facilité de mise en œuvre du verre permettant de l'étirer sous forme de fibre optique, une atténuation sur fibre suffisamment faible pour être utilisée sur des longueurs de l'ordre de quelques mètres, un fort indice non linéaire et un indice linéaire élevé du fait de la forte polarisabilité

atomique (S^{2-} , Se^{2-} et Te^{2-}) [20]. L'indice de réfraction varie entre 2 [85] et 4 [86, 87] selon la composition. Ces caractéristiques permettent d'envisager d'utiliser ces verres dans des applications telles que des amplificateurs optiques [88], de la génération de supercontinuum [74, 89], du gain Raman [90], de la détection de formes de vie sur d'autres planètes [91], de l'interférométrie spatiale [92], des capteurs biologiques [93, 94] ou encore de la métrologie environnementale [95, 96]. Ces verres sont utilisés sous différentes formes : massifs, en couches minces ou étirés en fibres optiques monomodes, multimodes, à double indice ou microstructurées. En raison de la volatilité des éléments chalcogène, la synthèse s'effectue sous vide dans un tube en silice, matériau chimiquement inerte dans les conditions de synthèse ($T < 900^\circ\text{C}$). Selon le profil de fibre désiré, différentes techniques peuvent ensuite être utilisées (Stack and Draw, drilling, barreau dans tube...). Les verres de chalcogénures ont un zéro de dispersion situé au-delà de $4\ \mu\text{m}$, ce qui pénalise la génération de supercontinuum car il n'existe pas de sources laser commerciales compactes pouvant servir de pompe (forte puissance crête : énergie d'impulsion élevée et durée d'impulsion courte) émettant à de telles longueurs d'onde. L'élaboration d'un profil géométrique adéquat pour décaler vers les plus faibles longueurs d'onde la position spectrale de ce zéro de dispersion devient donc nécessaire avec ces matériaux.

Toutes les compositions ne sont pas vitrifiables. Des compositions comme As_2S_3 , As_2Se_3 ou $Ge-As-Se-Te$ ont fait leurs preuves [97, 69, 98] dans des applications de génération de supercontinuum mais toutes ces compositions contiennent des éléments toxiques que nous voulons éviter en accord avec la réglementation européenne REACH. C'est donc un critère supplémentaire à prendre en compte dans le choix du verre utilisable dans le mIR. Le règlement européen REACH (Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals) [99] vise à diminuer ou supprimer les espèces chimiques dangereuses pour la santé et l'environnement. Cela concerne en particulier l'arsenic, élément très présent dans la composition des verres de chalcogénures et qui est classifié cancérigène avéré.

Parmi les verres de chalcogénures, les trois éléments moins ou peu toxiques récurrents sont le Germanium, le Sélénium et le Tellure. On ne considère pas le soufre car comme dit précédemment, les verres à base de soufre ont une transmission dans l'IR trop limitée sous forme de fibre pour couvrir la fenêtre 8-12 μm . Le système vitreux que nous utiliserons à base de Ge, Se et Te est décrit plus en détail dans le chapitre 4.

3.3. Absorptions dans le moyen infrarouge

Les fenêtres de transmission des verres sont restreintes par les impuretés présentes dans le verre. Les absorptions liées aux impuretés peuvent provenir, soit des impuretés présentes dans les précurseurs, soit de réactions chimiques lors de la synthèse (avec l'atmosphère par exemple). Les précurseurs doivent donc être choisis avec soin et être de grande pureté. Pour la plupart des précurseurs utilisés lors de la synthèse des verres (TeO_2 , Na_2CO_3 , ZnO , Ge, Te, Se) des précurseurs purs à 99,999% sont disponibles commercialement. Seul le ZnF_2 possède une pureté de 99,995%. Le degré de pureté indiqué ne concerne que les impuretés inorganiques (métaux de transition par exemple) pour lesquels le dosage est plus aisé à réaliser. On ne connaît donc pas le degré de pollution de nos précurseurs vis-à-vis de la présence de carbone ou de molécules comme H_2O . L'eau et les groupements OH absorbent entre 1.3 - 2.3 et 2.6 et $3\ \mu\text{m}$ et les ions OH du composé $Te-OH$ formés lors de la réaction entre l'atmosphère et le bain liquide [100] absorbent entre 3 et $5\ \mu\text{m}$, voir Tableau 2-3.

La suppression de ces absorptions est primordiale pour garantir la transmission du verre et en particulier de la fibre, pour laquelle l'épaisseur traversée est de l'ordre du mètre ce qui exacerbe très fortement l'intensité des absorptions, dans le moyen IR.

Dans les verres de chalcogénures, il existe deux sources principales d'impuretés. La première source d'impuretés est celle provenant des précurseurs eux-mêmes qui contiennent, dans l'arsenic, 10 à 100 ppm at. d'éléments légers tels que l'hydrogène, l'oxygène, le carbone ou l'azote et 0,1 à 1,0 ppm at. de métaux résiduels [101]. La seconde source d'impuretés provient des ampoules en silice utilisées pour effectuer la synthèse des verres. L'hydrogène provenant de l'ampoule a un fort coefficient de diffusion et pénètre dans le bain liquide du verre. Il a été démontré que l'hydrogène provenant d'un verre de silice contenant 100 ppm d'hydrogène pénètre dans le bain liquide lors de la synthèse à partir de 650°C [102]. L'eau adsorbée à la surface de l'ampoule peut également réagir lors de la synthèse. Il faudra donc nettoyer efficacement et correctement la surface intérieure des ampoules.

Les principales liaisons chimiques absorbant dans le moyen infrarouge (entre 2 et 16 μm) sont donc l'eau moléculaire, M-O, M-OH, et M-H, avec M = Ge, Se ou Te...). Le Tableau 2-3 regroupe les différentes absorptions infrarouges typiques des verres de tellurite et de chalcogénures.

Tableau 2-3 : Absorptions liées à l'eau dans les verres d'oxyde de tellure et de chalcogénures

Longueur d'onde d'absorption (μm)	Espèce moléculaire	Références
Absorptions liées à l'eau ou aux groupements hydroxyles		
0,94	Eau moléculaire (H ₂ O)	[103, 104]
1,10		
1,38		
1,87		
2,63		
2,70		
2,77		
2,84		
3,03		
3,18		
3,27		
4,37		
6,3		
5,0 – 7,0		
1,44	OH	[104]
2,2		
2,9		
4,4		
Absorptions liées à l'oxyde de tellure		
3,03	Te-OH libre	[100, 105]
3,27	Te-OH faiblement liés par liaison hydrogène	[100, 105]
4,37	Te-OH fortement liés par liaison hydrogène	[100]
Absorptions liées aux éléments chalcogénures		
2,32	Se-H	[104, 106, 107, 73]
3,55		
4,15		
4,57		
5,0		
7,8	Ge-H	[104, 106]
4,95		
7,9	Ge-O	[104, 108]
12,8		
13,8	Te-O	[104]
14,4		
10,67	Se-O	[104, 106]
11,06		
15,3		

Une même liaison donne lieu à différentes longueurs d'ondes d'absorption. Dans le cas d'une fibre en silice, on peut expliquer ceci grâce au raisonnement de Plotnichenko [109] basé sur la liaison hydrogène. Il a montré que concernant ce type de liaison, il existe deux configurations pouvant se retrouver dans la silice. En première configuration, un hydrogène se lie avec un oxygène voisin alors

qu'en 2^{ème} configuration, les atomes d'hydrogène et d'oxygène des deux groupements Si-OH se lient entre eux. Il existe alors 4 fréquences de vibrations possibles correspondant à des énergies vibrationnelles proches mais différentes. Différentes configurations des groupements OH dans le verre sont présentées en Figure 2-8.

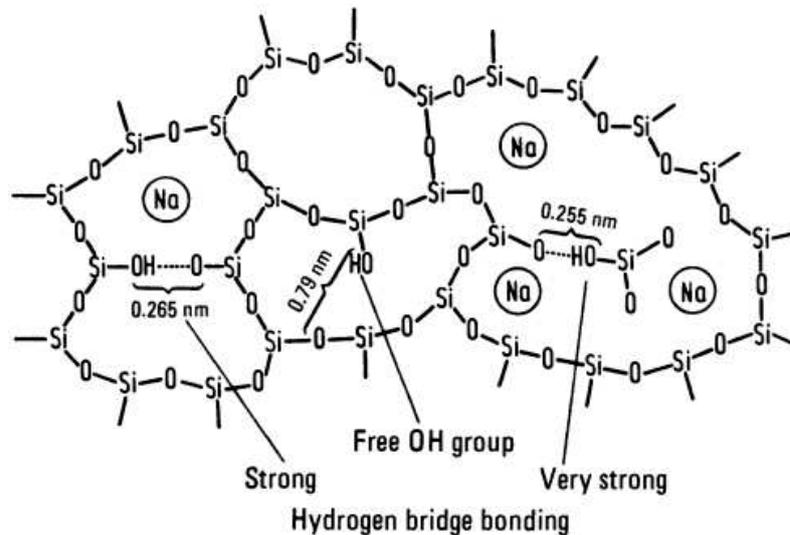


Figure 2-8 : Illustration de différentes incorporations des groupements OH dans un verre de silice [51]

Cette explication peut être appliquée aux autres familles de verres. Les longueurs d'onde d'absorption, du fait de la nature amorphe du verre, ne sont pas parfaitement définies entraînant un élargissement plus ou moins important des bandes d'absorption. Dans les verres de tellurite, Joshi [105] étudie l'évolution du centre de bande des absorptions des liaisons Te-OH et constate une variation du centre de bande en fonction du pourcentage d'OH présent dans le verre. Le centre de la bande initialement présent à 3,6 μm peut se décaler à 3,38 μm pour un pourcentage d'OH dans le verre passant de 56,46% à 35,93% par exemple.

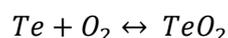
3.4. Purification des verres

Comme nous l'avons vu, de nombreuses pollutions chimiques dégradent la transmission du signal. Il y a donc nécessité de trouver des solutions pour purifier les verres et optimiser au maximum leur transmission. En fonction du type de verre (tellurite ou chalcogénure), différentes méthodes de purification sont à envisager.

3.4.1. Verres de tellurite

Dans le cas des verres de tellurite, nous contrôlons l'atmosphère de stockage des précurseurs ainsi que l'atmosphère de synthèse au moyen d'une boîte à gants et de fours de synthèse placés sous atmosphère contrôlée. Nous utilisons également des agents déshydratants dans la composition du verre chargés d'évacuer les groupements hydroxyles encore présents.

Le stockage des précurseurs en boîte à gants sous atmosphère sèche (quelques 0,1 ppm H_2O) permet d'éviter que des groupements hydroxyles ne s'adsorbent à la surface des précurseurs. Ensuite, la synthèse s'effectue sous flux d'oxygène ultra sec pour éviter la réduction de l'oxyde formateur [110] par la réaction :



Malgré ces précautions, des résidus de groupements hydroxyles ou d'eau peuvent rester présents dans la matrice vitreuse. Cette teneur en OH peut être estimée dans les verres de tellurite en se basant sur l'absorption à 3,3 μm . La concentration massique $[\text{OH}]_{\text{mass}}$ est définie en ppm massique par la relation :

$$[\text{OH}]_{\text{mass}} = \frac{m_{\text{OH}}}{m_{\text{OH}} + m_{\text{verre}}} \times 10^6 \approx \frac{m_{\text{OH}}}{m_{\text{verre}}} \times 10^6 \quad (2.2)$$

Où m_{OH} est la masse des ions OH dans le verre et m_{verre} est la masse du verre. Considérons 1 cm^3 de verre. Nous pouvons alors écrire :

$$m_{\text{verre}} = \rho_{\text{verre}} \text{ et } m_{\text{OH}} = \frac{[\text{OH}]}{N_A} M_{\text{OH}} \quad (2.3)$$

Avec ρ_{verre} la densité du verre (5,35 g/cm^3 pour les verres de tellurite [14]), M_{OH} la masse molaire des OH en g/mol , N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et $[\text{OH}]$ la concentration en ions des groupements hydroxyles présents dans le verre, exprimée en ions/ cm^3 . Cette concentration est exprimée comme suit :

$$[\text{OH}] = \frac{N_A}{\varepsilon} \alpha_{3,3\mu\text{m}} \quad (2.4)$$

Où ε et $\alpha_{3,3\mu\text{m}}$ sont respectivement le coefficient d'extinction molaire du groupement OH et le coefficient d'absorption mesuré à 3,3 μm . Le coefficient d'extinction molaire du groupement OH n'est pas connu dans le verre TZN [111]. Usuellement, c'est le coefficient d'extinction du groupement OH à 2,9 μm dans la silice qui est utilisé ($\varepsilon_{\text{silice}} = 49,1 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [103, 111, 112]. En combinant les 3 équations précédentes, nous pouvons exprimer la concentration des groupements OH dans le verre en ppm :

$$[\text{OH}]_{\text{mass}} = \frac{M_{\text{OH}}}{\varepsilon \rho_{\text{verre}}} \alpha_{3,3\mu\text{m}} \times 10^6 \quad (2.5)$$

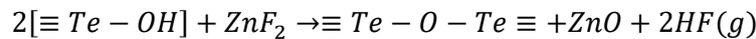
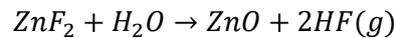
A partir de cette formule, nous déduisons un coefficient d'absorption du groupement OH de 0,0155 $\text{cm}^{-1}/\text{ppm}$, soit 15.5 $\text{dB}/\text{m}/\text{ppm}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur de 10 $\text{dB}/\text{m}/\text{ppm}$ dans le cas de la silice mentionnée dans la littérature par Humbach *et al.* [103]. Sachant que tous les 3dB l'intensité du signal est divisé par 2, il apparait absolument nécessaire d'éliminer ou de réduire au maximum le taux d'impureté OH.

Dans ce but une solution est l'emploi d'agents déshydratants. De nombreux composés peuvent être ajoutés ou substitués au sein de la composition du verre pour capter les groupements hydroxyles par réaction chimique lors de la synthèse et les extraire du bain liquide sous forme gazeuse. Le Tableau 2-4 regroupe les différents agents déshydratants utilisés classiquement.

Tableau 2-4 : Agents déshydratants utilisés pour purifier les verres de tellurite vis-à-vis des groupements hydroxyles.

Agent déshydratant	Références
ZnCl ₂	[113, 114]
NaCl	[115, 116]
PbCl ₂	[115, 116, 117]
NaF	[118]
BaF ₂	[117]
PbF ₂	[117]
CaF ₂	[117]
ZnF ₂	[100, 110, 111, 70]

Il apparaît 2 grands types d'agents déshydratants : les agents chlorés et les agents fluorés. Yue *et al.* [117] compare le résultat obtenu lors de l'utilisation d'un agent chloré (PbCl₂) et d'agents fluorés (BaF₂, PbF₂, CaF₂). Les composés fluorés permettent d'atteindre un coefficient d'absorption résiduel inférieur à celui obtenu avec PbCl₂. Yue *et al.* [117] a également montré que, pour la composition 69TeO₂-20ZnO-6La₂O₃-5X (où X est l'agent déshydratant), PbF₂ est plus efficace que CaF₂ qui est lui-même plus efficace que BaF₂. L'intérêt d'utiliser un agent déshydratant dont l'élément chimique de base est le même qu'un précurseur utilisé dans la composition du verre est de ne pas modifier la composition chimique du verre après réaction avec les groupements hydroxyles. Par exemple, dans le cas du verre 69TeO₂-15ZnO-5Na₂O-6La₂O₃-5ZnF₂, on utilise 5% de ZnF₂. Suite aux réactions ci-dessous :



La composition finale du verre est donc 69TeO₂-20ZnO-5Na₂O-6La₂O₃ si la consommation du composé fluoré est totale. La Figure 2-9 montre l'évolution des absorptions causées par les groupements hydroxyles dans les verres de tellurite pour des verres fabriqués à l'ICB en atmosphère ambiante, en boîte à gant (sous air ultra sec) et en boîte à gants avec un agent déshydratant (ZnF₂). A ce jour, ZnF₂ a fait ses preuves [100, 110, 111, 70] et est le composé déshydratant qui a permis d'obtenir le plus large supercontinuum généré dans une fibre optique tellurite [68].

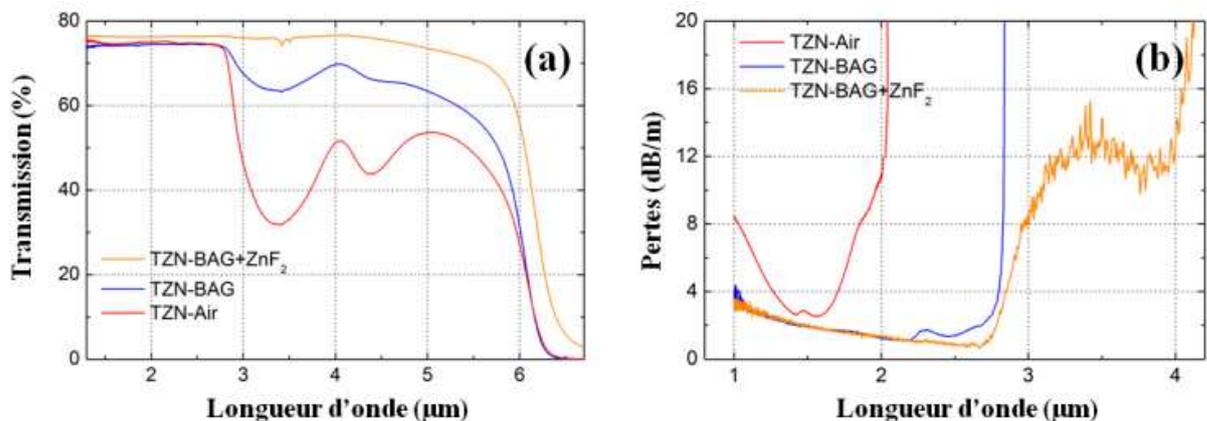


Figure 2-9 : (a) Spectre de transmission d'un verre TZN synthétisé sous air (rouge), en boîte à gants avec atmosphère contrôlée (bleu) et avec ajout d'agent déshydratant (jaune) et (b) courbes d'atténuation de fibres monoindices obtenues à partir de ces verres. [14]

Savelii *et al* [110] a étudié l'impact du pourcentage de ZnF_2 ; le coefficient d'absorption à $3 \mu m$ diminue lorsque le pourcentage de ZnF_2 augmente (voir Tableau 2-5) mais la stabilité thermique du verre se dégrade et passe de $\Delta T=165 \text{ }^\circ C$ à $\Delta T=105-110^\circ C$ en présence de ZnF_2 (Tableau 2-5). Les derniers résultats récents en termes de purification des verres de tellurites seront détaillés dans le chapitre 3.

Tableau 2-5 : Propriétés thermiques d'un verre de tellurite TZN 80-10-10 pour lequel des agents déshydratants ont été insérés dans la composition. [83]

Echantillons	T_g ($^\circ C$)	T_x ($^\circ C$)	$\Delta T=T_x-T_g$ ($^\circ C$)	OH résiduel (ppm)	Atténuation (dB/m)
80TeO₂-10ZnO-10Na₂O (sous air)	285	450	165	480	3350
80TeO₂-10ZnO-10Na₂O (sous oxygène)	285	450	165	15	95
80TeO₂-7,5ZnO-2,5ZnF₂-10Na₂O	285	>400	>115	8	55
80TeO₂-5ZnO-5ZnF₂-10Na₂O	265	375	110	1,3	9
80TeO₂-10ZnF₂-10Na₂O	255	360	105	0,5	3,5
80TeO₂-10ZnO-10Na₂O avec 1000 ppm TeCl₄	285	>400	>106	20	145
77,5TeO₂-2,5TeCl₄-10ZnO-10Na₂O	294	>400	>106	10	69

3.4.2. Verres de chalcogénures

Les précurseurs servant à la synthèse de ces verres sont eux aussi stockés sous atmosphère contrôlée pour éviter l'adsorption d'eau. Lors de la synthèse, différentes étapes de purification sont effectuées: le nettoyage au HF des ampoules en silice pour éliminer les poussières résiduelle de silice dues à l'emploi du chalumeau, le décapage et différentes distillations sous vide dynamique ou en ampoule scellée (distillation statique). En cas de besoin, on peut aussi effectuer de multiples distillations successives pour affiner la purification [35].

Une fois les précurseurs mélangés en quantité stœchiométrique, ils sont insérés dans des ampoules en silice dont la surface interne est au préalable nettoyée par rinçages successifs d'acide fluorhydrique et d'eau distillée. L'ampoule est connectée à une pompe turbo moléculaire permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-5} mbar. Ce pompage dure plusieurs heures pour permettre le dégazage des espèces adsorbées à la surface des précurseurs (typiquement l'eau) malgré les précautions prises. Plusieurs étapes de purifications sont recensées dans la littérature, en particulier le décapage à chaud [104] des précurseurs pour éliminer les oxydes volatils tels que As_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 . Le Tableau 2-6 représente les pressions de vapeur des oxydes du sélénium et de l'arsenic à différentes températures. Il apparaît que ces oxydes sont plus volatils que l'élément chalcogène quelle que soit la température. On se sert de cette propriété pour évaporer les oxydes lors du décapage sous vide secondaire. Ces oxydes sont ensuite piégés dans un piège refroidi à l'azote liquide placé entre l'ampoule et le groupe de pompage, voir Figure 2-10.

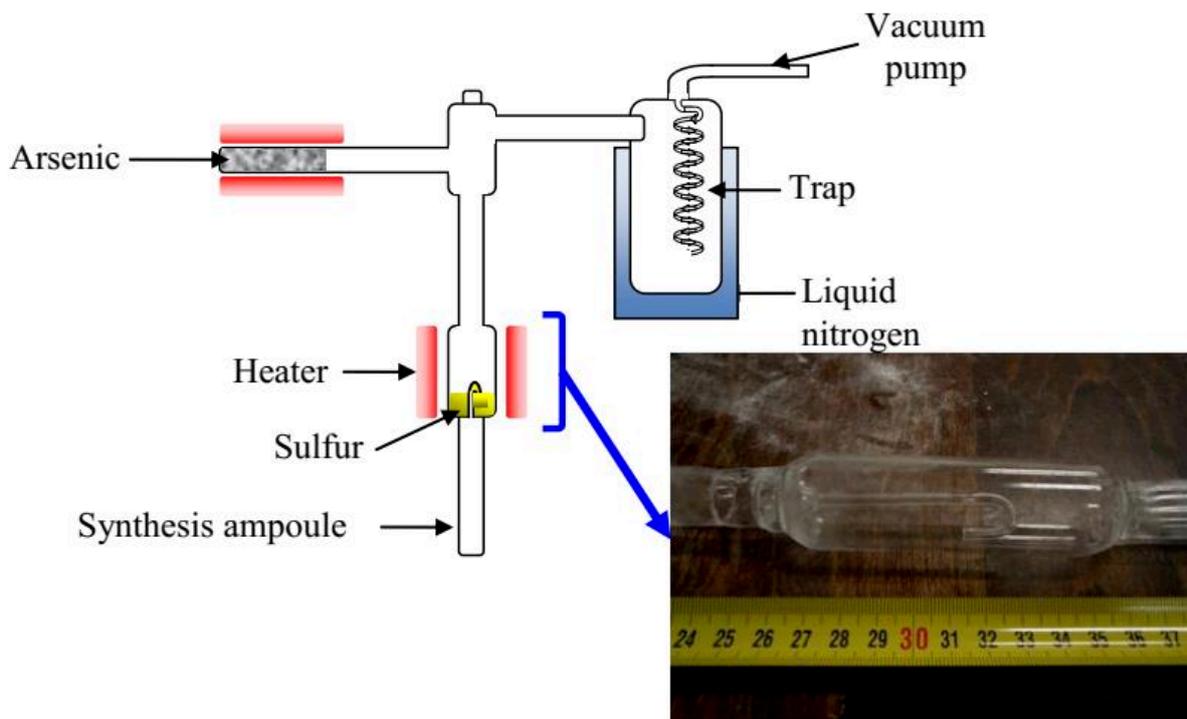


Figure 2-10 : Schéma du processus de décapage réalisé par Mouawad [119] dans lequel les éléments décapés sont pompés sous vide secondaire. Le piège froid permet de piéger les oxydes.

Tableau 2-6 : Pressions de vapeur du sélénium, de l'arsenic et de leurs oxydes [120]

Pression de vapeur en mm Hg				
Température (°C)	Se	SeO ₂	As	As ₂ O ₃
200	0,004	1,89	/	/
250	/	/	0,01	6,47
300	0,24	200,05	0,12	49,19

Ensuite certains auteurs procèdent directement à la synthèse cependant le verre résultant présente des absorptions intenses dues à la présence d'hydroxyles et de liaison de type Se-H, S-H, Ge-O, As-O... [104]. Pour réduire encore ces absorptions il est nécessaire d'ajouter des étapes de purification telles que la distillation statique ou dynamique (ampoule connectée à la pompe à vide) [73]. De manière identique à la purification des verres de tellurites, on peut utiliser des agents purificateurs pour diminuer la proportion en groupement hydroxyles, entité hydrogénée (Se-H, S-H...) et oxydes dans le verre. Cette opération est réalisée dans le cadre d'une distillation dynamique [73, 121]. A la différence des verres de tellurite, il faut aussi éliminer les espèces oxydées, dans ce but plusieurs agents sont utilisés [121, 122]. Les différentes étapes de purification sont présentées en Figure 2-11. Différents travaux (Tableau 2-7) ont comparé l'impact relatif de ces agents purificateurs dans des compositions de verres.

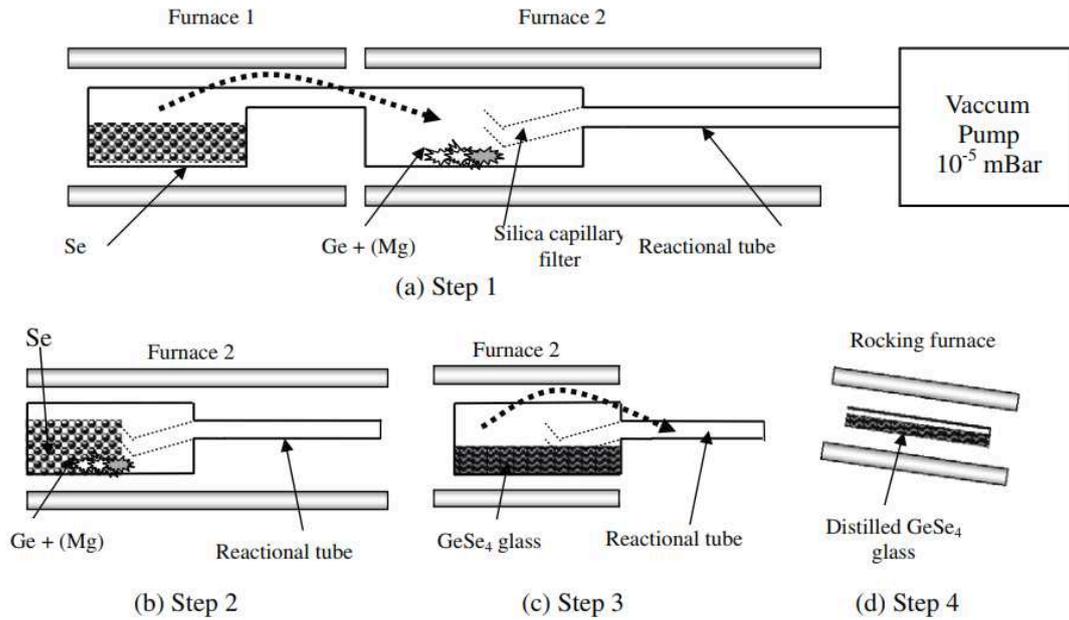
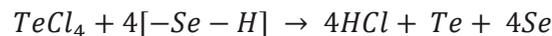


Figure 2-11 : schéma du procédé de distillation réalisée par Troles et al. [73]. (a) Etape 1: purification par distillation dynamique sous vide secondaire. (b) Etape 2: 1^{re} étape de synthèse avec l'ajout d'un capteur d'oxygène (Mg). (c) Etape 3: Distillation statique du verre. (d) Etape 4 : Synthèse du verre distillé.

Tableau 2-7 : Agents capteurs d'impuretés utilisés pour purifier les verres de chalcogénures

Agent de purification	Rôle	Références
Al	Capteur d'oxygène	[121, 122, 123, 124, 125]
Mg	Capteur d'oxygène	[73]
TeCl ₄	Capteur d'hydrogène	[123, 122, 124, 125]
AlCl ₃	Capteur d'hydrogène	[121, 126]

Dans un verre composé en partie de Tellure, TeCl₄ est intéressant car la réaction mise en œuvre permet d'obtenir du tellure en fin de réaction :



AlCl₃ a une fonction qu'on peut penser plus efficace car dans ce cas précis, à la fois l'anion et le cation de la molécule ont un rôle purificateur [106]. Cl⁻ est capteur d'hydrogène et Al³⁺ est capteur d'oxygène. L'action d'Al³⁺ induit un résidu, l'alumine, qui est réfractaire et impose la réalisation d'une étape de distillation dans le processus de purification du verre afin de le séparer. HCl est évacué de la matrice vitreuse en tant que gaz. En plus des produits de réactions, l'étape de distillation permet de séparer le verre des résidus d'autres éléments réfractaires tels que SiO₂ ou le carbone. Il y a eu peu de comparaisons réalisées entre les différents agents purificateurs sur des verres d'arsenic. Mais de bons résultats ont été obtenus dans des verres contenant Al et TeCl₄ comme agents purificateurs (atténuation inférieure à 1dB/m entre 1 et 5µm [125]). La Figure 2-12 montre l'impact qu'un agent capteur d'oxygène peut avoir sur l'atténuation d'une fibre chalcogénure en GeSe₄ [73].

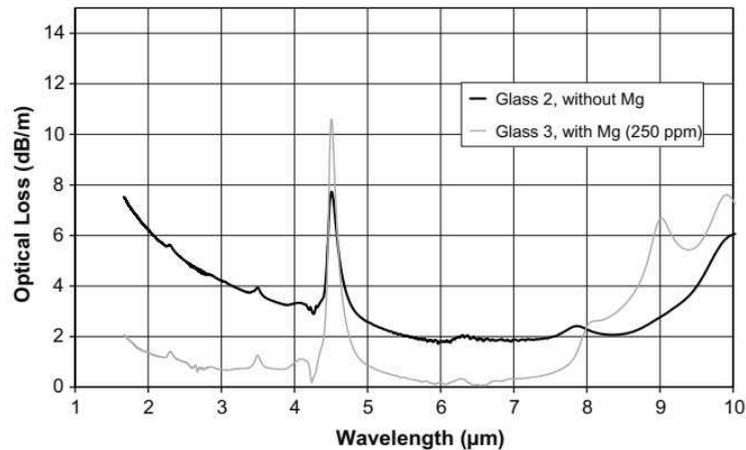


Figure 2-12 : Atténuation de deux fibres réalisées à partir de deux verres $GeSe_4$. L'un (Glass 2) est synthétisé sans ajout d'agent purificateur alors que l'autre (Glass 3) est synthétisé avec du magnésium comme capteur d'oxygène [73].

4. Génération de supercontinuum dans ces verres

Depuis le début des années 2000, de nombreuses équipes travaillent à l'extension vers le MIR des supercontinua.

Dans le cas des verres de tellurites, le premier supercontinuum de plus de $1\mu\text{m}$ de large a été généré en 2006 dans une fibre optique microstructurée $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O}$ [127]. L'intérêt des verres de tellurite pour la génération de supercontinuum est croissant comme le montre la Figure 2-13 qui présente le nombre d'articles et de citations contenant les mots "tellurite" et "supercontinuum" dans le titre (Figure 2-13). Le nombre d'articles publiés augmentent de manière croissante au cours des années avec un point culminant en 2013 qui est l'année où le premier supercontinuum atteignant $5\mu\text{m}$ est obtenu dans une fibre optique double indice [128, 129]. Cependant aucun détail ne figure dans ces publications : la composition des verres utilisés, le protocole de purification, le profil d'indice de la fibre ne sont pas mentionnés. C'est pourquoi ces verres ont continués de susciter l'intérêt de la communauté scientifique. En 2017 un supercontinuum jusqu'à $5,3\mu\text{m}$ est obtenu [68] dans une fibre à saut d'indice de composition de cœur $80\%\text{TeO}_2\text{-}5\%\text{ZnO-}10\%\text{Na}_2\text{O-}5\%\text{ZnF}_2$ et de gaine $60\%\text{TeO}_2\text{-}20\%\text{Na}_2\text{O-}15\%\text{GeO}_2\text{-}5\%\text{ZnO}$ possédant un cœur de $4\mu\text{m}$ de diamètre.

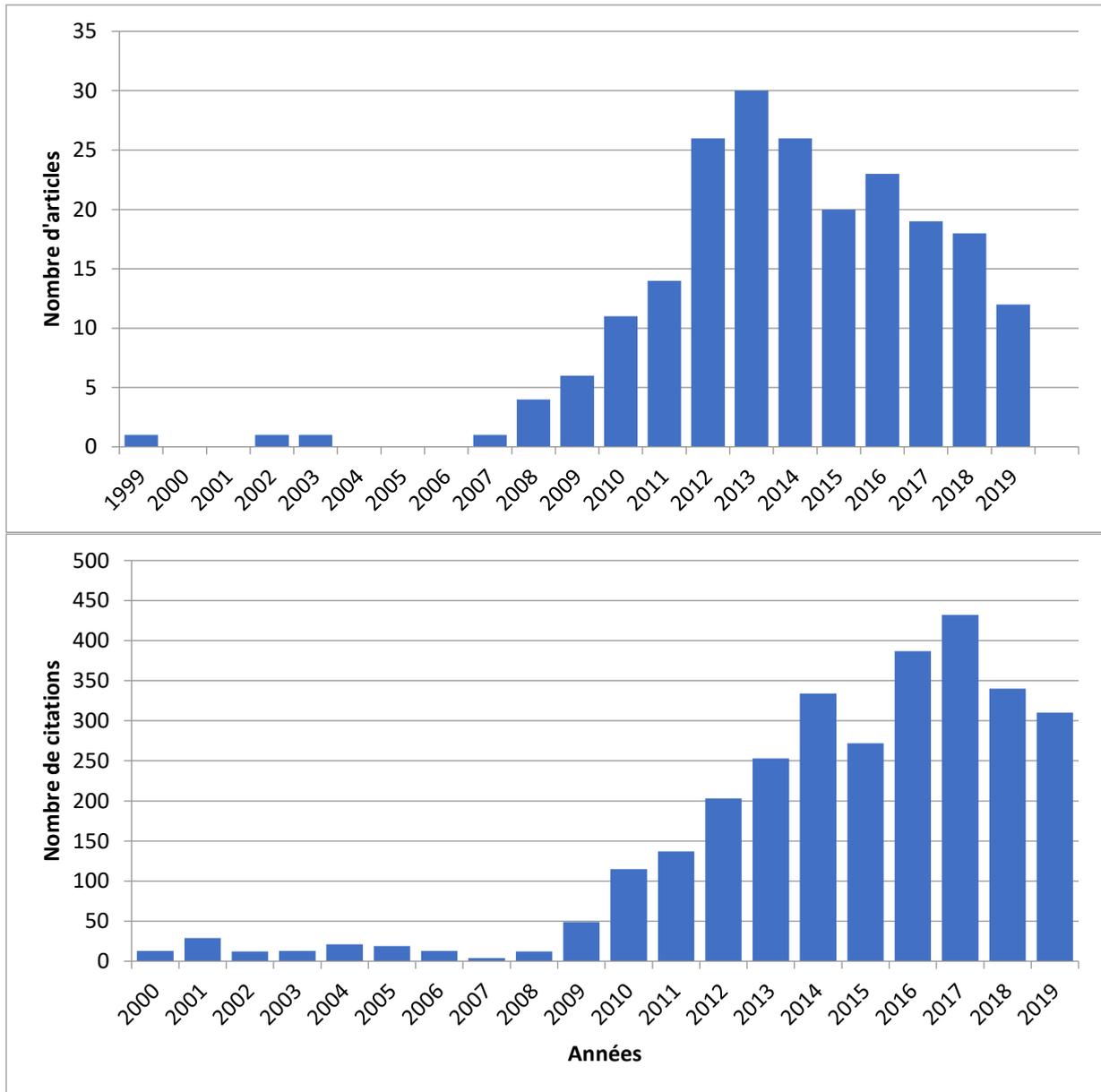


Figure 2-13 : Evolution du nombre d'articles (en haut) et de citations d'articles (en bas) concernant les mots "tellurite" et "supercontinuum" au cours des années. [130]

Le Tableau 2-8 regroupe les caractéristiques et les conditions d'obtention des supercontinuum générés au fil des années. Sont précisés la longueur d'onde de pompe λ , la largeur spectrale $\Delta\lambda$, la puissance crête en sortie de fibre, la durée d'impulsion (femtoseconde (fs), picoseconde (ps), continu (C)), le type d'échantillon (fibre à cœur suspendu (FCS), fibre à couronne de trous (FCT), fibre à saut d'indice (FSI), taper (T), fibre à cristal photonique (PCF)), la longueur d'onde du zéro de dispersion (ZDW), et le régime de dispersion (Anormale (An), normale (N), All-Normal (ANDi)) dans lequel la fibre a été pompée.

Tableau 2-8 : Etat de l'art des supercontinuum générés dans les fibres tellurites. A noter que les valeurs de puissances crêtes sont difficilement directement corrélées aux SCs générés puisqu'elles sont bien souvent mesurées avant l'injection dans la fibre.

	$\Delta\lambda(\mu\text{m})$ @30dBm	$\lambda(\mu\text{m})$	Puissance crête (kW)	Source laser	Echantillon	ZDW (μm)	Régime de dispersion	Ref
2019	0,6 – 4,5	2	160	fs	T	1,7	An	[131]
	1,28 – 3,31 (40 dBm)	2	19,8	fs	T	-	ANDi	[132]
	1,2 – 3,3	2	15	fs	FSI	-	ANDi	[133]
	1,1 – 2,55	1,56	33,7	fs	PCF	-	ANDi	[134]
2018	1 – 4 (50dBm)	1,98	1600	fs	FSI	1,81	An	[135]
	0,4 – 5 (60 dBm)	1,56	10,5	fs	T	1,3	An	[136]
	1,5 – 2,767	2,0	5,5	fs	FSI	-	ANDi	[137]
2017	1,3 – 5,3	2,4	23	fs	FSI	2,0	An	[68]
	1,6 – 3,4	1,98	215	fs	FCS T	1- 1,46	N – An	[138]
	1,5 – 3,5	2,06	0,65	ps	FSI	2,0	An	[139]
2016	2,6 – 5	3,2	34	fs	FSI	1,9	An	[4]
					W			
2015	0,6 - 2,3	1,5	12,4	fs	FCS	1,48	An	[140]
	2 – 3,4	2,4	6,8	fs				
	0,6 – 3,3	1,73	12	fs	T	1,6	An	[141]
2014	1,3 – 4,3	1,92	4,7	C-fs	FSI	1,8	An	[142]
						2,1		
	1,4 – 2,1	1,56	19	C-ps	FCS	1,689	N	[143]
2013	0,6 - 6	1,6	630 000	fs	Bulk	2,0	N	[144]
	0,84 – 3,0	1,745	6,5	fs	FCS	1,55	An	[110]
	1,3 – 4,3	1,92	4,7	ps	FSI	1,92	ZDW	[128, 129]
	0,8 – 2,6	1,58	230	fs	FCT	1,41		
						4,24		
0,65 – 2,85	1,96	0,580	C-ps	FCT	1,358	An	[146]	
	1,56	17	C-fs					
2012	1,4 – 2,4	1,56	37	C-fs	FCS	0,88	An	[147]
						1,99		
	1,5 – 1,9	1,56	0,325	sub- μs	FCS	1,66	An	[148]
	0,75 – 2,8	1,745	7	fs	FCS	1,66	An	[149]
0,9 – 1,8	1,064	0,387	C-ps	FCS	1,51	N-An	[150]	
					0,94			
2011	0,73 – 1,7	1,064	0,028	C-ps	T	1,10	N	[151]
						1,53		
	1 – 1,8	1,56	1,3	fs	FCS	1,45	An	[152]
						1,19		
0,95 – 1,6	1,064	0 024	C-ps	FCS	1,19		[153]	
1,1 – 1,5	1,064	0,028	C-ps	FCS	1,0	N – An	[154]	

	1,5 – 1,8	1,56	3,8	C-ps	FCS - SI	1,55	An	[155]
	1,15 – 2,25	1,55	2,2	C-fs	FCS	1,434	An	[156]
	0,6 – 2,4	1,55	13	C-fs	T	1,434 1,029	An	[157]
2010	0,47 – 2,4	1,55	9,4	C-fs	FCS	1,337	An	[158]
2009	0,8 – 2,4	1,557	12,4	C-fs	FCS	1,608	N	[159]
	0,8 – 1,6	1,064	0,033	C-ps	FCS	0,88	An	[160]
		1,557	1,443	C-fs				
	0,9 – 2,4	1,557	1,7	C-fs	FCT	1,39	An	[21]
0,85 – 2,4	1,6	19 000	fs	FCS	1,275	An	[161]	
2008	0,79 – 4,87	1,55	17	fs	FCS	1,380	An	[162]
	0,9 – 2,5	2,15	127	fs	FCT	2,15	ZDW	[23]
2007	0,6 - 3	1,55	17	fs	FCS	1,4	An	[163]
2006	0,9 – 2,5	1,5	11	fs	FCS	1,4	An	[127]

Il est intéressant de noter que seuls 2 travaux rapportent une génération de supercontinuum dans une fibre tellurite allant au-delà de 5 μ m et que pour l'un des deux travaux, la fibre provient de notre laboratoire. Après le 1^{er} supercontinuum de plus d'1 μ m de large réalisé en 2006, un résultat a été réalisé par Domachuk *et al.* [162] qui génère un supercontinuum atteignant 4,87 μ m dans une fibre à cœur suspendu, cependant la fibre utilisée présentait de telle perte que seul 8 mm de fibre a été utilisée. Aucun autre résultat concernant les tellurites n'a depuis été publié par cette équipe. En 2013, un supercontinuum allant jusqu'à 5 μ m [128, 129] est obtenu en pompant une fibre optique double indice à la longueur de son zéro de dispersion. Cependant, peu d'informations sont données concernant la fabrication du verre, l'élaboration de la fibre ou même ses caractéristiques. En 2017 un supercontinuum allant de 1,3 à 5,3 μ m est généré (Figure 2-14) avec une fibre provenant de notre équipe ; 5,3 μ m étant quasiment la limite de transparence de ces fibre, l'extension du supercontinuum au-delà de cette longueur d'onde devient limité. Aujourd'hui, les travaux de recherche s'orientent plutôt vers l'aspect applicatif des supercontinua ou à la génération de supercontinua moins larges mais présentant une plus grande cohérence, principal défaut du pompage en régime anormal, comme cela a été fait en 2018 et 2019 [133, 134, 137]. Ces travaux présentent l'intérêt d'obtenir des SCs large stout en restant stables dans le temps. Dans le cas d'applications telles que la spectroscopie d'absorption par exemple, cette stabilité du SC est importante pour optimiser la précision de la mesure.

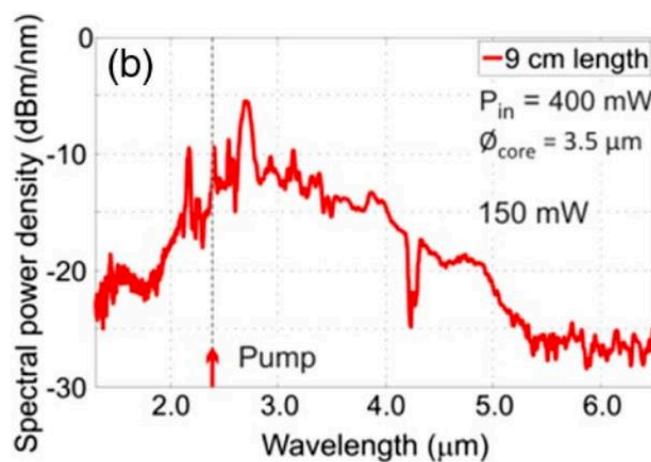


Figure 2-14 : Plus large supercontinuum obtenu dans une fibre à saut d'indice tellurite [68]

Concernant les fibres chalcogénures, le premier supercontinuum est décrit en 2005 [164], il est obtenu dans une fibre optique à cristal photonique [164]. La **Figure 2-15** montre que ces matériaux suscitent un intérêt croissant depuis 2006 pour des applications de génération de supercontinuum dans le mIR. Contrairement au verre de tellurite, les capacités maximales de ces matériaux en termes de largeur spectrale de supercontinuum sont encore à atteindre. L'évolution croissante jusqu'en 2018 du nombre de publications ou de citations avec les mots "chalcogenide" et "supercontinuum" confirme l'intérêt de la communauté scientifique pour ces matériaux. On peut aussi noter que ces matériaux suscitent plus d'intérêt que les verres de tellurite en comparant le nombre de citations apparues au cours d'une même année. En 2018, 1791 citations en lien avec les verres chalcogénures sont apparues contre 340 pour les verres tellurites. De même si on regarde la fréquence des citations et des articles sortis pour leurs meilleures années respectives, les verres de tellurite représentent 30 articles en 2013 et 253 citations. Ceci comparé au score de 2018 pour les verres de chalcogénure montre bien l'engouement de la communauté scientifique pour ces verres.

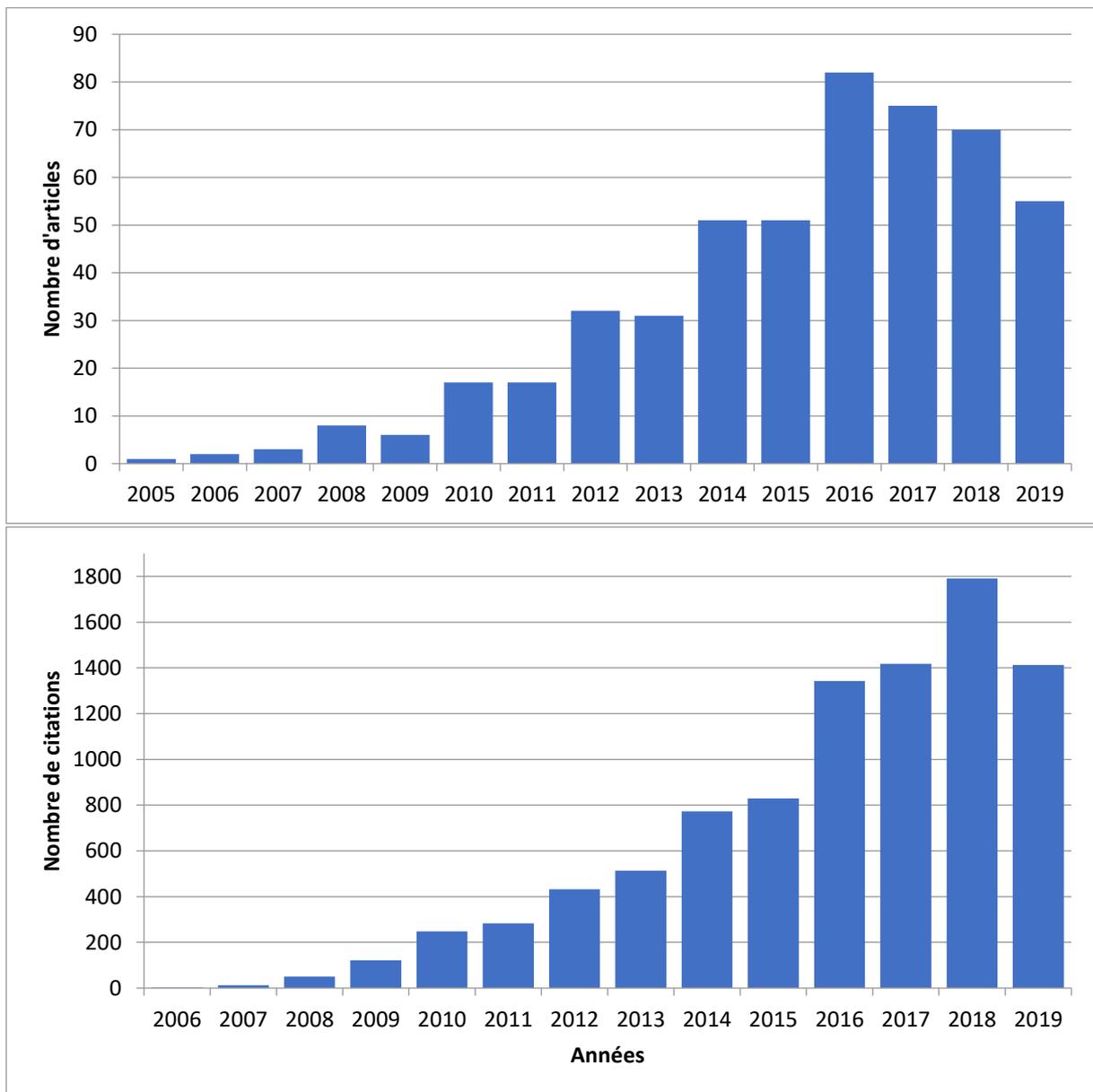


Figure 2-15 : Evolution du nombre d'articles (en haut) et de citations d'articles (en bas) concernant les mots "chalcogenide" et "supercontinuum" au cours des années.

Le Tableau 2-9 regroupe les caractéristiques et les conditions d'obtention des supercontinua générés dans des fibres chalcogénures. Les fibres à base de soufre ont été surlignées en jaune, celles à base de sélénium ont été surlignées en orange et celles à base de tellure ont été surlignées en bleu. Les longueurs d'onde de pompe étant situées plus loin dans l'infrarouge et issues de sources dont les impulsions sont femtoseconde, de puissance crête très élevée, et dont le taux de répétition est très faible (donc une très faible puissance moyenne), il devient difficile de mesurer les puissances en sortie de fibre. Celles-ci sont alors estimées à partir des simulations numériques de génération de supercontinuum. C'est la raison pour laquelle cette grandeur n'est pas reportée dans le Tableau 2-9. De plus, nous appelons "cascade" comme source laser le fait de concaténer plusieurs fibres afin de générer un SC dans la fibre chalcogénure. Par exemple, Guo *et al.* [165] génère un premier SC jusqu'à 4,5 μm dans une fibre ZBLAN qui sert à pomper une fibre sulfure dont le zéro de dispersion est à plus haute longueur d'onde et dont le SC généré va jusqu'à 9 μm . Cette fibre sulfure sert alors à pomper la fibre séléniure qui génère le SC final jusqu'à 12 μm .

Tableau 2-9 : Etat de l'art des supercontinuum générés dans les fibres chalcogénures

	$\Delta\lambda(\mu\text{m})$	$\lambda(\mu\text{m})$	Source laser	Matériau (cœur/gaine)	Echantillon	ZDW (μm)	Régime de dispersion	Ref
2019	2,0 – 14,0	5	fs	Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₅ Te ₄₅ / Ge ₁₉ As ₁₆ Se ₂₅ Te ₄₀ / Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₇ Te ₄₃	FSI	-	ANDi	[166]
	1,7 – 12,7	5,5	fs	Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₅ Te ₄₅ / Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₂₀ Te ₄₀	FSI - T	-	ANDi	[89]
	2,3 - 15,5	7	fs	AsSe ₂ /As ₂ S ₅	FSI	-	ANDi	[72]
	1,5 – 13,3	6,3	fs	As ₃₉ Se ₆₁ /As ₃₈ Se ₆₂	FSI	7	N	[167]
	1.8-13	5	fs (146MW)	As ₄₀ Se ₄₀ Te ₂₀ /As ₄₀ S e ₄₂ Te ₁₈	FSI	9.4	N	[168]
	1.5-12	3.5	Fs (153 MW)	Ge ₁₅ Sb ₁₅ Se ₇₀	FCS	3		[74]
2018	1,7 – 11,3	5	fs	Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₅ Te ₄₅ / Ge ₂₀ Sb ₅ Se ₇₅	FCS - T	4,9	AN	[169]
	1.5-8.3	3,75	fs	As ₂ S ₃ /As ₃₈ S ₆₂	FSI - T	-	ANDi	[170]
	1.5-9.5	3,0	fs	As ₂ S ₃ /Ge ₁₅ Sb ₁₀ Se ₇₅	FCS	2,57	An	[97]
	2.1-7.0	4,5	fs	As ₂ S ₃ /Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₅ Te ₄₅	FCS	3,93	N	[171]
	1.0-4.8	3,0	fs	As ₂ S ₃	FCS	2,59	An	[172]
	1,57 – 12	ZBLAN Cascade		As ₂ S ₃ – As ₂ Se ₃	FSI	6	N	[165]
2017	2.0-16.0	7	fs	(Ge ₁₀ Te ₄₃) ₉₀ -AgI ₁₀ / (Ge ₁₀ Te ₄₀) ₉₀ -AgI ₁₀ / Ge ₁₀ Sb ₁₀ Se ₈₀	FSI	10,5	N	[86]
	2.0-12.0	3	fs	As ₂ Se ₃ /As ₂ S ₃	FSI	-	ANDi	[7]
	1.4-7.2	3,25	fs	As ₂ S ₃ /As ₂ Se ₃	FSI	-	ANDi	[31]
	1 – 11,5	4,4	fs	Ge ₁₀ As ₂₂ Se ₆₈	PCF - T	4	An	[108]
2016	1.5-14.0	4,5	fs	Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₅ Te ₄₅ / Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₇ Te ₄₃	FSI	10,5	N	[98]
	2.0-15.1	9,8	fs	As ₂ Se ₃ /AsSe ₂	FSI	5,5	An	[69]
	2.8-7.1	ZBLAN Cascade		As ₃₈ Se ₆₂	FCS	3,5	An	[173]
2015	1.7-7.5	4,4	fs	As ₃₈ Se ₆₂	FCS	3,5	An	[174]

2014	1.4-13.3	6,3	fs	As ₂ Se ₃ / Ge ₁₀ As _{23.4} Se _{66.6}	FSI	5,83	An	[175]
	1.3-5.4	3,39	fs	AsSe ₂ /As ₂ S ₅	FCS	3,38	An	[176]
2013	1,5 – 4,5	2,5	fs	As ₂ S ₃	FCS	2,52	N	[177]
2012	1,9 – 4,8	2,45	ps	As ₂ S ₃	FSI		N	[178]
	2,2 - 5	3,1	fs	As ₂ S ₃	FSI - T	1,8	An	[179]
	0,85 – 2,35	1,55	ps	As ₂ Se _{1.5} S _{1.5}	FSI - T		N	[180]
	1,3 – 2,6	1,96	ps	As ₃₈ Se ₆₂	FCS - T	<2	An	[181]
	1 – 3,2	2,35	fs	As ₂ S ₃	FCS	2,33	An	[149]
2011	1,5 – 5,5	2,5	fs	As ₂ S ₃	FSI		N	[182]
	1 – 2	1,55	fs	As ₂ S ₃	T	1,4	An	[183]
	1,5 – 1,7	1,55	ps	As ₂ S ₃	FCS	2	N	[35]
	1,2 – 2,4	1,53	ns	As ₂ S ₃	FCS - T	1,9	N	[184]
	2,0 – 2,5	2,0	ns	As ₃₈ Se ₆₂	FCS	3,15	N	[185]
2010	2,0 – 2,4	2,0	ns	As ₃₈ Se ₆₂	FCS		N	[186]
2008	1,12 – 1,75	1,55	fs	As ₂ Se ₃	Nanowire	1,25	N	[187]
2005	2,1 – 3,2	2,5	fs	As-Se	PCF	4	An	[164]

Depuis 2005, de nombreux travaux ont permis des avancées marquantes sur la génération de supercontinuum dans des fibres chalcogénures. Des supercontinua allant de 1,5 μm à plus de 4,5 μm sont obtenus dès 2011 [182] avec une fibre sulfure à saut d'indice et plusieurs résultats similaires sont publiés en 2012 et 2013 [177, 178, 179], notamment avec une fibre à cœur suspendu en pompant en régime femtoseconde. Les progrès réalisés entre 2005 et 2013 sur la fabrication des fibres et notamment leurs pertes optiques ($< 1\text{dB/m}$ à 1,5 μm dans les travaux de *Gattas et al.* [178] contre 4,8 dB/m à 1,5 μm dans les travaux de Shaw et al [164]), couplés à l'évolution des sources laser permettant le pompage en régime femtoseconde au-delà de 3 μm ouvrent la voie aux supercontinua générés dans les fibres sélénieuses. Jusqu'à présent, ces fibres étaient pompées en régime femtoseconde entre 1,55 μm 3 μm qui sont soit des zones de forte absorption [186], soit des zones de diffusion du verre [73]. De plus, ces longueurs d'onde sont très éloignées du ZDW matériau et correspondent donc en général à une forte dispersion normale du guide d'onde. Les premiers résultats avec les fibres sélénieuses sont très concluants et un SC allant de 1,4 μm à 13,3 μm est généré en 2014 [175] dans une fibre à saut d'indice. Ce résultat est dépassé en 2016 [69] en pompant une fibre similaire (diamètre de cœur identique) à 9,8 μm (contre 6,3 μm) et atteint 15,1 μm . Les sélénieuses présentant une fenêtre de transparence diminuant à partir de 16 μm , il apparaît judicieux de changer de système vitreux pour étendre le spectre plus loin dans l'infrarouge. Les premières fibres à base de tellure apparaissent en 2016 [98] et 2017 [86] et les supercontinua obtenus atteignent respectivement 14 et 16 μm . Durant ces 2 dernières années (2018 – 2019), les meilleurs résultats de supercontinuum sont obtenus dans les fibres à saut d'indice contenant du tellure [89, 166, 169]. La fenêtre de transparence des verres à base de tellure va au-delà de 20 μm . Il reste donc à ce jour des progrès à réaliser sur la génération de supercontinuum dans l'infrarouge.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, l'étude des propriétés des verres transmettant dans le moyen infrarouge nous a permis d'identifier 2 catégories de verres très prometteurs dans le cadre de ces travaux de thèse : les verres tellurite et les verres chalcogénures. Bien que la non linéarité des verres de tellurite soit moins élevée que celle des verres de chalcogénures et que leur fenêtre de transparence ne permette de travailler que dans la fenêtre de transparence atmosphérique 3-5 μm , ils possèdent un zéro de dispersion suffisamment bas pour être pompés par des lasers disponibles commercialement, en

particulier des lasers fibrés compact qui facilitent le couplage et permettent d'envisager des applications en dehors du laboratoire. Une composition développée au laboratoire a déjà démontré sa pertinence pour les applications envisagées. Les verres de chalcogénures, quant à eux, sont les plus prometteurs en termes de non linéarité et de fenêtre de transparence. Cependant toutes les compositions chalcogénures ayant conduit à des résultats intéressants contiennent des matériaux toxiques dans leur composition (Arsenic et antimoine). Il faut donc développer un nouveau matériau fibrable exempt d'arsenic et d'antimoine et pertinent pour la génération de supercontinuum. Ces travaux sont décrits dans le chapitre 4.

Les chapitres suivants décrivent la purification, la synthèse, la fabrication de préformes et de fibres optiques, la génération de supercontinuum. Une application de détection de gaz est également décrite. Le cas des verres de chalcogénures est développé dans le chapitre 4.

Bibliographie

- [1] R. Alfano and S. Shapiro, "Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass," *Physical Review Letters*, vol. 24, no. 11, p. 584, 1970.
- [2] J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stentz, "Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm," *Optics letters*, vol. 25, no. 1, pp. 25–27, 2000.
- [3] B. R. Washburn, S. A. Diddams, N. R. Newbury, J. W. Nicholson, M. F. Yan, and C. G. Jørgensen, "Phase-locked, erbium-fiber-laser-based frequency comb in the near infrared," *Optics letters*, vol. 29, no. 3, pp. 250–252, 2004.
- [4] S. Kedenburg, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann, D. Nguyen, D. Rhonehouse, J. Zong, A. Chavez-Pirson, and H. Giessen, "Solitonic supercontinuum of fs mid-ir pulses in w-type index tellurite fibers with two zero dispersion wavelengths," in *Nonlinear Photonics*. Optical Society of America, 2016, pp. NW4A–2.
- [5] G. Qin, X. Yan, C. Kito, M. Liao, C. Chaudhari, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Ultrabroadband supercontinuum generation from ultraviolet to 6.28 μ m in a fluoride fiber," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 16, p. 161103, 2009.
- [6] O. Mouawad, P. Béjot, P. Mathey, P. Froidevaux, A. Lemièrè, F. Billard, B. Kibler, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules *et al.*, "Expanding up to far-infrared filamentation-induced supercontinuum spanning in chalcogenide glasses," *Applied Physics B*, vol. 124, no. 9, p. 182, 2018.
- [7] D. D. Hudson, S. Antipov, L. Li, I. Alamgir, T. Hu, M. El Amraoui, Y. Messaddeq, M. Rochette, S. D. Jackson, and A. Fuerbach, "Toward all-fiber supercontinuum spanning the mid-infrared," *Optica*, vol. 4, no. 10, pp. 1163–1166, 2017.
- [8] H. Henniger and O. Wilfert, "An introduction to free-space optical communications." *Radioengineering*, vol. 19, no. 2, 2010.
- [9] C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévéday, J.-C. Jules, G. Gadret, B. Kibler, and F. Smektala, "Compact supercontinuum sources based on tellurite suspended core fibers for absorption spectroscopy beyond 2 μm," *Laser Phys. Lett.*, vol. 13, p. 075402, 2016.
- [10] M. F. Ferreira, E. Castro-Camus, D. J. Ottaway, J. M. López-Higuera, X. Feng, W. Jin, Y. Jeong, N. Picqué, L. Tong, B. M. Reinhard *et al.*, "Roadmap on optical sensors," *Journal of Optics*, vol. 19, no. 8, p. 083001, 2017.
- [11] J. Keirsse, C. Boussard-Plédel, O. Loreal, O. Sire, B. Bureau, B. Turlin, P. Leroyer, and J. Lucas, "Chalcogenide glass fibers used as biosensors," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 326, pp. 430–433, 2003.
- [12] M.-L. Anne, C. Le Lan, V. Monbet, C. Boussard-Plédel, M. Ropert, O. Sire, M. Pouchard, C. Jard, J. Lucas, J.-L. Adam *et al.*, "Fiber evanescent wave spectroscopy using the mid-infrared provides useful fingerprints for metabolic profiling in humans," *Journal of biomedical optics*, vol. 14, no. 5, p. 054033, 2009.
- [13] (29-03-2019) Spectral calc. [Online]. Available: http://www.spectralcalc.com/-spectral_browser/db_intensity.php
- [14] C. Strutynski, "Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [15] M. Poulain, M. Poulain, and J. Lucas, "Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium propriétés optiques d'un verre dopé au Nd³⁺," *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 4, pp. 243–246, 1975.
- [16] J. Stanworth, "Tellurite glasses," *Nature*, vol. 169, no. 4301, p. 581, 1952.
- [17] R. Frerichs, "New optical glasses with good transparency in the infrared," *JOSA*, vol. 43, no. 12, pp. 1153–1157, 1953.
- [18] D. Le Coq, S. Cui, C. Boussard-Plédel, P. Masselin, E. Bychkov, and B. Bureau, "Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 μm," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 809–812, 2017.

- [19] J. Lucas, J. Troles, X. H. Zhang, C. Boussard-Pledel, M. Poulain, and B. Bureau, "Glasses to see beyond visible," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 10, pp. 916–922, 2018.
- [20] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, and T. M. Monro, "Nonsilica glasses for holey fibers," *Journal of lightwave technology*, vol. 23, no. 6, p. 2046, 2005.
- [21] M. Liao, X. Yan, G. Qin, C. Chaudhari, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "A highly non-linear tellurite microstructure fiber with multi-ring holes for supercontinuum generation," *Optics express*, vol. 17, no. 18, pp. 15481–15490, 2009.
- [22] A. Lin, A. Rysanyanskiy, and J. Toulouse, "Fabrication and characterization of a water-free mid-infrared fluorotellurite glass," *Optics letters*, vol. 36, no. 5, pp. 740–742, 2011.
- [23] X. Feng, W. H. Loh, J. C. Flanagan, A. Camerlingo, S. Dasgupta, P. Petropoulos, P. Horak, K. E. Frampton, N. M. White, J. H. Price *et al.*, "Single-mode tellurite glass holey fiber with extremely large mode area for infrared nonlinear applications," *Optics Express*, vol. 16, no. 18, pp. 13651–13656, 2008.
- [24] F. Smektala, C. Quemard, V. Couderc, and A. Barthélémy, "Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 274, no. 1-3, pp. 232–237, 2000.
- [25] C. Quémard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthelemy, and J. Lucas, "Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, no. 8, pp. 1435–1440, 2001.
- [26] N. Manikandan, A. Rysanyanskiy, and J. Toulouse, "Thermal and optical properties of teo₂-zno-bao glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 5, pp. 947–951, 2012.
- [27] M. Boivin, M. El-Amraoui, Y. Ledemi, S. Morency, R. Vallée, and Y. Messaddeq, "Germanate-tellurite composite fibers with a high-contrast step-index design for nonlinear applications," *Optical Materials Express*, vol. 4, no. 8, pp. 1740–1746, 2014.
- [28] G. V. Prakash, D. N. Rao, and A. Bhatnagar, "Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses," *Solid State Communications*, vol. 119, no. 1, pp. 39–44, 2001.
- [29] S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel, X.-H. Zhang, F. Smektala, and J. Lucas, "A family of far-infrared-transmitting glasses in the ga-ge-te system for space applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 14, pp. 1847–1852, 2006.
- [30] G. Ghosh, "Sellmeier coefficients and chromatic dispersions for some tellurite glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 10, pp. 2828–2830, 1995.
- [31] Y. Wang, S. Dai, G. Li, D. Xu, C. You, X. Han, P. Zhang, X. Wang, and P. Xu, "1.4–7.2 μm broadband supercontinuum generation in an As-S chalcogenide tapered fiber pumped in the normal dispersion regime," *Optics letters*, vol. 42, no. 17, pp. 3458–3461, 2017.
- [32] Y. West, T. Schweizer, D. Brady, and D. Hewak, "Gallium lanthanum sulphide fibers for infrared transmission," *Fiber & Integrated Optics*, vol. 19, no. 3, pp. 229–250, 2000.
- [33] J. Requejo-Isidro, A. Mairaj, V. Pruneri, D. Hewak, M. Netti, and J. Baumberg, "Self refractive non-linearities in chalcogenide based glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 317, no. 3, pp. 241–246, 2003.
- [34] J. H. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, V. Finazzi, J. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla, X. Feng *et al.*, "Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 μm–5 μm," in *Fiber Lasers III: Technology, Systems, and Applications*, vol. 6102. International Society for Optics and Photonics, 2006, p. 61020A.
- [35] M. El-Amraoui, J. Fatome, J.-C. Jules, B. Kibler, G. Gadret, C. Fortier, F. Smektala, I. Skripatchev, C. Polacchini, Y. Messaddeq *et al.*, "Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers," *Optics express*, vol. 18, no. 5, pp. 4547–4556, 2010.
- [36] J. H. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla *et al.*, "Mid-IR supercontinuum generation from non-silica microstructured optical fibers," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 13, no. 3, pp. 738–749, 2007.

- [37] J. Harbold, F. Ilday, F. Wise, J. Sanghera, V. Nguyen, L. Shaw, and I. Aggarwal, "Highly nonlinear as-s-glasses for all-optical switching," *Optics Letters*, vol. 27, no. 2, pp. 119–121, 2002.
- [38] J. Sanghera, C. Florea, L. Shaw, P. Pureza, V. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, and I. Aggarwal, "Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 2-9, pp. 462–467, 2008.
- [39] A. R. Hilton, "Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials," *Applied optics*, vol. 5, no. 12, pp. 1877–1882, 1966.
- [40] G. Lenz, J. Zimmermann, T. Katsufuji, M. Lines, H. Hwang, S. Spälter, R. Slusher, S.-W. Cheong, J. Sanghera, and I. Aggarwal, "Large kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses," *Optics Letters*, vol. 25, no. 4, pp. 254–256, 2000.
- [41] R. E. Slusher, G. Lenz, J. Hodelin, J. Sanghera, L. B. Shaw, and I. D. Aggarwal, "Large raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers," *JOSA B*, vol. 21, no. 6, pp. 1146–1155, 2004.
- [42] A. A. Wilhelm, C. Boussard-Pledel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau, and P. Lucas, "Development of far-infrared-transmitting [te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3796–3800, 2007.
- [43] S. Mauriceon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. Faber, X. Zhang, W. Geliesen, and J. Lucas, "Te-rich Ge-Te-Se glass for the CO₂ infrared detection at 15 μm," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 355, no. 37-42, pp. 2074–2078, 2009.
- [44] F. Smektala, C. Quemard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthélémy, and C. De Angelis, "Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 239, no. 1-3, pp. 139–142, 1998.
- [45] E. Petracovschi, M. Hubert, J.-L. Adam, X.-H. Zhang, and L. Calvez, "Synthesis of GeSe₄ glass by mechanical alloying and sintering," *physica status solidi (b)*, vol. 251, no. 7, pp. 1330–1333, 2014.
- [46] S. Zhang, X.-h. Zhang, M. Barillot, L. Calvez, C. Boussard, B. Bureau, J. Lucas, V. Kirschner, and G. Parent, "Purification of Te₇5Ga₁0Ge₁5 glass for far infrared transmitting optics for space application," *Optical Materials*, vol. 32, no. 9, pp. 1055–1059, 2010.
- [47] M. Saad, "High purity fluoride glass synthesis: a review," in *Laser Refrigeration of Solids II*, vol. 7228. International Society for Optics and Photonics, 2009, p. 72280G.
- [48] J. Lucas, "Fluoride glasses," *Journal of Materials science*, vol. 24, no. 1, pp. 1–13, 1989.
- [49] M. Saad, "Fluoride glass fiber: state of the art," in *Fiber Optic Sensors and Applications VI*, vol. 7316. International Society for Optics and Photonics, 2009, p. 73160N.
- [50] X. Jiang, N. Y. Joly, M. A. Finger, F. Babic, G. K. Wong, J. C. Travers, and P. S. J. Russell, "Deep-ultraviolet to mid-infrared supercontinuum generated in solid-core ZBLAN photonic crystal fibre," *Nature Photonics*, vol. 9, no. 2, p. 133, 2015.
- [51] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [52] A. Pan and A. Ghosh, "A new family of lead-bismuthate glass with a large transmitting window," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 271, no. 1-2, pp. 157–161, 2000.
- [53] K. Kikuchi and K. Taira, "Highly nonlinear bismuth oxide-based glass fibres for all-optical signal processing," *Electronics Letters*, vol. 38, no. 4, pp. 166–167, 2002.
- [54] S. Hazra, S. Mandal, and A. Ghosh, "Properties of unconventional lithium bismuthate glasses," *Physical Review B*, vol. 56, no. 13, p. 8021, 1997.
- [55] G. Chen, S. Baccaro, M. Nikl, A. Cecilia, Y. Y. Du, and E. Mihokova, "The red-shift of ultraviolet spectra and the relation to optical basicity of ce-doped alkali rare-earth phosphate glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 7, pp. 1378–1380, 2004.
- [56] S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, C. Duchesne, E. Fargin, and G. Le Flem, "Nonlinear optical properties for TiO₂ containing phosphate, borophosphate, and silicate glasses," *Journal of applied physics*, vol. 81, no. 3, pp. 1481–1487, 1997.
- [57] J. J. Rothermel, K.-H. Sun, and A. Silverman, "Phosphate glass: PbO-WO₃-P₂O₅ system," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 32, no. 5, pp. 153–162, 1949.

- [58] H. Ticha, J. Schwarz, L. Tichy, and R. Mertens, "Physical properties of PbO-ZnO-P₂O₅ glasses. ii. refractive index and optical properties," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 6, pp. 747–754, 2004.
- [59] N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nakamura, T. Hidaka, H. Hashima, Y. Mayumi, and J. Nishii, "Optical properties of zinc bismuth phosphate glass," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 161, no. 1-3, pp. 91–95, 2009.
- [60] V. Kamynin, A. Kurkov, and V. Mashinsky, "Supercontinuum generation up to 2.7 μm in the germanate-glass-core and silica-glass-cladding fiber," *Laser physics letters*, vol. 9, no. 3, pp. 219–222, 2012.
- [61] M. Altaf, M. Chaudhry, and S. Siddiqi, "Effect of Li₂O on the refractive index and optical band gap of cadmium phosphate glasses," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 31, no. 5, pp. 597–601, 2005.
- [62] B. Phillips and M. G. Scroger, "Phase relations and glass formation in the system PbO-GeO," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, no. 8, pp. 398–401, 1965.
- [63] A. Fray and S. Nielsen, "Germanate glasses: Removal of oh absorption bands," *Infrared Physics*, vol. 1, no. 3, pp. 175–186, 1961.
- [64] H. T. Munasinghe, A. Winterstein-Beckmann, C. Schiele, D. Manzani, L. Wondraczek, S. Afshar, T. M. Monro, and H. Ebendorff-Heidepriem, "Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications," *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 9, pp. 1488–1503, 2013.
- [65] G. Monteiro, L. F. Santos, J. Pereira, and R. M. Almeida, "Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2695–2701, 2011.
- [66] Thorlabs. [Online]. Available: <https://www.thorlabs.com>
- [67] O. Egorova, S. Semjonov, V. Velmiskin, Y. P. Yatsenko, S. Sverchkov, B. Galagan, B. Denker, and E. Dianov, "Phosphate-core silica-clad er/yb-doped optical fiber and cladding pumped laser," *Optics Express*, vol. 22, no. 7, pp. 7632–7637, 2014.
- [68] S. Kedenburg, C. Strutynski, B. Kibler, P. Froidevaux, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann *et al.*, "High repetition rate mid-infrared supercontinuum generation from 1.3 to 5.3 μm in robust step-index tellurite fibers," *JOSA B*, vol. 34, no. 3, pp. 601–607, 2017.
- [69] T. Cheng, K. Nagasaka, T. H. Tuan, X. Xue, M. Matsumoto, H. Tezuka, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Mid-infrared supercontinuum generation spanning 2.0 to 15.1 μm in a chalcogenide step-index fiber," *Optics letters*, vol. 41, no. 9, pp. 2117–2120, 2016.
- [70] C. Strutynski, J. Picot-Clémente, A. Lemiere, P. Froidevaux, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, B. Kibler, and F. Smektala, "Fabrication and characterization of step-index tellurite fibers with varying numerical aperture for near-and mid-infrared nonlinear optics," *JOSA B*, vol. 33, no. 11, pp. D12–D18, 2016.
- [71] E. Chillcce, C. M. d. B. Cordeiro, L. Barbosa, and C. B. Cruz, "Tellurite photonic crystal fiber made by a stack-and-draw technique," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 32-35, pp. 3423–3428, 2006.
- [72] T. S. Saini, H. P. T. Nguyen, X. Luo, T. H. Tuan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Broadband high-power mid-ir supercontinuum generation in tapered chalcogenide step-index optical fiber," *OSA Continuum*, vol. 2, no. 5, pp. 1652–1666, 2019.
- [73] J. Troles, V. Shiryaev, M. Churbanov, P. Houizot, L. Brilland, F. Désévéday, F. Charpentier, T. Pain, G. Snopatin, and J.-L. Adam, "GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR," *Optical Materials*, vol. 32, no. 1, pp. 212–215, 2009.
- [74] Y. Yuan, K. Xia, Y. Wang, Z. Liu, N. Zhang, J. Su, L. Jiang, P. Zhang, and S. Dai, "Precision fabrication of a four-hole Ge₁₅Sb₁₅Se₇₀ chalcogenide suspended-core fiber for generation of a 1.5–12 μm ultrabroad mid-infrared supercontinuum," *Optical Materials Express*, vol. 9, no. 5, pp. 2196–2205, 2019.
- [75] J. Berzelius, "Tellurite glasses," *Annal. Physike Chemie*, vol. 32, p. 577, 1834.
- [76] V. Lenher and E. Wolesensky, "A study of the metallic tellurites." *Journal of the American Chemical Society*, vol. 35, no. 6, pp. 718–733, 1913.

- [77] J. Wang, E. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," *Optical materials*, vol. 3, no. 3, pp. 187–203, 1994.
- [78] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*. CRC press, 2018.
- [79] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [80] A. R. Cooper Jr, "Wh zachariasen-the melody lingers on," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 49, no. 1-3, pp. 1–17, 1982.
- [81] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*. L'Editeur: EDP Sciences, 2005.
- [82] R. El-Mallawany, *Tellurite glass smart materials: applications in optics and beyond*. Springer, 2018.
- [83] I. Savellii, "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," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2012.
- [84] A. Šantic, A. Moguš-Milankovic, K. Furic, M. Rajic-Linaric, C. S. Ray, and D. E. Day, "Structural properties and crystallization of sodium tellurite glasses," *Croatica Chemica Acta*, vol. 81, no. 4, pp. 559–567, 2008.
- [85] J.-P. Bérubé, S.-H. Messaddeq, M. Bernier, I. Skripachev, Y. Messaddeq, and R. Vallée, "Tailoring the refractive index of Ge-S based glass for 3d embedded waveguides operating in the mid-IR region," *Optics express*, vol. 22, no. 21, pp. 26103–26116, 2014.
- [86] Z. Zhao, B. Wu, X. Wang, Z. Pan, Z. Liu, P. Zhang, X. Shen, Q. Nie, S. Dai, and R. Wang, "Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 11, no. 2, p. 1700005, 2017.
- [87] V. Shiryayev and M. Churbanov, "Trends and prospects for development of chalcogenide fibers for mid-infrared transmission," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 377, pp. 225–230, 2013.
- [88] V. Nazabal, P. Nemeč, J. Jedelsky, C. Duverger, J. Le Person, J.-L. Adam, and M. Fumar, "Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition," *Optical Materials*, vol. 29, no. 2-3, pp. 273–278, 2006.
- [89] N. Zhang, X. Peng, Y. Wang, S. Dai, Y. Yuan, J. Su, G. Li, P. Zhang, P. Yang, and X. Wang, "Ultrabroadband and coherent mid-infrared supercontinuum generation in Te-based chalcogenide tapered fiber with all-normal dispersion," *Optics Express*, vol. 27, no. 7, pp. 10311–10319, 2019.
- [90] M. Bernier, V. Fortin, M. El-Amraoui, Y. Messaddeq, and R. Vallée, "3.77 μm fiber laser based on cascaded raman gain in a chalcogenide glass fiber," *Optics letters*, vol. 39, no. 7, pp. 2052–2055, 2014.
- [91] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. Faber, P. Lucas, X. Zhang, and J. Lucas, "Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing," *Optical Materials*, vol. 33, no. 4, pp. 660–663, 2011.
- [92] E. Barthélémy, C. Vigreux, G. Parent, M. Barillot, and A. Pradel, "Telluride films and waveguides for ir integrated optics," *physica status solidi (c)*, vol. 8, no. 9, pp. 2890–2894, 2011.
- [93] P. Lucas, M. A. Solis, D. Le Coq, C. Juncker, M. R. Riley, J. Collier, D. E. Boesewetter, C. Boussard-Plédel, and B. Bureau, "Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 119, no. 2, pp. 355–362, 2006.
- [94] M.-L. Anne, J. Keirsse, V. Nazabal, K. Hyodo, S. Inoue, C. Boussard-Plédel, H. Lhermite, J. Charrier, K. Yanakata, O. Loreal *et al.*, "Chalcogenide glass optical waveguides for infrared biosensing," *Sensors*, vol. 9, no. 9, pp. 7398–7411, 2009.
- [95] F. Charpentier, B. Bureau, J. Troles, C. Boussard-Plédel, K. Michel-Le Pierrès, F. Smektala, and J.-L. Adam, "Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers," *Optical Materials*, vol. 31, no. 3, pp. 496–500, 2009.
- [96] J. Wüsten and K. Potje-Kamloth, "Chalcogenides for thin film no sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, no. 1, pp. 216–224, 2010.
- [97] Y. Tian, L. Sun, P. Chen, Z. Xue, X. Wang, S. Dai, Z. Zhao, Z. Liu, P. Xu, P. Zhang *et al.*, "Fabrication and characterization of three-hole As₂S₃ suspended-core fibers based on robust extrusion," *IEEE Access*, vol. 6, pp. 41093–41098, 2018.

- [98] Z. Zhao, X. Wang, S. Dai, Z. Pan, S. Liu, L. Sun, P. Zhang, Z. Liu, Q. Nie, X. Shen *et al.*, "1.5–14 μm midinfrared supercontinuum generation in a low-loss Te-based chalcogenide step-index fiber," *Optics letters*, vol. 41, no. 22, pp. 5222–5225, 2016.
- [99] https://ec.europa.eu/growth/sectors/chemicals/reach_en, "Reach," 2019.
- [100] M. O'Donnell, C. Miller, D. Furniss, V. Tikhomirov, and A. Seddon, "Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 331, no. 1-3, pp. 48–57, 2003.
- [101] M. Churbanov, I. Scripachev, G. Snopatin, V. Shiryaev, and V. Plotnichenko, "High-purity glasses based on arsenic chalcogenides," Russian Academy Of Sciences Moscow Institute Of Chemistry Of High Purity, Tech. Rep., 2001.
- [102] M. Churbanov, "High-purity chalcogenide glasses as materials for fiber optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 184, pp. 25–29, 1995.
- [103] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, and W. Heitmann, "Analysis of OH absorption bands in synthetic silica," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 203, pp. 19–26, 1996.
- [104] X. Jiang and A. Jha, "Engineering of a Ge–Te–Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 206, pp. 159–169, 2015.
- [105] P. Joshi, B. Richards, and A. Jha, "Reduction of OH- ions in tellurite glasses using chlorine and oxygen gases," *Journal of Materials Research*, vol. 28, no. 23, pp. 3226–3233, 2013.
- [106] G. Snopatin, V. Shiryaev, V. Plotnichenko, E. Dianov, and M. Churbanov, "High-purity chalcogenide glasses for fiber optics," *Inorganic materials*, vol. 45, no. 13, p. 1439, 2009.
- [107] V. Shiryaev and M. Churbanov, "Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 475, pp. 1–9, 2017.
- [108] C. R. Petersen, R. D. Engelsholm, C. Markos, L. Brilland, C. Caillaud, J. Trolès, and O. Bang, "Increased mid-infrared supercontinuum bandwidth and average power by tapering large-mode-area chalcogenide photonic crystal fibers," *Optics express*, vol. 25, no. 13, pp. 15336–15348, 2017.
- [109] V. Plotnichenko, V. Sokolov, and E. Dianov, "Hydroxyl groups in high-purity silica glass," *Inorganic Materials*, vol. 36, no. 4, pp. 404–410, 2000.
- [110] I. Savellii, F. Desevedavy, J.-C. Jules, G. Gadret, J. Fatome, B. Kibler, H. Kawashima, Y. Ohishi, and F. Smektala, "Management of oh absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation," *Optical Materials*, vol. 35, no. 8, pp. 1595–1599, 2013.
- [111] J. Massera, A. Haldeman, J. Jackson, C. Rivero-Baleine, L. Petit, and K. Richardson, "Processing of tellurite-based glass with low OH content," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 1, pp. 130–136, 2011.
- [112] L. NEMEC and J. Götz, "Infrared absorption of oh- in e glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, no. 9, pp. 526–526, 1970.
- [113] M. Sahar and N. Noordin, "Oxychloride glasses based on the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnCl}_2$ system," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 184, pp. 137–140, 1995.
- [114] M. Sahar, A. Jehbu, and M. Karim, " $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnCl}_2$ glasses for IR transmission," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 213, pp. 164–167, 1997.
- [115] X. Feng, J. Shi, M. Segura, N. M. White, P. Kannan, W. H. Loh, L. Calvez, X. Zhang, and L. Brilland, "Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2-5 μm mid-infrared nonlinear applications," *Optics express*, vol. 21, no. 16, pp. 18949–18954, 2013.
- [116] X. Feng, J. Shi, M. Segura, N. White, P. Kannan, L. Calvez, X. Zhang, L. Brilland, and W. Loh, "Towards water-free tellurite glass fiber for 2–5 μm nonlinear applications," *Fibers*, vol. 1, no. 3, pp. 70–81, 2013.
- [117] J. Yue, T. Xue, F. Huang, M. Liao, and Y. Ohishi, "Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 408, pp. 1–6, 2015.
- [118] H. Zhan, T. Shi, A. Zhang, Z. Zhou, J. Si, and A. Lin, "Nonlinear characterization on mid-infrared fluorotellurite glass fiber," *Materials Letters*, vol. 120, pp. 174–176, 2014.

- [119] O. Mouawad, "Génération de supercontinuum infrarouge et enjeux de vieillissement au sein de fibres optiques à coeur suspendu hautement non linéaires en verre de chalcogénures à base de sulfures," Ph.D. dissertation, Dijon, 2014.
- [120] V. Kokorina, *Glasses for infrared optics*. CRC Press, 1996, vol. 13.
- [121] V. Shiryaev, M. Churbanov, E. Dianov, V. Plotnichenko, J. Adam, and J. Lucas, "Recent progress in preparation of chalcogenide As-Se-Te glasses with low impurity content," *Journal of optoelectronics and advanced materials*, vol. 7, no. 4, p. 1773, 2005.
- [122] Z. Tang, V. S. Shiryaev, D. Furniss, L. Sojka, S. Sujecki, T. M. Benson, A. B. Seddon, and M. F. Churbanov, "Low loss Ge-As-Se chalcogenide glass fiber, fabricated using extruded preform, for mid-infrared photonics," *Optical Materials Express*, vol. 5, no. 8, pp. 1722–1737, 2015.
- [123] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, P. Pureza, F. H. Kung, and I. D. Aggarwal, "Fabrication of arsenic selenide optical fiber with low hydrogen impurities," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 11, pp. 2849–2851, 2002. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00541.x>
- [124] V. Shiryaev, J. Troles, P. Houizot, L. Ketkova, M. Churbanov, J.-L. Adam, and A. Sibirkin, "Preparation of optical fibers based on Ge–Sb–S glass system," *Optical Materials*, vol. 32, no. 2, pp. 362–367, 2009.
- [125] Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. Chartier, T. N. Nguyen, F. Smektala, G. Renversez, A. Monteville, D. Méchin, T. Pain *et al.*, "Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers," *Optics Express*, vol. 18, no. 9, pp. 9107–9112, 2010.
- [126] S. Danto, D. Thompson, P. Wachtel, J. D. Musgraves, K. Richardson, and B. Giroire, "A comparative study of purification routes for As₂Se₃ chalcogenide glass," *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 4, no. 1, pp. 31–41, 2013.
- [127] T. Delmonte, M. A. Watson, E. J. O'Driscoll, X. Feng, T. M. Monroe, V. Finazzi, P. Petropoulos, J. H. Price, J. C. Baggett, W. Loh *et al.*, "Generation of mid-ir continuum using tellurite microstructured fiber," pp. 1–2, 2006.
- [128] D. L. Rhonehouse, J. Zong, D. Nguyen, R. Thapa, K. Wiersma, C. Smith, and A. Chavez-Pirson, "Low loss, wide transparency, robust tellurite glass fibers for mid-IR (2-5 μm) applications," in *Technologies for Optical Countermeasures X; and High-Power Lasers 2013: Technology and Systems*, vol. 8898. International Society for Optics and Photonics, 2013, p. 88980D.
- [129] R. Thapa, D. Rhonehouse, D. Nguyen, K. Wiersma, C. Smith, J. Zong, and A. Chavez-Pirson, "Mid-ir supercontinuum generation in ultra-low loss, dispersion-zero shifted tellurite glass fiber with extended coverage beyond 4.5 μm," in *Technologies for Optical Countermeasures X; and High-Power Lasers 2013: Technology and Systems*, vol. 8898. International Society for Optics and Photonics, 2013, p. 889808.
- [130] (07-05-2019) Web of science. [Online]. Available: http://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&SID=C67DRW5dhA8qQngXoHY&search_mode=GeneralSearch
- [131] Z. Li, C. Yao, Z. Jia, F. Wang, G. Qin, Y. Ohishi, and W. Qin, "Broadband supercontinuum generation from 600 to 5400 nm in a tapered fluorotellurite fiber pumped by a 2010 nm femtosecond fiber laser," *Applied Physics Letters*, vol. 115, no. 9, p. 091103, 2019.
- [132] T. S. Saini, N. P. T. Hoa, T. H. Tuan, X. Luo, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Tapered tellurite step-index optical fiber for coherent near-to-mid-ir supercontinuum generation: experiment and modeling," *Applied optics*, vol. 58, no. 2, pp. 415–421, 2019.
- [133] H. P. T. Nguyen, T. H. Tong, T. S. Saini, L. Xing, T. SUZUKI, and Y. Ohishi, "Highly coherent supercontinuum generation in a tellurite all-solid hybrid microstructured fiber pumped at 2 micron," *Applied Physics Express*, 2019.
- [134] M. Klimczak, D. Michalik, G. Stepniewski, T. Karpate, J. Cimek, X. Forestier, D. Pysz, R. Stepień, R. Buczyński *ét al.*, "Coherent supercontinuum generation in tellurite glass regular lattice photonic crystal fibers," *JOSA B*, vol. 36, no. 2, pp. A112–A124, 2019.

- [135] C. Yao, Z. Jia, Z. Li, S. Jia, Z. Zhao, L. Zhang, Y. Feng, G. Qin, Y. Ohishi, and W. Qin, "High-power mid-infrared supercontinuum laser source using fluorotellurite fiber," *Optica*, vol. 5, no. 10, pp. 1264–1270, 2018.
- [136] Z. Jia, C. Yao, S. Jia, F. Wang, S. Wang, Z. Zhao, M. Liao, G. Qin, L. Hu, Y. Ohishi *et al.*, "Supercontinuum generation covering the entire 0.4–5 μm transmission window in a tapered ultra-high numerical aperture all-solid fluorotellurite fiber," *Laser Physics Letters*, vol. 15, no. 2, p. 025102, 2018.
- [137] T. S. Saini, T. H. Tuan, L. Xing, N. P. T. Hoa, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Coherent mid-infrared supercontinuum spectrum using a step-index tellurite fiber with all-normal dispersion," *Applied Physics Express*, vol. 11, no. 10, p. 102501, 2018.
- [138] N. Li, F. Wang, C. Yao, Z. Jia, L. Zhang, Y. Feng, M. Hu, G. Qin, Y. Ohishi, and W. Qin, "Coherent supercontinuum generation from 1.4 to 4 μm in a tapered fluorotellurite microstructured fiber," in *Advanced Solid State Lasers*. Optical Society of America, 2017, pp. JTU2A–23.
- [139] C. Strutynski, P. Froidevaux, F. Désévéday, J.-C. Jules, G. Gadret, A. Bendahmane, K. Tarnowski, B. Kibler, and F. Smektala, "Tailoring supercontinuum generation beyond 2 μm in step-index tellurite fibers," *Opt. Lett.*, vol. 42, no. 2, pp. 247–250, Jan 2017. [Online]. Available: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-42-2-247>
- [140] M. Belal, L. Xu, P. Horak, L. Shen, X. Feng, M. Etabib, D. Richardson, P. Petropoulos, and J. Price, "Mid-infrared supercontinuum generation in suspended core tellurite microstructured optical fibers," *Optics letters*, vol. 40, no. 10, pp. 2237–2240, 2015.
- [141] J. Picot-Clemente, C. Strutynski, F. Amrani, F. Désévéday, J. Jules, G. Gadret, D. Deng, T. Cheng, K. Nagasaka, Y. Ohishi *et al.*, "Enhanced supercontinuum generation in tapered tellurite suspended core fiber," *Optics Communications*, vol. 354, pp. 374–379, 2015.
- [142] A. Chavez-Pirson, D. L. Rhonehouse, and D. T. Nguyen, "IR supercontinuum source using low-loss heavy metal oxide glasses," Aug. 26 2014, US Patent 8,818,160.
- [143] Z.-X. Jia, L. Liu, C.-F. Yao, G.-S. Qin, Y. Ohishi, and W.-P. Qin, "Supercontinuum generation and lasing in thulium doped tellurite microstructured fibers," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 6, p. 063106, 2014.
- [144] M. Liao, W. Gao, T. Cheng, Z. Duan, X. Xue, H. Kawashima, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Ultrabroad supercontinuum generation through filamentation in tellurite glass," *Laser Physics Letters*, vol. 10, no. 3, p. 036002, 2013.
- [145] M. Klimczak, G. Stepniewski, H. Bookey, A. Szolno, R. Stepien, D. Pysz, A. Kar, A. Waddie, M. R. Taghizadeh, and R. Buczynski, "Broadband infrared supercontinuum generation in hexagonal-lattice tellurite photonic crystal fiber with dispersion optimized for pumping near 1560 nm," *Optics letters*, vol. 38, no. 22, pp. 4679–4682, 2013.
- [146] D. Deng, W. Gao, M. Liao, Z. Duan, T. Cheng, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Supercontinuum generation from a multiple-ring-holes tellurite microstructured optical fiber pumped by a 2 μm mode-locked picosecond fiber laser," *Applied optics*, vol. 52, no. 16, pp. 3818–3823, 2013.
- [147] L. Liu, Q. Tian, M. Liao, D. Zhao, G. Qin, Y. Ohishi, and W. Qin, "All-optical control of group velocity dispersion in tellurite photonic crystal fibers," *Optics letters*, vol. 37, no. 24, pp. 5124–5126, 2012.
- [148] M. Liao, W. Gao, Z. Duan, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Supercontinuum generation in short tellurite microstructured fibers pumped by a quasi-CW laser," *Optics letters*, vol. 37, no. 11, pp. 2127–2129, 2012.
- [149] I. Savelli, O. Mouawad, J. Fatome, B. Kibler, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, P. Bony, H. Kawashima, W. Gao *et al.*, "Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured sulfide and tellurite optical fibers," *Optics express*, vol. 20, no. 24, pp. 27083–27093, 2012.
- [150] M. Liao, W. Gao, Z. Duan, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Directly draw highly nonlinear tellurite microstructured fiber with diameter varying sharply in a short fiber length," *Optics Express*, vol. 20, no. 2, pp. 1141–1150, 2012.

- [151] M. Liao, X. Yan, W. Gao, Z. Duan, G. Qin, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Five-order srss and supercontinuum generation from a tapered tellurite microstructured fiber with longitudinally varying dispersion," *Optics Express*, vol. 19, no. 16, pp. 15389–15396, 2011.
- [152] I. Savellii, J. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J. Dudley *et al.*, "Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation," *Optical Materials*, vol. 33, no. 11, pp. 1661–1666, 2011.
- [153] M. Liao, G. Qin, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "A tellurite nanowire with long suspended struts for low-threshold single-mode supercontinuum generation," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 29, no. 2, pp. 194–199, 2011.
- [154] M. Liao, X. Yan, Z. Duan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Tellurite photonic nanostructured fiber," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 1018–1025, 2011.
- [155] Z. Duan, M. Liao, X. Yan, C. Kito, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Tellurite composite microstructured optical fibers with tailored chromatic dispersion for nonlinear applications," *Applied physics express*, vol. 4, no. 7, p. 072502, 2011.
- [156] G. Qin, X. Yan, C. Kito, M. Liao, T. Suzuki, A. Mori, and Y. Ohishi, "Widely tunable narrowband soliton source generation in tellurite microstructured fibers," *Laser Physics*, vol. 21, no. 8, pp. 1404–1409, 2011.
- [157] G. Qin, X. Yan, M. Liao, A. Mori, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Wideband supercontinuum generation in tapered tellurite microstructured fibers," *Laser Physics*, vol. 21, no. 6, p. 1115, 2011.
- [158] G. Qin, M. Liao, C. Chaudhari, X. Yan, C. Kito, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Second and third harmonics and flattened supercontinuum generation in tellurite microstructured fibers," *Optics letters*, vol. 35, no. 1, pp. 58–60, 2010.
- [159] X. Yan, G. Qin, M. Liao, T. Suzuki, A. Mori, and Y. Ohishi, "Soliton source generation in a few-mode tellurite microstructure fiber," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 17, p. 171107, 2009.
- [160] M. Liao, C. Chaudhari, G. Qin, X. Yan, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Tellurite microstructure fibers with small hexagonal core for supercontinuum generation," *Optics Express*, vol. 17, no. 14, pp. 12174–12182, 2009.
- [161] G. Qin, M. Liao, C. Chaudhari, Y. Arai, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Spectrum controlled supercontinuum generation in microstructure tellurite fibers," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 117, no. 1365, pp. 706–708, 2009.
- [162] P. Domachuk, N. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. Cordeiro, J. C. Knight, and F. Omenetto, "Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite pcf," *Optics Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7161–7168, 2008.
- [163] P. Domachuk, N. A. Wolchover, M. Cronin-Golomb, F. Omenetto, K. K. Jang, J. Ahn, A. Wang, A. C. George, and J. Knight, "IR supercontinuum in compact tellurite PCFs," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*. Optical Society of America, 2007, p. CWO6.
- [164] L. Shaw, V. Nguyen, J. Sanghera, I. Aggarwal, P. Thielen, and F. Kung, "IR supercontinuum generation in As-Se photonic crystal fiber," in *Advanced Solid-State Photonics*. Optical Society of America, 2005, p. 864.
- [165] K. Guo, R. A. Martinez, G. Plant, L. Maksymiuk, B. Janiszewski, M. J. Freeman, R. L. Maynard, M. N. Islam, F. L. Terry, R. Bedford *et al.*, "Generation of near-diffraction-limited, high-power supercontinuum from 1.57 μm to 12 μm with cascaded fluoride and chalcogenide fibers," *Applied optics*, vol. 57, no. 10, pp. 2519–2532, 2018.
- [166] K. Jiao, J. Yao, Z. Zhao, X. Wang, N. Si, X. Wang, P. Chen, Z. Xue, Y. Tian, B. Zhang *et al.*, "Mid-infrared flattened supercontinuum generation in all-normal dispersion tellurium chalcogenide fiber," *Optics Express*, vol. 27, no. 3, pp. 2036–2043, 2019.
- [167] Z. Xue, Q. Li, P. Chen, Y. Tian, K. Jiao, X. Wang, Z. Zhao, X. Wang, P. Zhang, S. Dai *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum in well-structured AsSe fibers based on peeled-extrusion," *Optical Materials*, vol. 89, pp. 402–407, 2019.

- [168] Z. Wu, L. Yang, Y. Xu, P. Zhang, Q. Nie, and X. Wang, "1.8–13 μm supercontinuum generation by pumping at normal dispersion regime of As–Se–Te glass fiber," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 9, pp. 5025–5032, 2019.
- [169] B. Wu, Z. Zhao, X. Wang, Y. Tian, N. Mi, P. Chen, Z. Xue, Z. Liu, P. Zhang, X. Shen *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum generation in a suspended-core tellurium-based chalcogenide fiber," *Optical Materials Express*, vol. 8, no. 5, pp. 1341–1348, 2018.
- [170] G. Li, X. Peng, S. Dai, Y. Wang, M. Xie, L. Yang, C. Yang, W. Wei, and P. Zhang, "Highly coherent 1.5–8.3 μm broadband supercontinuum generation in tapered As-S chalcogenide fibers," *Journal of Lightwave Technology*, 2018.
- [171] Z. Xue, S. Liu, Z. Zhao, N. Mi, B. Wu, X. Li, P. Zhang, and X. Wang, "Infrared suspended-core fiber fabrication based on stacked chalcogenide glass extrusion," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 36, no. 12, pp. 2416–2421, 2018.
- [172] N. Si, L. Sun, Z. Zhao, X. Wang, Q. Zhu, P. Zhang, S. Liu, Z. Pan, Z. Liu, S. Dai *et al.*, "Supercontinuum generation and analysis in extruded suspended-core As_2S_3 chalcogenide fibers," *Applied Physics A*, vol. 124, no. 2, p. 171, 2018.
- [173] C. R. Petersen, P. M. Moselund, C. Petersen, U. Møller, and O. Bang, "Spectral-temporal composition matters when cascading supercontinua into the mid-infrared," *Optics Express*, vol. 24, no. 2, pp. 749–758, 2016.
- [174] U. Møller, Y. Yu, I. Kubat, C. R. Petersen, X. Gai, L. Brilland, D. Méchin, C. Caillaud, J. Troles, B. Luther-Davies *et al.*, "Multi-milliwatt mid-infrared supercontinuum generation in a suspended core chalcogenide fiber," *Optics express*, vol. 23, no. 3, pp. 3282–3291, 2015.
- [175] C. R. Petersen, U. Møller, I. Kubat, B. Zhou, S. Dupont, J. Ramsay, T. Benson, S. Sujecki, N. Abdel-Moneim, Z. Tang *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 11, p. 830, 2014.
- [176] T. Cheng, Y. Kanou, X. Xue, D. Deng, M. Matsumoto, T. Misumi, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Mid-infrared supercontinuum generation in a novel $\text{AsSe}_2\text{-As}_2\text{S}_5$ hybrid microstructured optical fiber," *Optics Express*, vol. 22, no. 19, pp. 23019–23025, 2014.
- [177] W. Gao, M. El Amraoui, M. Liao, H. Kawashima, Z. Duan, D. Deng, T. Cheng, T. Suzuki, Y. Messaddeq, and Y. Ohishi, "Mid-infrared supercontinuum generation in a suspended-core As_2S_3 chalcogenide microstructured optical fiber," *Optics express*, vol. 21, no. 8, pp. 9573–9583, 2013.
- [178] R. R. Gattass, L. B. Shaw, V. Nguyen, P. Pureza, I. D. Aggarwal, and J. S. Sanghera, "All-fiber chalcogenide-based mid-infrared supercontinuum source," *Optical Fiber Technology*, vol. 18, no. 5, pp. 345–348, 2012.
- [179] A. Marandi, C. W. Rudy, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov, K. L. Vodopyanov, and R. L. Byer, "Mid-infrared supercontinuum generation in tapered chalcogenide fiber for producing octave-spanning frequency comb around 3 μm ," *Optics express*, vol. 20, no. 22, pp. 24218–24225, 2012.
- [180] S. Shabahang, M. P. Marquez, G. Tao, M. U. Piracha, D. Nguyen, P. J. Delfyett, and A. F. Abouraddy, "Octave-spanning infrared supercontinuum generation in robust chalcogenide nanotapers using picosecond pulses," *Optics letters*, vol. 37, no. 22, pp. 4639–4641, 2012.
- [181] M. Duhant, W. Renard, G. Canat, J. Troles, P. Toupin, L. Brilland, F. Smektala, A. Bétourné, P. Bourdon, and G. Renversez, "Mid-infrared strong spectral broadening in microstructured tapered chalcogenide AsSe fiber," in *Fiber Lasers IX: Technology, Systems, and Applications*, vol. 8237. International Society for Optics and Photonics, 2012, p. 823735.
- [182] L. B. Shaw, R. R. Gattass, J. Sanghera, and I. Aggarwal, "All-fiber mid-IR supercontinuum source from 1.5 to 5 μm ," in *Fiber Lasers VIII: Technology, Systems, and Applications*, vol. 7914. International Society for Optics and Photonics, 2011, p. 79140P.
- [183] D. D. Hudson, S. A. Dekker, E. C. Mägi, A. C. Judge, S. D. Jackson, E. Li, J. Sanghera, L. Shaw, I. Aggarwal, and B. J. Eggleton, "Octave spanning supercontinuum in an As_2S_3 taper using ultralow pump pulse energy," *Optics letters*, vol. 36, no. 7, pp. 1122–1124, 2011.

- [184] J. Fatome, B. Kibler, M. El-Amraoui, J.-C. Jules, G. Gadret, F. Desevedavy, and F. Smektala, "Mid-infrared extension of supercontinuum in chalcogenide suspended core fibre through soliton gas pumping," *Electronics letters*, vol. 47, no. 6, pp. 398–400, 2011.
- [185] M. Duhant, W. Renard, G. Canat, T. N. Nguyen, F. Smektala, J. Troles, Q. Coulombier, P. Toupin, L. Brilland, P. Bourdon *et al.*, "Fourth-order cascaded raman shift in AsSe chalcogenide suspended-core fiber pumped at 2 μm ," *Optics letters*, vol. 36, no. 15, pp. 2859–2861, 2011.
- [186] J. Troles, Q. Coulombier, G. Canat, M. Duhant, W. Renard, P. Toupin, L. Calvez, G. Renversez, F. Smektala, M. El Amraoui *et al.*, "Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm," *Optics Express*, vol. 18, no. 25, pp. 26647–26654, 2010.
- [187] D.-I. Yeom, E. C. Mägi, M. R. Lamont, M. A. Roelens, L. Fu, and B. J. Eggleton, "Low-threshold supercontinuum generation in highly nonlinear chalcogenide nanowires," *Optics letters*, vol. 33, no. 7, pp. 660–662, 2008.

Chapitre 3

Fibres en verre de tellurite
pour génération de
supercontinuum et
expérience de SAS

1. INTRODUCTION	76
2. DES PRECURSEURS A LA FIBRE OPTIQUE.....	76
2.1. Choix du creuset et de l'atmosphère de synthèse	76
2.2. Synthèse en boîte à gants	79
2.3. Procédé Build-in-Casting et Rod-in-Tube	82
2.4. Etirage des fibres optiques	83
2.5. Techniques de caractérisation	86
2.5.1. DSC.....	86
2.5.2. Dilatométrie.....	86
2.5.3. Transmission.....	87
2.5.4. Atténuation de la fibre	88
2.5.5. Mesure d'indice	88
3. SYNTHÈSE ET PURIFICATION DU VERRE DE GAINÉ TNAGZ.....	89
3.1. Contexte et état de l'art	89
3.2. Protocole de synthèse	90
3.3. Purification du verre TNaGZ.....	92
3.3.1. Influence de la proportion en ZnF ₂	92
3.3.2. Influence du temps de synthèse	93
3.3.3. Elaboration d'une fibre double indice TZNF/TNaGZF.....	94
3.4. Elaboration de fibres optiques TZNF/TNaGZ	95
4. GÉNÉRATION DE SUPERCONTINUUM ET APPLICATION.....	97
4.1. Introduction	97
4.2. 1 ^{re} publication : Supercontinuum cohérent dans le mIR	97
4.2.1. Matériau et caractérisations	97
4.2.2. Résultats numériques.....	98
4.2.3. Résultats expérimentaux.....	104
4.3. 2 ^{ème} publication (en cours d'écriture) : Détection de gaz à effet de serre à partir d'un supercontinuum généré dans une fibre optique double indice	106
4.3.1. Matériau et caractérisations	106
4.3.2. Dispositif expérimental	107
4.3.3. Focus sur la cellule multipassage	109
4.4. 3 ^{ème} publication (en cours d'écriture) : Génération de supercontinuum avec une source laser femtoseconde compacte commerciale	118
4.5. 4 ^{ème} publication : Développement d'un laser Brillouin à 2 μm	120
4.5.1. Mécanisme général	120
4.5.2. Dispositif expérimental	121
4.5.3. Résultats expérimentaux.....	122
5. CONCLUSIONS	124

1. Introduction

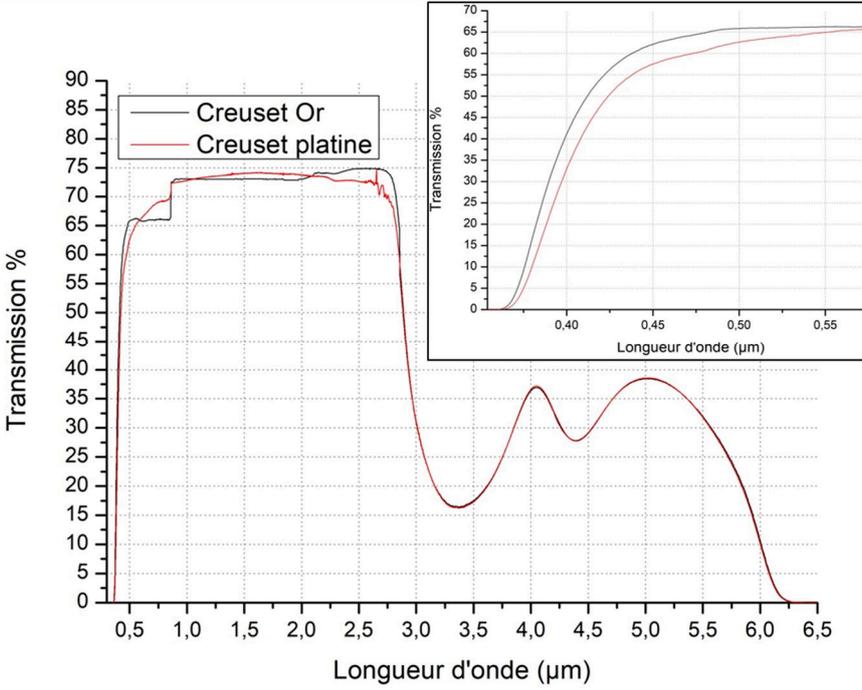
Dans ce chapitre, nous décrivons le procédé de fabrication des fibres à partir de la synthèse du verre. Une étude de la proportion en eau présente dans le verre synthétisé est réalisée selon un procédé de purification. Enfin, les différents résultats obtenus avec les fibres optiques en verres de tellurite sont présentés, c'est-à-dire une étude concernant la cohérence des supercontinuum lors d'un pompage basse puissance, une expérience de SAS entre 2 et 4 μm , une génération de SC avec un nouveau système de pompage compact et enfin l'élaboration d'un laser Brillouin avec la fibre optique réalisée au laboratoire.

2. Des précurseurs à la fibre optique

2.1. Choix du creuset et de l'atmosphère de synthèse

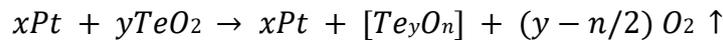
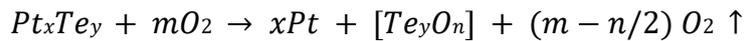
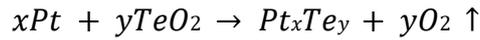
Il a été mis en évidence dans la thèse d'Inna Savellii [1] ainsi que dans d'autres travaux [2, 3] que la nature du creuset de synthèse (platine ou or) a une influence sur la couleur du verre obtenu. Cela peut engendrer des différences de transmission et potentiellement des modifications des caractéristiques thermiques du verre. Une étude sur le choix du creuset à utiliser pour réaliser nos synthèses a donc été effectuée. Deux verres TZN 80-10-10 ont été synthétisés en extérieur, un verre est synthétisé dans un creuset en platine et le deuxième dans un creuset en or. Les poudres mélangées en proportions stœchiométriques sont chauffées à 650 °C à 20 °C/min puis maintenues 1h à cette température pour procéder à la décarbonatation. Les deux mélanges sont ensuite maintenus à 850 °C pendant 1h et trempés en les coulant dans un moule en laiton préchauffé à 210 °C. Les résultats de caractérisations sont présentés dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Propriétés optiques et thermiques d'un verre TZN 80-10-10 synthétisé en creuset or et platine

Creuset	Or	Platine
Photographie		
Aspect visuel	Transparent	Orangé
T _g (°C)	281	280
Indice linéaire	2,045	2,047
Fenêtre de transmission (nm)	375 – 6000	375 – 6000
EDX	Pas de différence significative	
Transmission		

Hormis une différence dans la région du band gap, les transmissions optiques des verres sont les mêmes en particulier pour la transmission dans l'infrarouge. Une différence observée sur le pourcentage de transmission entre 0,7 et 2,8 µm est due à une différence de polissage des échantillons. La seconde différence observée entre ces deux courbes est la longueur d'onde du band Gap qui est plus basse dans le cas du verre synthétisé en creuset or. Un zoom de la transmission aux courtes longueurs d'onde est inséré dans le tableau pour observer précisément cette différence de longueur d'onde de coupure. Il est important de remarquer qu'intrinsèquement ce matériau montre ses limites à partir de 4 µm. Dans le cas des fibres, cela se traduit par une augmentation très importante de l'atténuation (plusieurs dizaines de dB/m au-delà de 4µm).

D'après Inna Savelii [1, 2, 3], la différence de couleur observée est attribuée à la présence de platine dans le verre en quantité extrêmement faible. En effet, à haute température, le platine devient un catalyseur pour la réduction de l'oxyde de tellure (TeO₂) selon le mécanisme [4] :



Cependant, il convient de mentionner que le platine n'est finalement pas totalement inerte avec le dioxyde de tellure, comme le mentionnent Churbanov et al [2, 3]. Du platine dissout se retrouve dans le bain fondu. Selon Churbanov et al [2, 3], le platine dissout n'a pas de bandes d'absorption dans l'infrarouge mais il entraîne une diffusion supplémentaire de la lumière dans cette gamme de longueur d'onde. Selon une étude réalisée sur du verre à base de phosphate [5], le platine est dissout sous la forme Pt^{4+} dans un environnement oxydant. Ceci est également observé pour la synthèse des cristaux de paratellurite (α - TeO_2) [6] où l'on suppose que le platine est oxydé puis dissout sous la forme Pt^{x+} tandis qu'une partie du dioxyde de tellure est réduit en TeO qui peut éventuellement être observé sous forme d'inclusions noires. Dans les travaux de Karabulut *et al.* [5], des expériences de croissance monocristalline sont réalisées dans l'air, sous vide ou sous atmosphère d'argon. La réduction de TeO_2 est évitée en travaillant sous une atmosphère riche en O_2 .

Aux incertitudes de mesures près, la T_g et l'indice de réfraction sont identiques entre les deux verres (Tableau 3-1) et aucune différence de composition n'a été décelée par la technique EDX. On peut en déduire que le matériau du creuset n'impacte pas sur les verres de manière significative. Nous pourrions donc travailler par la suite avec le creuset en platine dont la tenue mécanique est meilleure à haute température.

Le creuset en alumine (Al_2O_3) peut aussi être utilisé. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham qui considère que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température si aucun changement de phase ne se produit, nous avons calculé l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation $\Delta_r G^0$ de ces différents métaux (Platine, Or et Aluminium) et l'avons comparée à celle du tellure (Figure 3-1 (a)). Les données thermodynamiques viennent de Samsonov [7] et Lide [8]. Ce graphique montre que le choix d'un creuset en platine, en or ou en alumine est pertinent car l'oxydation du tellure est favorisée par rapport à celle du Platine et de l'Or, ce qui signifie que le TeO_2 ne sera pas réduit lorsqu'il sera chauffé dans ces creusets. L'utilisation d'un creuset en alumine est également possible comme le montre le diagramme d'Ellingham. La réaction entre TeO_2 et Al_2O_3 n'est pas possible. En examinant l'évolution de la pression d'équilibre d'oxygène $P_{(O_2) eq}$, en fonction de la température, des réactions d'oxydation du tellure et du platine conduisant respectivement à TeO_2 et Pt_3O_4 (Figure 3-1 (b)), on peut déterminer la pression d'oxygène idéale pour assurer que TeO_2 ne se réduise pas tout en évitant que le creuset en platine ne s'oxyde. A partir de ce graphique et en supposant une température de synthèse de $850^\circ C$, la pression idéale de dioxygène doit être proche de 1 bar ($10^{-0,005} < (P_{O_2}/P^\circ) < 10^{0,0035}$). Une atmosphère à 100% de dioxygène est donc préférable pour éviter toute réduction de l'oxyde de tellure qui conduirait à une augmentation du fond continu sur l'atténuation [9, 10].

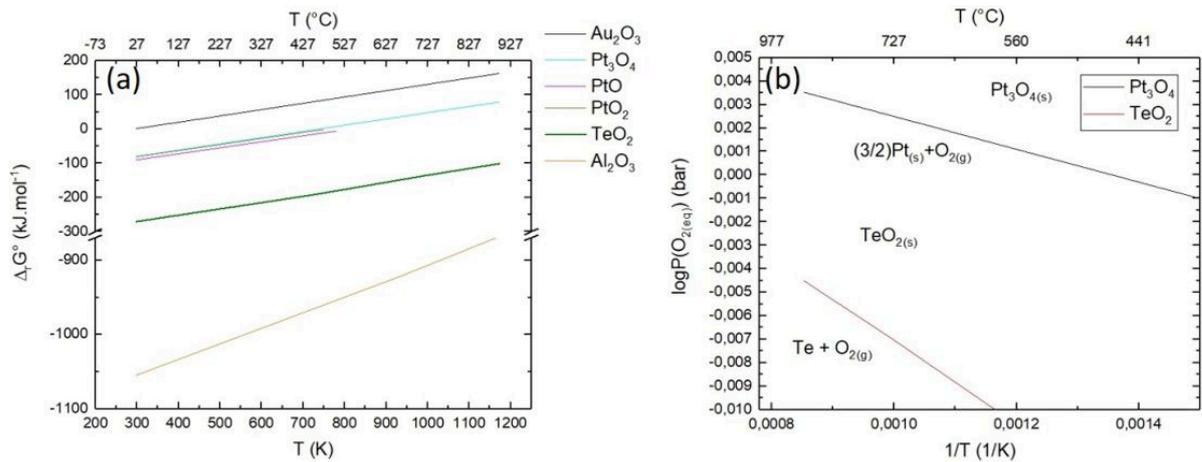


Figure 3-1 : (a) Diagramme d'Ellingham de Pt, Au, Te et Al pour les réactions d'oxydation ; (b) $\log(P_{\text{O}_2}/P^\circ)$ à l'équilibre versus la température pour les réactions d'oxydo-réduction du platine et du tellure.

2.2. Synthèse en boîte à gants

La boîte à gants (BAG) est présentée dans la Figure 3-2. Les détails de la synthèse (profil thermique, atmosphère de synthèse, agitations...) seront expliqués dans la section 2 de ce chapitre. La boîte à gants est composée d'une enceinte étanche remplie d'air sec (1 ppm (vol) d'eau). Elle est maintenue en légère surpression pour éviter l'entrée d'air ambiant en cas de légère fuite (déchirure de gant). Sous cette enceinte sèche se trouvent un four de synthèse et un four recuit. Le four de synthèse sert, comme son nom l'indique, à réaliser la synthèse du verre alors que le four de recuit sert à préchauffer le moule dans lequel le bain liquide sera coulé, puis à réaliser le recuit du verre coulé.



Figure 3-2 : Photographie de la boîte à gants

Le four de synthèse est constitué d'une enceinte étanche en silice dans laquelle se trouve un porte-croset lui aussi en silice. En effet ce matériau est inerte jusqu'à des températures de l'ordre de 900 $^\circ\text{C}$. Un couvercle étanche sépare l'enceinte sèche de la BAG de l'enceinte du four. Le porte-croset peut être soulevé à l'aide d'un treuil situé à l'intérieur de la boîte à gants. En bas du four, une évacuation permet d'extraire le dioxygène circulant dans le four. Le schéma des fours est présenté en Figure 3-3.

Le four de recuit comprend lui aussi un tube étanche isolé de l'enceinte de la BAG par un couvercle étanche. Le moule que nous utilisons est posé sur un support dont la hauteur est ajustée au moyen d'un vérin actionné par une télécommande située dans l'enceinte de la BAG.

Les précurseurs utilisés dans le cadre de ma thèse sont décrits dans le Tableau 3-2. Leur pureté est donnée par le fournisseur (FOX Chemical ou Alfa Aesar) et concerne uniquement les impuretés relatives aux métaux de transition.

Tableau 3-2 : Pureté des précurseurs utilisés pour les synthèses en BAG

Précurseur	Pureté	Fournisseur
TeO ₂	99,999%	FOX Chemical
ZnO	99,9995%	FOX Chemical
Na ₂ CO ₃	99,999%	FOX Chemical
GeO ₂	99,999%	FOX Chemical
ZnF ₂	99,995%	Alfa Aesar

Ces précurseurs sont rassemblés et mélangés dans un creuset en platine qui est alors inséré dans le four de synthèse préalablement purgé à 150°C sous flux de O₂ (2 L.min⁻¹) pendant 30 minutes. Ensuite, on chauffe à 20 °C/min le mélange des précurseurs jusqu'à 650 °C. Il s'agit de la température de décarbonatation du carbonate de sodium (Na₂CO₃). On reste 1h à cette température. Le mélange est ensuite chauffé à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à 875 °C qui correspond à la température de synthèse. On reste, selon la composition et le degré de purification, 1 à 2h à cette température pendant lesquelles nous mélangerons régulièrement le bain liquide afin d'homogénéiser le futur verre. Ces mélanges sont également utiles pour favoriser la déshydratation du verre puisque le mélange permet à tout le bain liquide d'être en contact avec l'atmosphère ultra sèche. De plus, un couvercle en platine est posé sur le creuset pour limiter l'évaporation des précurseurs qui peut entraîner un écart à la stœchiométrie initiale. A la fin de la synthèse, le bain liquide est coulé dans un moule en laiton préalablement chauffé dans le four de recuit à une température équivalente à T_g – 40 °C (environ 240 °C pour le TZN : 80TeO₂ – 10ZnO – 10Na₂O). C'est l'étape de la trempe. Après quelques secondes, le verre solidifié est placé dans le four de recuit à environ T_g – 10 °C pendant une dizaine d'heures. Le profil thermique de la synthèse (Figure 3-4) illustre la chronologie de la synthèse du verre en BAG.

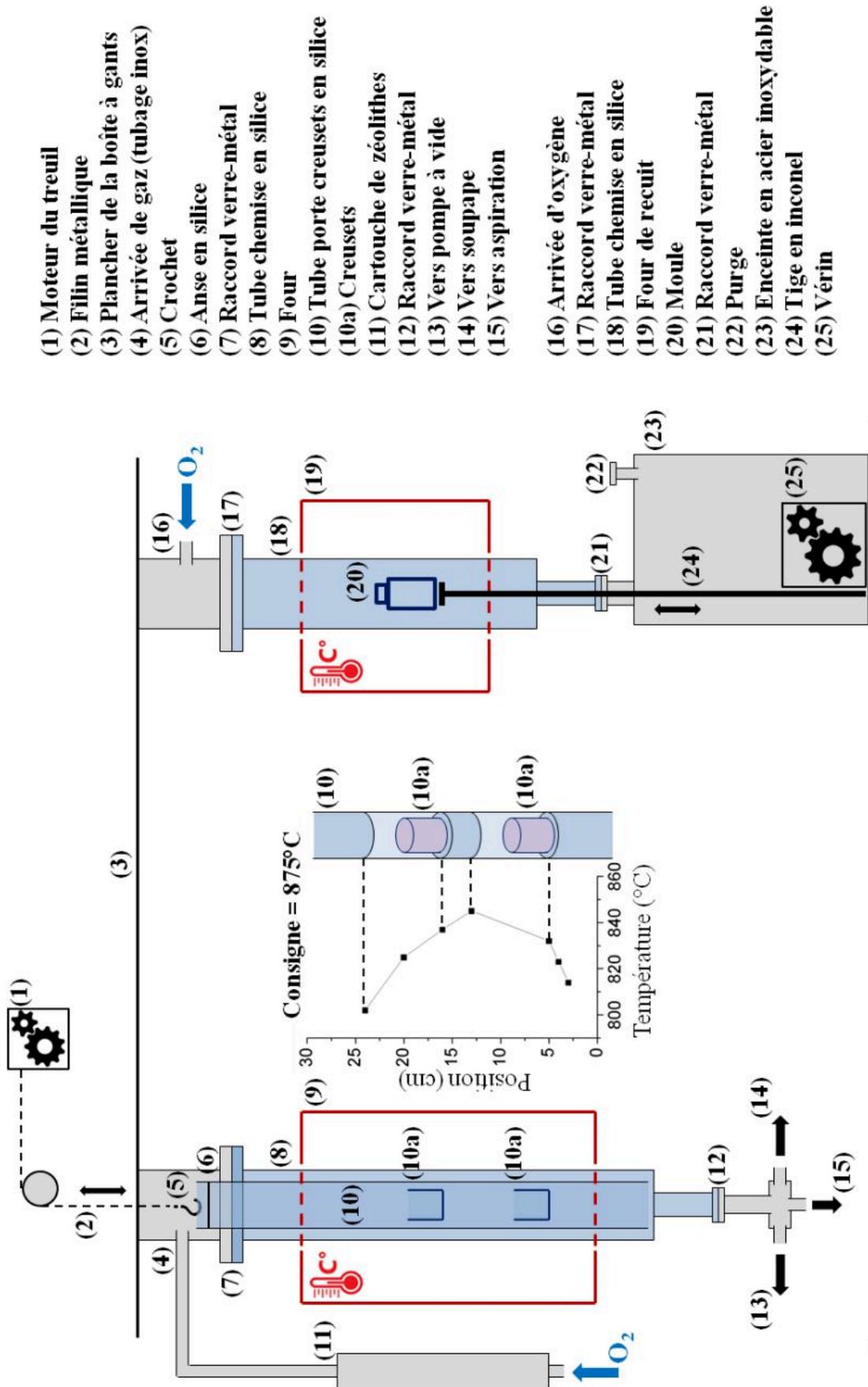


Figure 3-3 : Four de synthèse et de recuit [11]

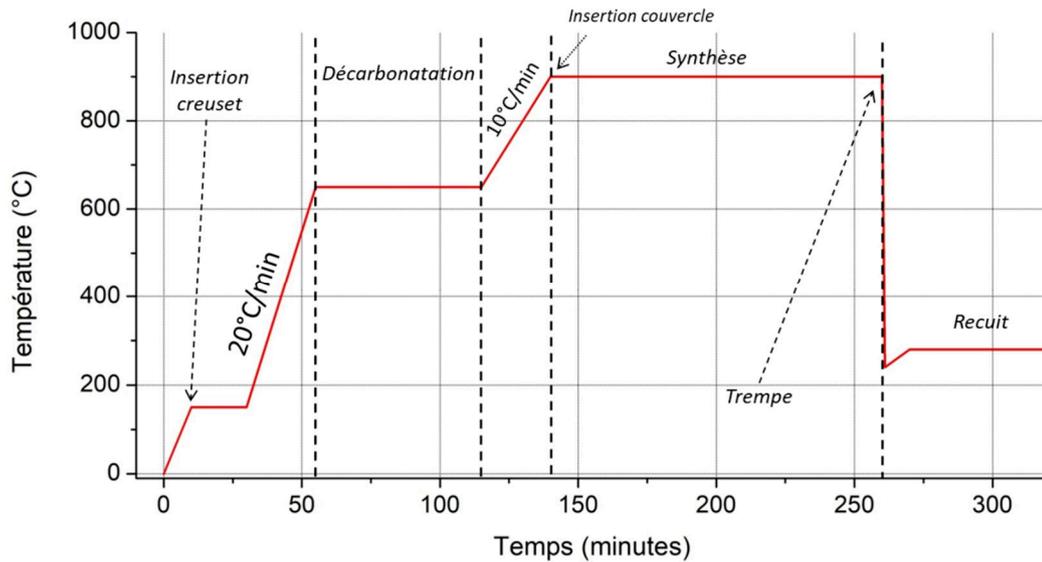


Figure 3-4 : Profil thermique de la synthèse du verre de tellurite

Au terme de la synthèse un barreau de verre de 16 mm de diamètre est obtenu dont la hauteur h dépend de la masse volumique ρ du verre ($5,35 \text{ g/cm}^3$ pour les tellurites), de la masse m du verre dans le moule et de la section S du moule de rayon r . Pour 10 g de verre de tellurite, on obtient une hauteur de barreau :

$$h = \frac{V}{S} = \frac{m/\rho}{\pi r^2} = \frac{10/5,35}{\pi \times 0,8^2} = 0,93 \text{ cm} \quad (3.1)$$

Nous avons donc 0,93 cm de verre tous les 10 g de verre. Dans notre cas 40g suffisent pour obtenir un barreau de verre permettant un fibrage. Un barreau typique de verre est présenté dans la Figure 3-5.



Figure 3-5 : Photographie d'un barreau de verre de tellurite sorti du moule après la phase de recuit

2.3. Procédé Build-in-Casting et Rod-in-Tube

Pour obtenir une fibre double indice petit cœur, nous ne pouvons appliquer dès maintenant la technique de Rod-in-Tube (RiT) qui consiste à percer la préforme et insérer un capillaire afin de fibrer l'ensemble. Nous aurions un cœur trop gros, de l'ordre de $70 \mu\text{m}$. Nous devons donc procéder à l'étape de Build-in-Casting (BiC) pour opérer une première réduction de diamètre. La deuxième réduction de diamètre se fera grâce à la méthode du RiT.

Le BiC consiste en l'élaboration d'une préforme double indice au moment de la coulée du verre en fusion. Le schéma de la **Figure 3-6** représente le procédé opératoire de cette technique.

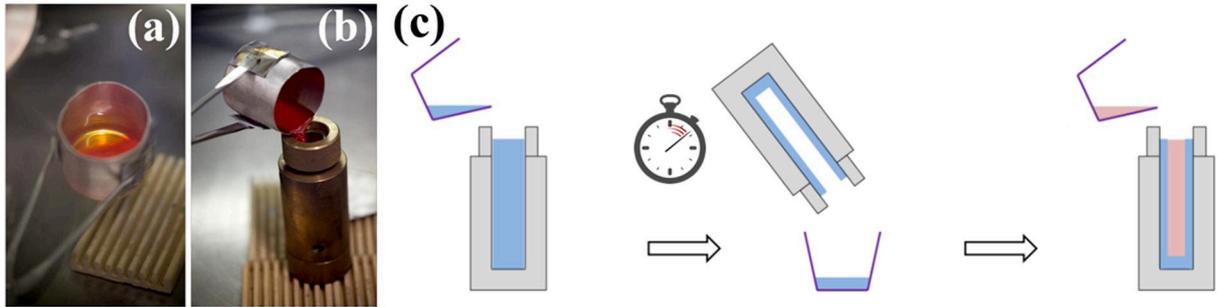


Figure 3-6 : (a) Photographies de la sortie du creuset du four de synthèse et (b) de la coulée. (c) Schéma du procédé de Build-In-Casting

Pour réaliser le BiC, on effectue une synthèse des deux verres (cœur et gaine) en même temps. A la fin de la synthèse, le moule préchauffé (à 240 °C pour notre verre de tellurite) est sorti du four de préchauffe et le verre de gaine est sorti du four de synthèse puis coulé dedans (Figure 3-6 (a) et (b)). Après un temps adéquat (environ 50 secondes), le moule est retourné et la partie non solidifiée du verre coule. On obtient alors un cylindre non débouchant composé du verre de gaine. Il ne reste alors plus qu'à remplir ce cylindre par le verre de cœur. Une préforme double indice qui servira à étirer des capillaires (voir section suivante) est ainsi obtenue (Figure 3-7).

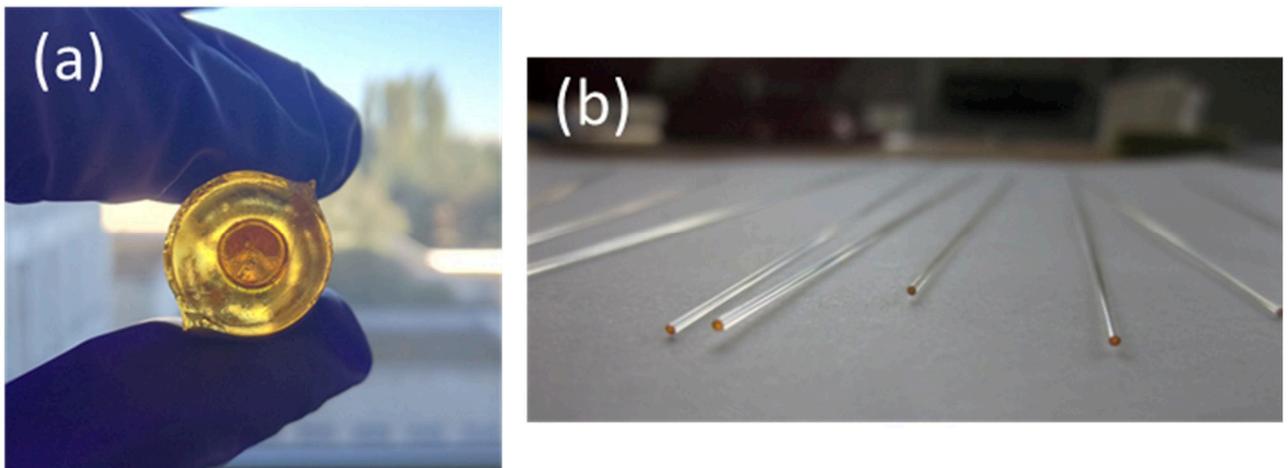


Figure 3-7 : (a) Photographie d'une préforme double indice issue d'un procédé de BiC et (b) Photographie de capillaires issus de cette préforme

Enfin, un barreau tel que celui présenté dans la Figure 3-5 est percé grâce à une perceuse à colonne et des forets carbure à un diamètre correspondant aux capillaires obtenus (environ 800 – 1000 μm). Un capillaire est inséré à l'intérieur (technique de Rod-in-Tube) et le barreau percé contenant le capillaire est ensuite étiré sous forme de fibre optique petit cœur.

2.4. Etirage des fibres optiques

Pour transformer la préforme sous forme de fibre optique, il faut une tour de fibrage (Figure 3-8) équipée d'un four (numéro 10 sur la Figure 3-8). La préforme est accrochée dans un holder (Figure 3-8a). Celle-ci sera placée précisément pour que le bas de la préforme (environ 0.5 - 1 cm) soit situé sous le point le plus chaud du four. De cette manière, le verre se met à fluer sous l'effet de la gravité lorsque la préforme est chauffée à une température située au-dessus de la température de transition vitreuse du verre, le bas de préforme forme alors la goutte (Figure 3-8c). Le fil de verre situé entre le haut de préforme et la goutte est la fibre optique (Figure 3-8b). Le four est placé sous flux d'hélium, qui est un très bon caloporteur, favorisant ainsi les échanges de chaleur. Sous ce four, la fibre

optique passe par un diaphragme fermé lors de la chauffe et suffisamment ouvert pour laisser passer la fibre une fois que la goutte est réalisée. De plus, un rideau d'azote est appliqué en bas du four afin d'éviter les remontées d'eau atmosphérique dans le four. Le diamètre de la fibre est mesuré à l'aide d'un mesureur optique. Ce diamètre peut être estimé grâce à une loi de conservation du volume :

$$V_{fibre} = V_{préforme} \quad (3.2)$$

Où V_{fibre} et $V_{préforme}$ sont le volume de la fibre étirée et le volume de la préforme respectivement. On a alors :

$$\pi \left(\frac{\phi_{fibre}}{2} \right)^2 \times v_{fibre} = \pi \left(\frac{\phi_{préforme}}{2} \right)^2 \times v_{préforme} \quad (3.3)$$

Et en simplifiant :

$$\phi_{fibre}^2 \times v_{fibre} = \phi_{préforme}^2 \times v_{préforme} \quad (3.4)$$

Avec ϕ_{fibre} et $\phi_{préforme}$ les diamètres en mm de la fibre et de la préforme respectivement et v_{fibre} et $v_{préforme}$ les vitesses de rotation du tambour et de la descente de la préforme respectivement. La descente de la préforme alimente en matière le four et entretient le processus de fibrage. Cette descente est typiquement fixée à 0,5 mm/min. Le diamètre de la fibre doit se situer entre 100 μm (pour être manipulable) et 350 μm pour pouvoir l'enrouler sur le tambour. Nous pourrions donc ajuster la vitesse de rotation tambour (typiquement de l'ordre de quelques m/min) pour obtenir le diamètre de fibre souhaité. Lors de la rotation du tambour, ce dernier « tire » sur la fibre avec une force plus ou moins grande selon sa vitesse et surtout la viscosité du verre directement liée à sa température. Cette force est une grandeur mesurée sur la tour de fibrage et nous renseigne sur la viscosité du verre dans le four. En dessous de 5 g (température trop haute), on observe de "l'auto-fibrage" car la fibre chute sous son propre poids et on ne contrôle alors plus son diamètre. Au-dessus de 40 g (température trop basse), le risque que la fibre casse est important car la viscosité est élevée.

Une fibre monoindice (un seul verre) est obtenue à partir d'un barreau issu directement de la synthèse en BAG. Pour obtenir une fibre double indice ou à cœur suspendu permettant une propagation guidée associée à un confinement fort de la lumière exacerbant ainsi les effets non linéaires nécessaires à la génération de supercontinua, une mise en forme particulière est nécessaire. Les préformes permettant d'étirer des fibres double indice sont fabriquées par le procédé « Build-in-Casting » (BiC), dans le cas des fibres à cœur suspendu les préformes sont percées.

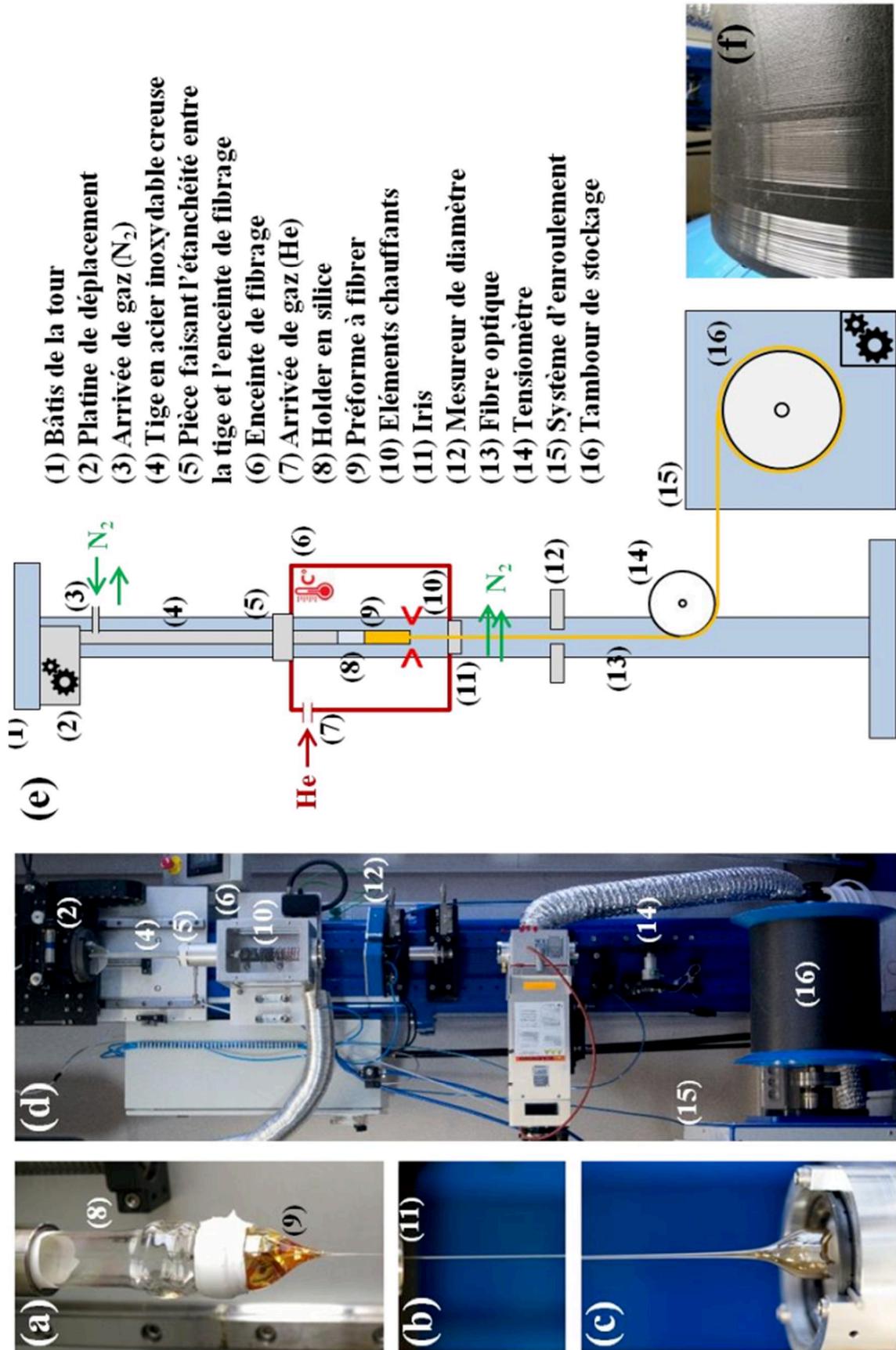


Figure 3-8 : Tour de fibrage [11]

2.5. Techniques de caractérisation

2.5.1. DSC

La température de transition vitreuse T_g et la température de cristallisation T_x sont deux températures permettant de caractériser un verre. Il faut donc être capable de les mesurer précisément. La technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) est communément utilisée pour mesurer ces températures. Cette technique consiste à mesurer la puissance nécessaire fournie par un mini-four pour qu'un échantillon de faible masse (15 à 30 mg) puisse atteindre une température donnée. Cette puissance est comparée à un minifour de référence contenant un porte échantillon vide ou une substance étalon. La différence de puissance apportée par les deux mini-fours permet d'observer, lors du changement d'état du matériau, une variation de pente sur la courbe représente le flux thermique en fonction de la température, cette mesure se fait à vitesse de chauffe constante, généralement $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En effet, un matériau qui change d'état (solide à liquide typiquement) absorbe ou dégage de l'énergie. La transition vitreuse est une transformation endothermique (qui absorbe de l'énergie) et la cristallisation est exothermique (dégagement d'énergie). La T_g est définie comme l'intersection de deux droites : d'une part la tangente de la courbe avant l'événement thermique et d'autre part la tangente au point d'inflexion de la courbe (Figure 3-9). La T_x est désignée, de la même manière, comme l'intersection des deux droites au pied du pic de cristallisation, voir Figure 3-9. La température de fusion peut aussi être observée si l'appareil utilisé permet de monter assez haut en température. Une courbe de DSC sur laquelle sont présentées la T_g et la T_x est présentée en Figure 3-9. Dans le cadre de ma thèse, la DSC utilisée est une TA Instruments modèle 2920. L'échantillon est encapsulé dans une capsule en aluminium. Les fours sont chauffés à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 400°C sous flux d'azote. Dans le cas de nos verres, nous mesurons rarement la température de cristallisation en raison de la plage de température accessible.

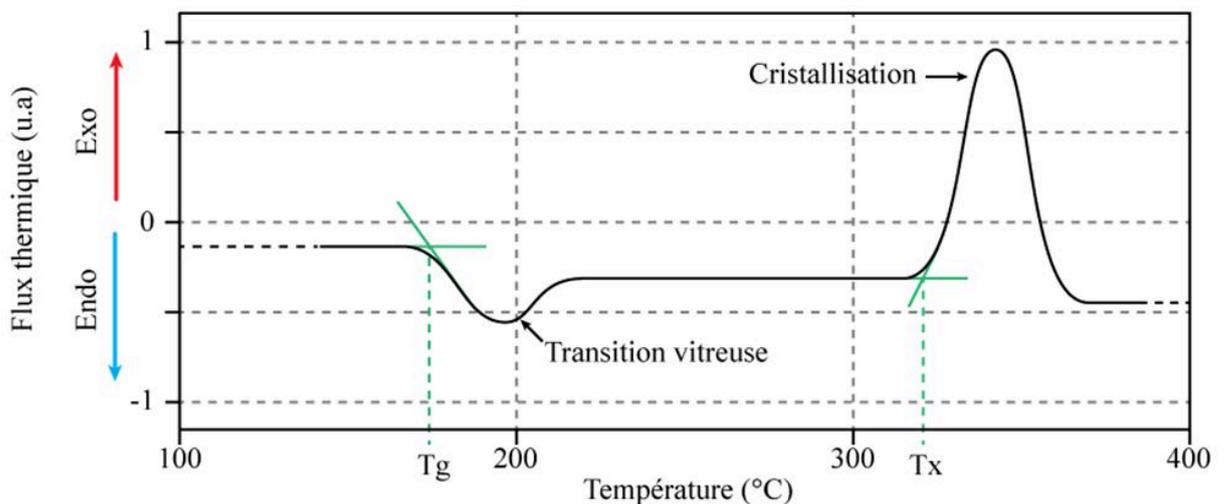


Figure 3-9 : Courbe de DSC typique

2.5.2. Dilatométrie

La mesure du coefficient d'expansion thermique est importante lorsque l'on souhaite co-fibrer simultanément deux verres différents (cas des fibres double indice). En effet, dans le cas d'un co-fibrage de deux verres différents (préforme constituée d'un verre de cœur différent du verre de gaine), la préforme peut se fissurer si les coefficients d'expansion thermique sont trop différents. La dilatométrie est la mesure de la variation de volume en fonction de la température. Dans les matériaux isotropes le coefficient d'expansion thermique (CET) est :

$$\frac{dL/L_0}{dT} = CET \quad (3.5)$$

Où dL est la variation de la longueur de l'échantillon à une température, L_0 est la longueur initiale de l'échantillon, dT est la variation de température sur laquelle est effectuée la mesure. En pratique, un échantillon de longueur connue est placé dans un four en appui sur une tige en alumine. Une légère force est appliquée sur l'échantillon pour le maintenir en appui. L'échantillon est alors soumis à une montée en température à une vitesse de 10 °C/min et on mesure le déplacement de la tige induit par l'augmentation du volume de l'échantillon. La Figure 3-10 présente une courbe de dilatométrie. On observe trois régimes : un premier régime non linéaire de stabilisation, un régime linéaire sur lequel nous pouvons effectuer la mesure du CET et un régime de variation de pente correspondant au changement d'état du verre (transition vitreuse). Enfin, lorsque la tige en alumine s'enfonce dans le verre à cause de sa trop faible viscosité on observe un extremum et la pente devient négative, ça se produit à la température de ramollissement (softening température T_s). C'est à partir de T_s que l'on procède à des opérations de mise en forme (extrusion, fibrage, effilage...).

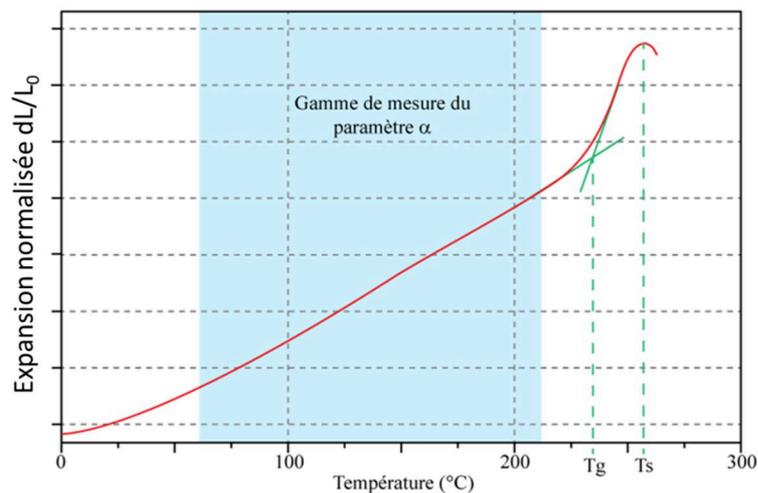


Figure 3-10 : Courbe de dilatométrie typique d'un verre de tellurite

2.5.3. Transmission

La transmission d'un verre massif est mesurée à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier infrarouge (FTIR) Spectrum One de la marque Perkin-Elmer. Ce FTIR nous permet d'effectuer des mesures entre 1 et 30 μm . Pour couvrir la gamme spectrale visible, un spectromètre double faisceaux Lambda 900 du même fabricant est utilisé. Les échantillons étudiés sont des parallélépipèdes ou des disques dont les faces ont été au préalable polies en s'assurant qu'elles soient parallèles.

Les échantillons sont polis à l'aide d'une polisseuse tournante et de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC). Les papiers abrasifs sont classés par la norme FEPA-P selon un numéro qui croît au fur et à mesure que diminue la taille moyenne des grains. Pour étudier nos verres, les papiers 600, 800, 1200, 2400, 4000 sont utilisés successivement, ce qui correspond à des tailles de grain de 46, 22, 15, 8,5 et 5 μm . Ensuite, des solutions de suspension de diamant de 1 et 0,5 μm sont utilisées pour compléter le polissage. La transmission T résultante est alors définie par :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (3.6)$$

Avec I et I_0 l'intensité lumineuse mesurée après passage dans l'échantillon et l'intensité initiale respectivement. En effectuant ces mesures à de multiples longueurs d'onde (scan) on détermine alors la fenêtre de transmission du verre.

2.5.4. Atténuation de la fibre

Dans le cas des fibres, on mesure l'atténuation par la technique du Cut-Back. C'est-à-dire qu'on mesure la transmission de la fibre pour au moins deux longueurs différentes sans modifier les conditions d'injection. Le signal transmis I_0 pour une longueur initiale L_0 est mesuré puis, une certaine longueur est coupée. Le signal transmis I pour la nouvelle longueur L est alors mesuré. L'atténuation de la fibre optique est alors exprimée par la relation :

$$\alpha \text{ (dB/m)} = \frac{10}{\Delta L} \log \left(\frac{I}{I_0} \right) \tag{3.7}$$

Au laboratoire, la source utilisée est une lampe à filament de tungstène émettant entre 0,4 et 4,5 μm environ. La lumière est injectée avec un objectif à miroir, évitant ainsi les effets de chromatisme présents dans les autres types d'objectifs. En sortie de fibre optique, le signal est focalisé grâce à une lentille en chalcogénure (transmission 0,6 – 12 μm) sur un détecteur InSb grande surface (38 mm^2) sensible entre 1 et 6 μm . L'acquisition du spectre est réalisée à l'aide du FTIR décrit précédemment.

2.5.5. Mesure d'indice

L'indice d'un verre est mesuré par la technique du couplage par prisme (d'indice plus fort que l'échantillon) qui consiste à déterminer l'angle limite de réflexion totale interne. Celui-ci est défini comme l'angle d'incidence le plus faible pour lequel la condition de réflexion totale est respectée, il varie en fonction de l'indice de l'échantillon qui est positionné sur la face arrière du prisme. Cet angle est relié aux relations de Snell-Descartes et en pratique, un faisceau laser est envoyé dans un prisme de TiO_2 ($n = 2.484$ à 1 μm) contre lequel est plaqué l'échantillon à mesurer. En faisant varier l'angle d'incidence du faisceau arrivant sur le prisme, l'angle faisceau-interface prisme échantillon est lui aussi modifié. Lorsque les conditions de réflexion totale dans le prisme ne sont plus respectées, une partie de l'énergie lumineuse est couplée dans l'échantillon, on observe alors une chute du signal détecté en sortie de prisme. Un schéma de l'expérience ainsi que l'évolution de l'intensité détectée lors du balayage angulaire effectué lors d'une mesure d'indice sont présentées en **Figure 3-11**.

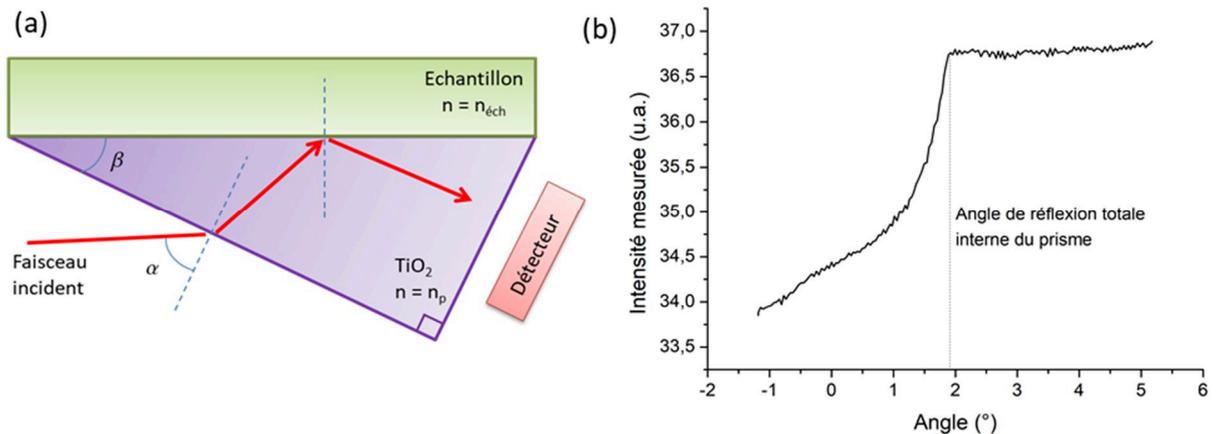


Figure 3-11 : (a) Schéma de principe de la mesure d'indice et (b) évolution de l'intensité détectée en fonction de l'angle d'incidence α .

On fait varier l'angle α lors de l'expérience. En appliquant successivement les relations de Snell-Descartes au prisme puis à l'échantillon et en connaissant l'angle β du prisme ainsi que l'indice n_p du prisme, l'indice de l'échantillon $n_{éch}$ est exprimé comme suit :

$$n_{éch} = n_p \sin \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin \alpha}{n_p} \right) + \beta \right] \quad (3.8)$$

Nous avons monté au laboratoire un banc de mesure reposant sur cette technique. La mesure est effectuée pour différentes longueurs d'onde en fonction des lasers disponibles. Les mesures à 532, 633, 1550, 2000 et 3390 nm sont réalisées avec une précision de l'ordre de $\pm 2 \cdot 10^{-3}$. L'évolution de l'indice selon la longueur d'onde est ensuite extrapolée en utilisant la relation de Sellmeier évoquée précédemment.

3. Synthèse et purification du verre de gaine TNaGZ

3.1. Contexte et état de l'art

Les résultats présentés dans ce document font suite aux travaux de C. Strutynski (2012 – 2015) [11] qui lui-même poursuivait les travaux d'I. Savellii (2009 – 2012) [1]. Parmi les travaux d'I. Savellii, la composition du verre de tellurite TZN 80-10-10 (80% TeO₂ – 10% ZnO – 10% Na₂O, %molaire) a été sélectionnée et développée. Les premières expériences de SCG dans des fibres microstructurées en 2011 permettent d'obtenir un spectre s'élargissant de 1 à 1,8 μm [12]. Pour améliorer ces résultats, elle étudie comment purifier ce verre pour élargir le spectre jusqu'à sa barrière multiphonon.

Pour ce faire, elle réalise ses synthèses en boîte à gants durant la deuxième moitié de sa thèse. Elle synthétise son verre entre 800 et 900 °C durant 2h dans le four de synthèse pendant que le moule préchauffe dans le four de recuit. Elle agite le bain liquide dans l'atmosphère sèche de la BAG (H₂O < 0,1 ppm vol.) pour éviter la réduction du verre et la coulée se fait ensuite également en BAG. Il faut deux opérateurs pour effectuer cette coulée : un pour sortir le creuset de synthèse et couler le bain liquide, un autre pour sortir le moule du four de recuit et l'y remettre lorsque la coulée a été réalisée. Grâce à la réalisation de la synthèse sous atmosphère sèche, les impuretés OH sont considérablement réduites et la transmission de la fibre est alors significativement améliorée. Au moyen de cette nouvelle méthode de synthèse, des élargissements spectraux allant de 0,75 à 2,8 μm sont réalisés dans des fibres microstructurées en 2012 [13]. A la fin de sa thèse, Inna Savellii réalise une première étude sur l'impact de l'utilisation d'un agent déshydratant dans la composition du verre comme le ZnF₂ et des résultats prometteurs sont obtenus.

Clément Strutynski poursuit les travaux concernant la purification de ce verre et participe à améliorer la conception de la BAG. Le système de montée-descente du creuset est modifié en remplaçant le vérin par un tube porte-creuset qui est soulevé à l'aide d'un filin métallique et d'un treuil actionné depuis l'intérieur de la BAG afin d'éviter tout défaut d'étanchéité, voir Figure 3-2 et Figure 3-3. En effet, avant cette modification, le creuset était posé sur un plateau poussé par un vérin, mais ce mécanisme n'était pas parfaitement étanche vis-à-vis de l'atmosphère extérieure. De plus, cette modification permet l'insertion de deux creusets de synthèse dans le four pour effectuer des Built-in-Casting en BAG. Le circuit de gaz en tuyau plastique est remplacé par un circuit en tube inox plus étanche à l'atmosphère extérieure. L'oxygène gazeux ultra pur ([H₂O] < 0.5 ppm vol) est ensuite encore d'avantage purifié en eau grâce au passage à travers des zéolithes qui piègent les molécules d'eau résiduelles. C. Strutynski réalise ensuite son étude de la purification du verre TZN 80-10-10. Parmi les trois agents déshydratants qu'il teste (TeCl₄, NaCl, ZnF₂), il observe que le plus pertinent est le ZnF₂. Lorsqu'il utilise du TeCl₄ en remplaçant 5% de ZnO par 5% de TeCl₄, la préforme issue de la synthèse ressort complètement noire. L'emploi du NaCl en même proportion permet

d'obtenir une préforme d'apparence correcte mais l'atténuation mesurée sur fibre optique monoindice montre des pertes, entre 3 et 4 μm , supérieures à celles qu'il mesurera dans une fibre purifiée grâce au ZnF_2 (17 dB/m à 4 μm contre 12 dB/m respectivement). Il approfondit alors son étude de l'impact du ZnF_2 dans le système TZNF 75% TeO_2 - 15% ZnO - 5% Na_2O - 5% ZnF_2 et constate qu'utiliser 5% de ZnF_2 et une synthèse de 4h permet d'atteindre des pertes record entre 3 et 4 μm comprises entre 2,5 et 7 dB/m [14]. Les mesures d'indice réalisées montrent une baisse significative entre une composition sans agent déshydratant ou avec (2,051 contre 2,043 respectivement) mais le temps de synthèse d'une composition contenant l'agent déshydratant ne modifie que très peu l'indice associé (environ 2.10^{-3} d'écart mesuré). Les paramètres thermiques évoluent légèrement (T_g comprise entre 291 et 308 $^\circ\text{C}$ et T_x égale à 395 $^\circ\text{C}$ au plus bas) la synthèse de 4h permet d'obtenir une stabilité $\Delta T > 109$ $^\circ\text{C}$. C'est aussi la synthèse conduisant à la température de transition vitreuse la plus basse (291 $^\circ\text{C}$). Grâce à ces travaux, une fibre optique double indice ayant des pertes <1 dB/m entre 1 et 3 μm et <10 dB/m entre 3 et 4 μm a permis de générer le supercontinuum le plus large obtenu dans une fibre tellurite répertorié dans la littérature allant de 1,3 à 5,3 μm [15].

Dans le cadre de ma thèse, un effort a été effectué sur la purification du verre de gaine du couple TZNF 80-5-10-5 / TNaGZ 60-20-15-5. En effet, les pertes élevées entre 3 et 4 μm de la gaine peuvent vider l'énergie des modes se propageant dans le cœur dont une proportion d'énergie se propage dans la gaine. En minimisant ces pertes, l'objectif est de maximiser l'énergie en bord de supercontinuum entre 3 et 5 μm .

3.2. Protocole de synthèse

Le couple de verres utilisé pour atteindre les meilleurs résultats de génération de supercontinuum a été développé par Clément Strutynski durant sa thèse [16]. Les propriétés optiques et thermiques de ces verres sont rappelées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Propriétés optiques et thermiques des verres TZN et TNaGZ

Composition	Transmission matériau (μm)	T_g ($^\circ\text{C}$)	CET ($\times 10^{-6}$ $^\circ\text{C}^{-1}$)	n (633nm)	Δn	Ref
TZNF	0,4 – 6	280	16,7 (TZN)	2,037	0,15	[11]
TNaGZ	0,35 - 6	272	13,0	1,905		

Le TNaGZ est un verre beaucoup moins stable que le TZN. En effet on observe expérimentalement qu'il existe des plages étroites (une dizaine de degré) de températures pour lesquelles le verre est vitrifiable ou non, voir Figure 3-12. La synthèse de ce verre est effectuée en BAG, on commence par une purge du four de synthèse de 30min à 150 $^\circ\text{C}$ sous flux de dioxygène avant d'augmenter la température à 650 $^\circ\text{C}$ suivant une rampe de 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ pour effectuer un palier d'une heure, puis le bain visqueux est porté à 900 $^\circ\text{C}$ à une vitesse de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. La synthèse est effectuée à cette température pendant 1h15. La trempe est ensuite effectuée à différentes températures autour de $T_g - 50^\circ\text{C}$, suivie d'un recuit de 8h à 265 – 270 $^\circ\text{C}$. La Figure 3-12 montre l'aspect des préformes issues du recuit pour différentes températures de trempe.

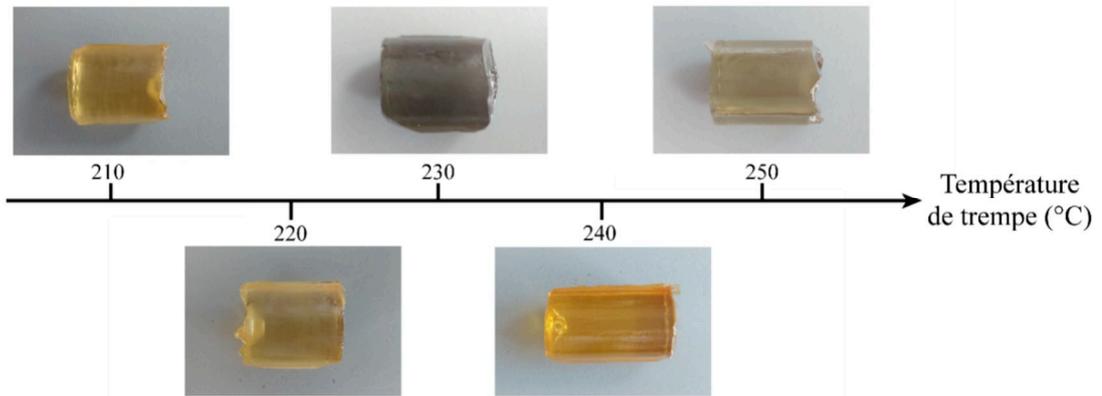


Figure 3-12 : Observation des préformes de TNaGZ pour différentes températures de trempe

Il est étonnant de constater qu’une température de trempe de 230 °C conduit à un verre complètement noir alors qu’une trempe de 220 ou 240 °C donne des préformes orangées semblables à un verre de tellurite. De toutes ces préformes, celle avec le meilleur aspect est issue de la trempe à 240 °C. Les autres ont un aspect plus ou moins laiteux caractéristique de traces de réduction/cristallisation dans le verre. Cette observation est confirmée par la Figure 3-13 sur laquelle est présentée l’atténuation de la fibre issue d’une trempe à 220 °C et une fibre issue d’une trempe à 240 °C.

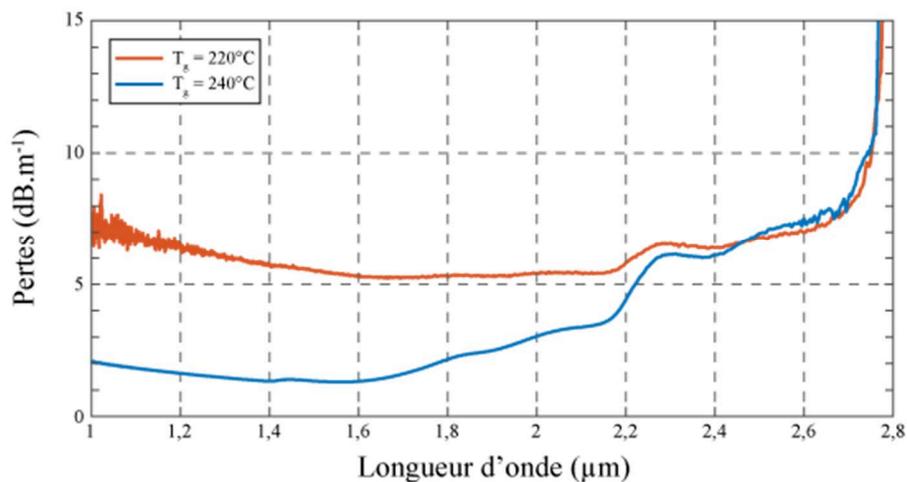


Figure 3-13 : atténuations de deux fibres monoindices issues de verres trempés à différentes températures

La température de trempe est donc un aspect très critique de la synthèse de ce verre. Elle est si critique qu’il n’a pas été possible de mesurer l’atténuation pour la fibre dont le verre a été trempé à 250 °C (transmission sur une vingtaine de centimètres seulement). Cependant, un autre phénomène très particulier a été observé lorsque la lumière transmise par la fibre est analysée au moyen d’une caméra infrarouge : la fibre monoindice ne guide qu’en périphérie comme le montre la Figure 3-14.

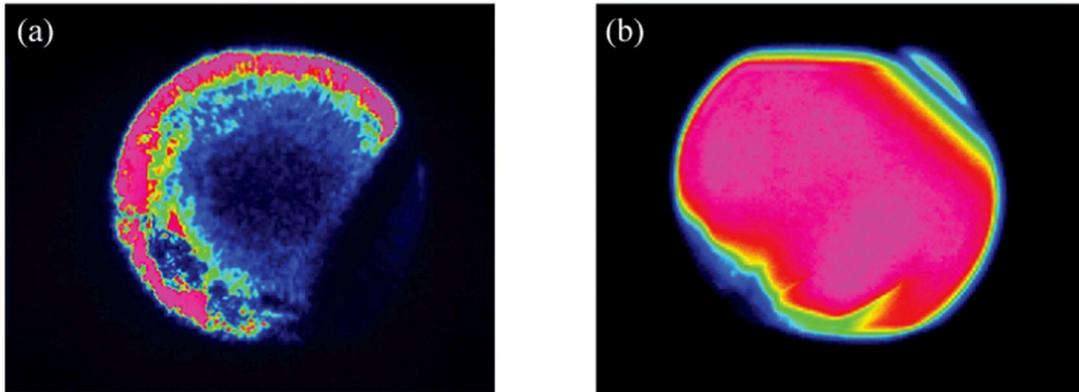


Figure 3-14 : Transmission de lumière à travers (a) 20 cm de fibre monoindice TNaGZ issue d'un verre trempé à 250°C et (b) 60 cm de fibre monoindice de la même composition trempée à la température optimale de 240 °C détectée par caméra infrarouge.

L'explication de ce phénomène n'a pas pu être déterminée. Une étude au microscope électronique à balayage couplé à la sonde EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) qui permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon ne nous a pas permis de conclure à une inhomogénéité du verre. Plusieurs raisons à ce phénomène peuvent être évoquées : formation de bulles ou autres défauts diffusants (cristaux, impureté métalliques...) au centre de la préforme, diminution très légère de l'indice au centre de la préforme bien qu'aucune modification de composition ne soit détectée à l'aide de la sonde EDX.

Bien que ce phénomène de guidage en périphérie reste inexpliqué, il nous a été possible de trouver les conditions optimales pour effectuer la synthèse en BAG. Nous cherchons maintenant à purifier cette composition de gaine TNaGZ 60% TeO₂ 20% Na₂O 15% GeO₂ 5% ZnO. Je me suis basé sur les travaux de Clément Strutynski et le fluorure de zinc a naturellement été utilisé.

3.3. Purification du verre TNaGZ

3.3.1. Influence de la proportion en ZnF₂

Après avoir établi le protocole de synthèse optimal pour réaliser une fibre optique de TNaGZ et ayant observé que cette fibre ne transmet pas au-delà de 2,8 μm à cause de l'eau présente dans le matériau, nous avons cherché à purifier ce verre en nous basant sur les résultats obtenus avec le verre de cœur en TZN. Nous avons pour cela substitué une certaine quantité de ZnO par une quantité égale de ZnF₂ dans la composition en gardant toutes les conditions de synthèse équivalentes, en particulier le temps de synthèse d'1h15 à 900 °C et la trempe à 240 °C. Les compositions étudiées sont 60% TeO₂- 20% Na₂O - 15% GeO₂- (5-x)% ZnO- x% ZnF₂ où x=2,5, 3, 4 et 5 et une composition TNaGZ classique (où x=0) pour laquelle nous avons rajouté 5% ZnF₂ en sur-stœchiométrie soit 57% TeO₂- 19% Na₂O - 14.25% GeO₂ - 4.75% ZnO - 5% ZnF₂. Toutes les compositions ont pu être vitrifiées correctement. Les atténuations mesurées, après étirage sous forme de fibre optique monoindice, sont rassemblées sur la Figure 3-15.

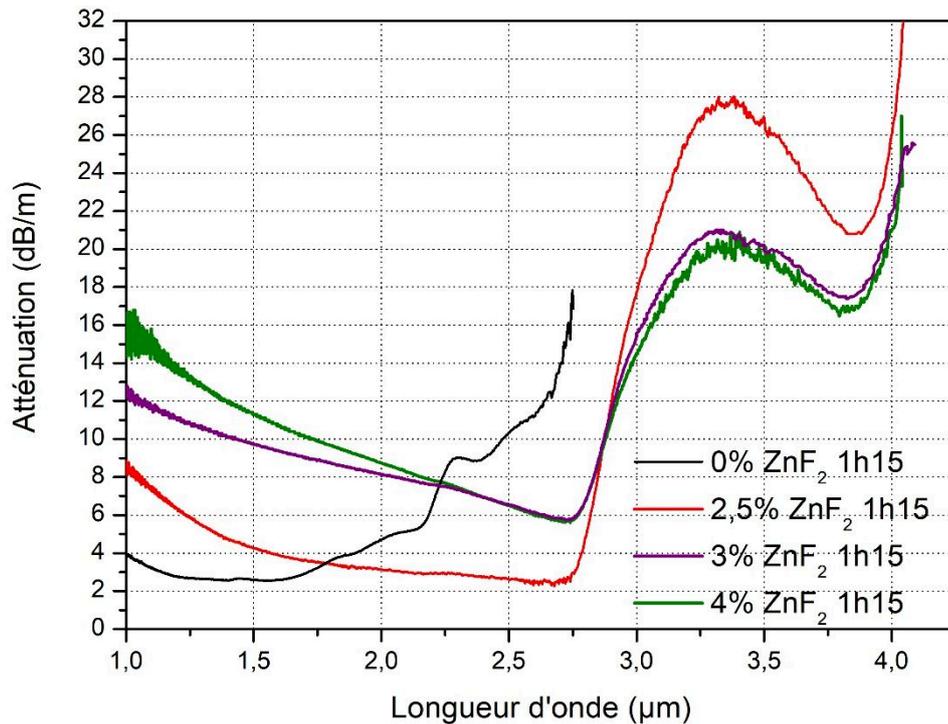


Figure 3-15 : Atténuations des fibres monodisperses TNaGZ pour différents pourcentages de ZnF₂ entrant dans la composition

La fibre monodisperse issue d'un verre sans ZnF₂ présente une atténuation inférieure à 5 dB/m entre 1 et 2 µm, puis celle-ci remonte jusqu'à une valeur mesurée à 2,8 µm. Il s'agit ici du "mur" déjà observé dans la composition TZN et qu'on cherche à franchir grâce à la purification. L'insertion de 2,5% ZnF₂ dans la composition apporte un bon résultat : une atténuation inférieure à 4 dB/m entre 1,5 et 2,8 µm puis l'atténuation remonte jusqu'à atteindre une valeur de 28 dB/m à 3,3 µm. Cette proportion de ZnF₂ nous permet de franchir le "mur" de 2,8 µm et ouvre la fenêtre de transparence de la fibre jusqu'à 4 µm malgré une atténuation élevée au-delà de 3 µm. Aux courtes longueurs d'onde, on voit apparaître un phénomène de diffusion qui augmente l'atténuation de la fibre à 8 dB/m à 1 µm. Pour tenter de diminuer encore l'atténuation entre 3 et 4 µm, nous insérons plus de ZnF₂ dans la composition (3 et 4%). La composition avec 3% ZnF₂ possède une atténuation similaire à la composition avec 4% ZnF₂. Leur atténuation à 3,3 µm est de 20 dB/m mais l'augmentation de la diffusion aux courtes longueurs d'onde conduit à une atténuation importante comprise entre 6 et 14 dB/m entre 1 et 2,7 µm. Pour une question de lisibilité de la figure, les compositions avec 5% ZnF₂ en substitution et en sur-stœchiométrie n'ont pas été ajoutées sur la figure. Ces compositions apportent tellement de diffusion que la fibre ne transmet pas en dessous de 1,7 µm pour la composition en sur-stœchiométrie et 2,3 µm pour la composition à 5% de ZnF₂. Finalement, le meilleur résultat est celui de la composition contenant 2,5% de ZnF₂ : TNaGZF 60 – 20 – 15 – 2,5 – 2,5.

3.3.2. Influence du temps de synthèse

L'influence du temps de synthèse a été étudiée pour s'assurer que l'insertion de ZnF₂ dans la composition ne modifie pas le temps de synthèse optimal. Nous avons effectué trois synthèses identiques du TNaGZF en ne modifiant que le temps de synthèse : 1h15, 2h et 3h. Les atténuations résultantes sont présentées en Figure 3-16.

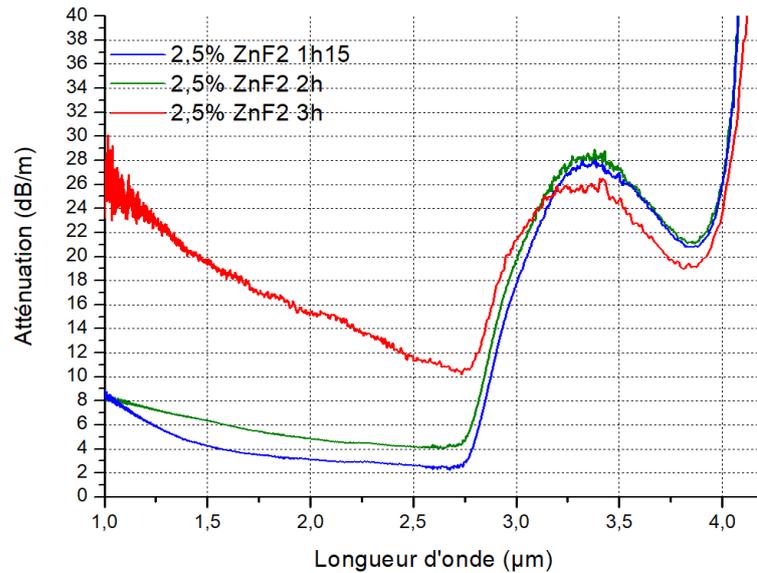


Figure 3-16 : Atténuations des fibres monoindices TNaGZ pour différents temps de synthèse

Nous observons que la diffusion du verre augmente avec le temps de synthèse, pour un gain en atténuation à hautes longueurs d'onde négligeable. Finalement, le temps de synthèse d'1h15 a été conservé comme étant le meilleur temps de synthèse pour synthétiser ce verre.

La purification par le ZnF₂ nous a permis d'améliorer la transmission de la fibre optique mais nous n'avons pas pu éliminer complètement l'eau comme cela a été fait avec la composition TZN. Néanmoins, notre fibre devrait permettre une amélioration de la génération de supercontinuum dans nos fibres double indice TZN/TNaGZF.

3.3.3. Elaboration d'une fibre double indice TZNF/TNaGZF

Une fibre gros cœur issue d'un built-in casting a été réalisée (Figure 3-17).

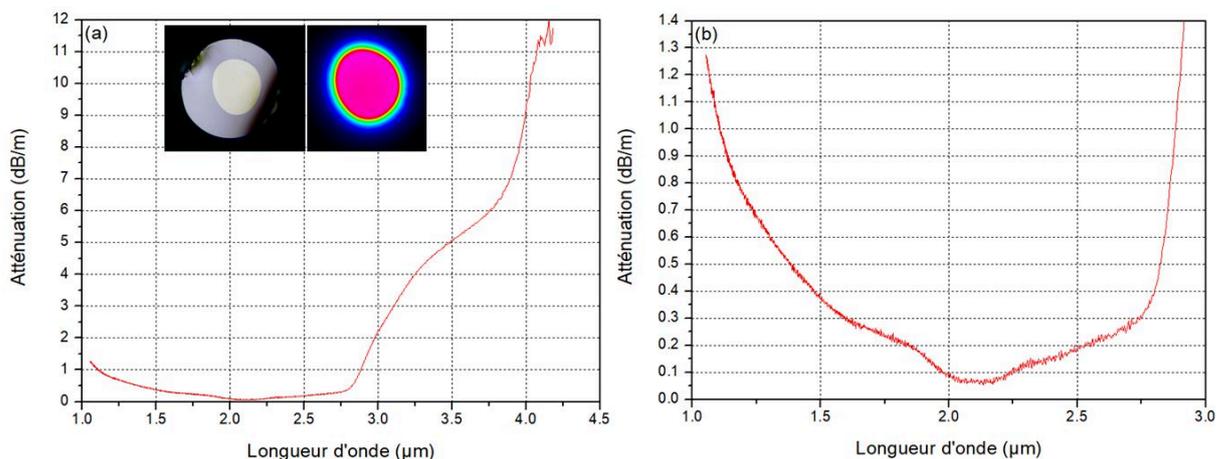


Figure 3-17 : (a) Atténuation d'une fibre gros cœur TZN/TNaGZF issue d'un Built-in-Casting. Une photo de la clive prise au microscope optique ainsi que le signal en sortie de fibre enregistré à la caméra infrarouge ont été insérés sur le graphique. Un zoom a été effectué (b) zoom sur le minimum d'atténuation de cette fibre

Cette fibre gros cœur a une atténuation inférieure à 1,5 dB/m entre 1 et 2,8 μm puis son atténuation remonte à 9 dB/m à 4 μm. Un zoom de cette atténuation entre 1 et 3 μm est présenté pour observer le minimum de pertes obtenu à 2,1 μm qui est inférieur à 0,1 dB/m. D'après nos connaissances, une seule fibre double indice en tellurite a pu obtenir une atténuation meilleure que la nôtre. Dorofeev *et al.* [3] obtient une fibre double indice gros cœur dont les pertes sont mesurées à

0,05 dB/m (50 dB/km) entre 1,5 et 2,2 μ m. Ceci dit, leur fibre ne transmet plus au-delà de 2,8 μ m alors que nous atteignons 4 μ m.

Malheureusement, au moment de synthétiser de nouvelles préformes pour réaliser des fibres optiques petit cœur par méthode du Rod-in-Tube, des contraintes ont été observées. Les fibres nouvellement élaborées ont présenté des atténuations anormalement élevées avec notamment le phénomène de guidage en périphérie. Par manque de temps, il n'a pas été possible d'aller plus loin dans la démarche visant à générer des supercontinua dans une fibre petit cœur ayant à la fois le cœur et la gaine purifiées.

Les progrès obtenus sur cette fibre sont intéressants, mais l'atténuation entre 3 et 4 μ m reste élevée. Une piste d'amélioration est de changer la composition du verre en remplaçant le sodium par un autre élément n'appartenant pas aux alcalins. En effet ces derniers sont responsables de la présence d'oxygène non pontants dans la matrice vitreuse et entraînent la présence d'espèces telles que TeO₃ dont l'énergie de phonon fondamentale vaut 740 cm⁻¹ responsable d'une absorption à 13,5 μ m au lieu de 15,4 μ m (650 cm⁻¹) dans le cas de TeO₄. Les éléments alcalins réduisent donc la gamme spectrale d'utilisation des fibres optiques. De plus, des éléments hydrogène peuvent s'associer à ces oxygènes non pontants pour former des groupes hydroxyles absorbant entre 3 et 4 μ m. Finalement, les éléments alcalins contribuent à dégrader la transmission de la fibre optique [17].

3.4. Elaboration de fibres optiques TZNF/TNaGZ

Les fibres optiques à saut d'indice sont élaborées selon les méthodes de Built-in-Casting et de Rod-in-Tube décrites précédemment dans ce document et dans la littérature [14]. Les compositions sont respectivement TZNF 80-5-10-5 (80% TeO₂-5% ZnO -10% Na₂O-5% ZnF₂, %molaire) pour le cœur et TNaGZ (60% TeO₂ – 5% ZnO – 20% Na₂O – 15% GeO₂, %molaire) pour la gaine. La synthèse et la trempe de la préforme de verre sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère sèche afin d'éviter toute contamination par l'environnement et de réduire ainsi la quantité de groupes OH résiduels dans la matrice vitreuse. Comme expliqué précédemment, le fluorure de zinc inséré dans la composition du cœur permet de déshydrater le verre. Les verres TZNF et TNaGZ sont synthétisés à partir de précurseurs de haute pureté (5N pour TeO₂, GeO₂ et ZnO et 6N pour Na₂CO₃, provenant de Fox Chemical et 4,5N pour ZnF₂ de chez Alfa Aesar). Les poudres sont pesées et mélangées dans des creusets en platine, puis ceux-ci sont placés dans le tube porte-creuset du four de synthèse. Après la purge du four à 150 °C sous flux de dioxygène (1,9 L.min⁻¹), les éléments sont chauffés pendant 1 h à 650 °C afin de permettre la décarbonatation du Na₂CO₃, puis à 900 °C pendant 2 h pour le verre TZNF et 1h15 pour le verre TNaGZ. Les deux verres devant être trempés au même moment pour réaliser le Built-in-Casting, le verre de gaine est retiré du four au début de la montée en température à 900 °C puis remis dedans 45min après que le four eut atteint cette température. Les verres sont mélangés toutes les 20-30min pour favoriser l'homogénéité. Afin de limiter l'évaporation des précurseurs, un couvercle en platine est utilisé : on minimise de ce fait les variations possibles dans la composition des verres. Après le temps de synthèse adéquat, les deux bains liquides sont trempés selon la méthode du Built-in-Casting dans un moule cylindrique en laiton préchauffé à 240 °C, puis recuits pendant 8 h à 270 °C. Au terme de ce processus, on obtient une préforme cylindrique de 45 mm de long et 16 mm de large à l'intérieur de laquelle il est facile de différencier les deux types de verre (Figure 3-18).

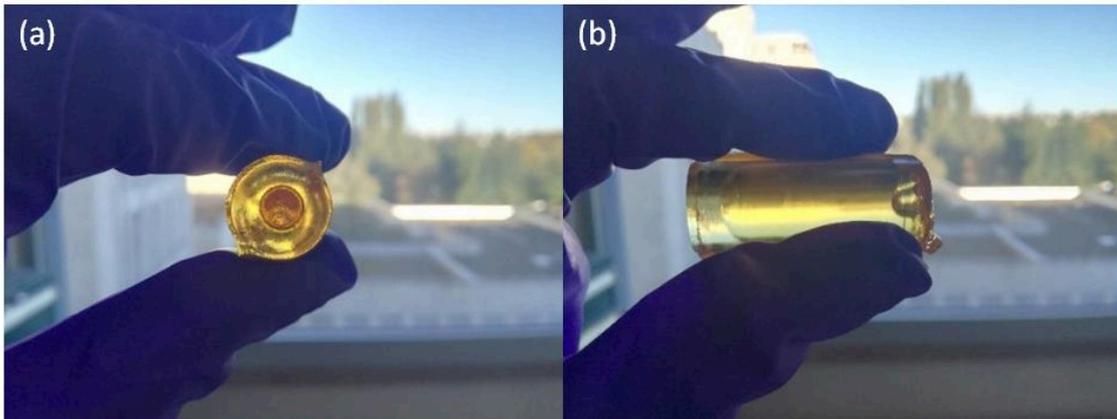


Figure 3-18 : Photos de (a) la section transversale et (b) de la section latérale d'une préforme double indice synthétisée selon la méthode de Built-in-Casting

La préforme obtenue est étirée sous forme de fibre optique gros cœur avec un rapport entre le diamètre de cœur et celui de la gaine d'environ 50%. L'atténuation de cette fibre sera mesurée par méthode du Cut Back dans chacun des travaux présentés dans les sections qui suivent. La même préforme est aussi utilisée pour étirer des capillaires d'un diamètre extérieur de 800-900 μm en réduisant considérablement la vitesse d'étirage (environ 0,4 m/min). Un deuxième barreau (de verre de gaine TNaGZ) est ensuite synthétisé selon le même protocole (temps de synthèse d'1h15 à 900 $^{\circ}\text{C}$). Il est percé d'un trou dans lequel est inséré un capillaire avant de procéder à l'étirage de la fibre optique (technique du Rod-in-tube). Une fibre petit cœur ($\phi_{\text{cœur}} \approx 3,5 \mu\text{m}$) est alors obtenue (Figure 3-19).

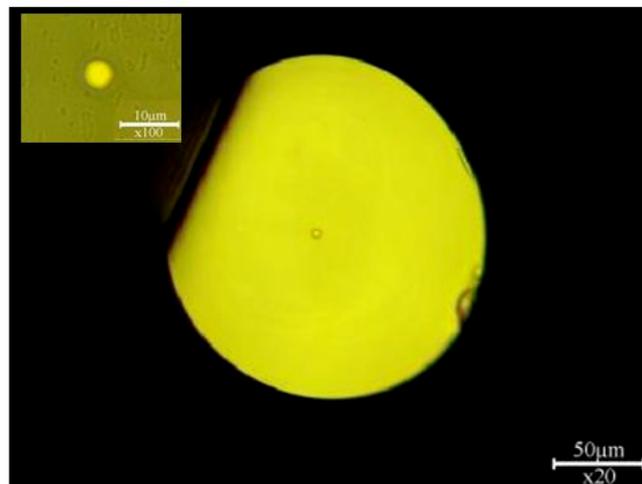


Figure 3-19 : Section transversale de la fibre à saut d'indice petit cœur observée au microscope optique avec un objectif $\times 20$. Un zoom (objectif $\times 100$) est inséré pour mieux voir le cœur de la fibre optique

Il est important de noter que le bon état général des capillaires est une condition nécessaire pour réaliser des fibres optiques par méthode du Rod-in-Tube. Au début de ma thèse, les fibres présentaient des pertes importantes et des photographies au microscope optique ont montré que des défauts étaient systématiquement présents à l'interface capillaire / gaine (Figure 3-20(a)). Afin d'éliminer ces défauts nous avons fait varier les conditions de fibrage (température, vitesse, tension), tout en utilisant le même jeu de capillaire (issu du même fibrage). Dans la mesure où aucun de ces essais ne fut concluant nous nous sommes intéressés au capillaire ; une observation de la surface du capillaire a permis de mettre en évidence une rugosité de surface à l'extérieur du capillaire. Nous avons associé cette rugosité à des rayures mécaniques couplées à un vieillissement chimique au

contact de l'atmosphère même si nous n'avons pas pu le montrer explicitement. Les capillaires jusqu'alors utilisés avaient été fabriqués un an auparavant et stockés sans précaution particulière. Nous avons donc entrepris de refaire des capillaires stockés en BAG (atmosphère sèche) dans des piluliers empêchant d'abimer les capillaires par rayure. Une photographie typique des fibres optiques alors obtenues après l'étape de Rod-in-Tube est présentée en Figure 3-20b.

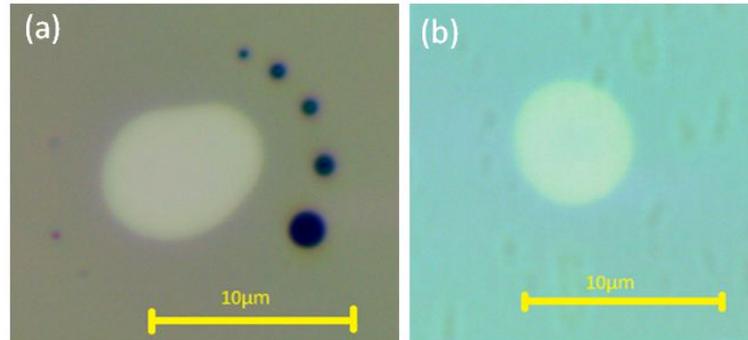


Figure 3-20 : Photographies de deux fibres tellurite petit cœur (a) avec des défauts à l'interface cœur/gaine et (b) sans défaut à l'interface

En contrôlant le diamètre total de la fibre, il est possible de faire varier la taille du cœur entre 3 et 6 μm , ce qui correspond à un diamètre de fibre compris entre 120 et 240 μm .

4. Génération de supercontinuum et application

4.1. Introduction

Dans cette section, je présente les résultats des différents travaux effectués qui ont donné lieu à quatre publications. L'élaboration des fibres a été effectuée selon la même méthode mais les fabrications successives de fibres engendrent de légères différences sur les caractéristiques optiques de la fibre. Je présente donc d'abord la méthode de synthèse. Les caractérisations linéaires des fibres sont présentées pour chaque fibre associée à chaque publication. Toutes les simulations numériques présentées appuyant mes travaux et permettant d'aboutir à des conclusions innovantes ont été effectuées par le Dr. Bertrand Kibler.

4.2. 1^{re} publication : Supercontinuum cohérent dans le mIR

4.2.1. Matériau et caractérisations

La fibre gros cœur TZNF/TNaGZ correspondant au capillaire ayant servi à réaliser la fibre petit cœur utilisée pour cette étude présente une atténuation dont le fond continu est inférieur à 1 dB/m entre 1 et 2,8 μm . Grâce au procédé de purification, la teneur en OH du verre est très faible (<0.14 ppm massique) et la bande d'absorption entre 3 et 4 μm est pratiquement éliminée (Figure 3-21). Cette teneur en OH peut être estimée dans les verres de tellurite en se basant sur l'absorption à 3,3 μm comme cela a été évoqué dans le chapitre 2. Dans notre fibre, les pertes entre 3 et 4 μm vont de 2 à 10 dB/m, ce qui correspond à une concentration d'OH comprise entre 0,13 et 0,65 ppm d'après la valeur d'atténuation par ppm du groupement OH estimée dans le chapitre 2 (15,5 dB/m/ppm). Cette atténuation est parfaitement compatible avec la génération de supercontinua (SC) où seuls 10 cm de fibre sont nécessaires.

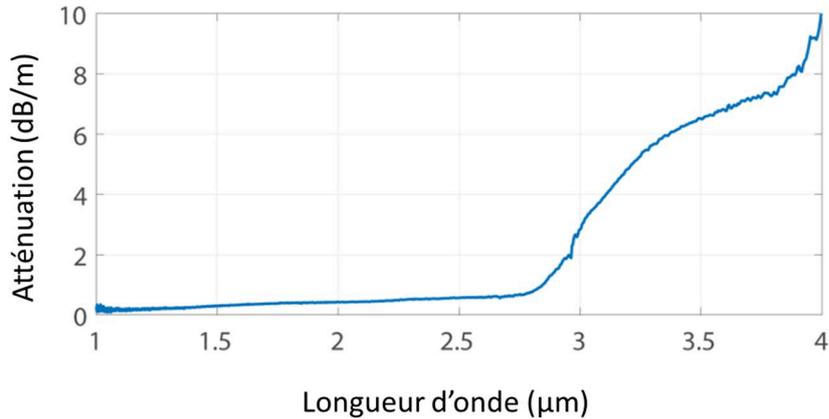


Figure 3-21 : Atténuation de la fibre TZNF/TNaGZ gros cœur issue de la préforme double indice

Des mesures d'indice ont été effectuées à différentes longueurs d'onde (532, 633, 1064 et 1550 nm) puis la courbe de dispersion de l'indice (indice en fonction de la longueur d'onde) est obtenue en ajustant ces données à l'aide de la relation de Sellmeier. Les courbes d'indice de réfraction sont présentées en **Figure 3-22**. La différence d'indice entre le cœur et la gaine est d'environ 0,1 à 2 μm . Nos fibres à saut d'indice ne présentent pas un comportement strictement monomode dans le moyen IR. Ces courbes d'indices et le profil géométrique de la fibre permettent de calculer numériquement sa courbe de dispersion chromatique. Les caractéristiques optogéométriques de nos fibres permettent d'obtenir des régimes de dispersion chromatique distincts en faisant varier le diamètre du cœur entre 3 et 4 μm . On distingue 3 types de profils. Un profil de dispersion ne présentant pas de zéro de dispersion (ZDW) c'est-à-dire une dispersion toujours normale (all-normal) est obtenue pour des petits diamètres ($\phi \leq 3,25 \mu\text{m}$). La dispersion anormale (apparition d'un ZDW) existe pour des diamètres de cœur $\phi \geq 3,25 \mu\text{m}$ (courbe verte). Un diamètre de cœur entre 3.25 et 3.8 μm ($3.25 < \phi < 3,8 \mu\text{m}$) conduit à un profil de dispersion à deux ZDW. Le premier ZDW est ajustable entre 1,92 et 2,35 μm , tandis que le second ZDW l'est entre 2,4 et 4,3 μm . Lorsque que le diamètre de cœur est supérieur à 3.8 μm il n'y a plus qu'un ZDW situé à 1.92 μm environ, c'est le troisième profil.

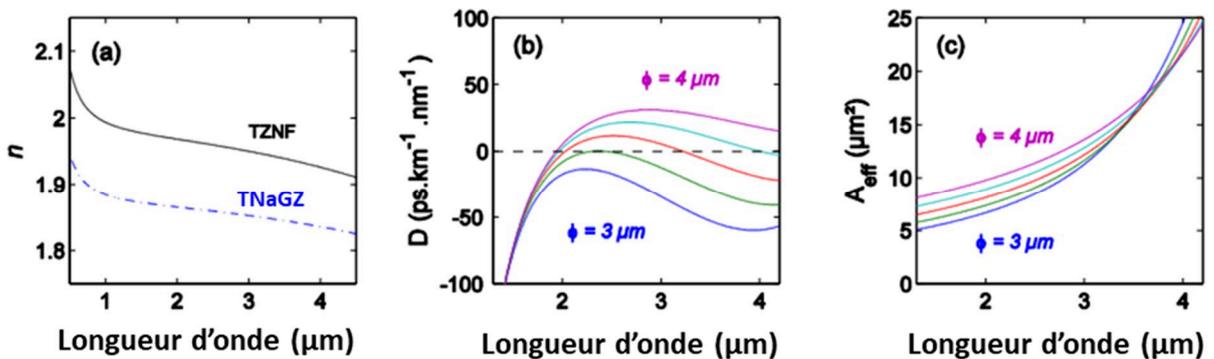


Figure 3-22 : (a) Courbes d'indice de réfraction des verres TZNF et TNaGZ. (b) et (c) Courbes de dispersion chromatique et de l'aire effective du mode fondamental guidé A_{eff} dans des fibres de tellurite à saut d'indice en fonction de la longueur d'onde pour des diamètres de cœur $\phi = 3; 3,25; 3,5; 3,75$ et $4 \mu\text{m}$

4.2.2. Résultats numériques

Les simulations numériques de génération de supercontinuum ont été réalisées par le Dr Bertrand Kibler. Elles ont permis d'analyser les caractéristiques des SCs réalisés (largeur spectrale, cohérence, régime de dispersion...). Les simulations numériques sont détaillées dans [18]. Cette investigation numérique a permis de montrer qu'avec une source laser possédant une durée

d'impulsion de 200 fs et un taux de répétition de 80 MHz dont on fait varier la longueur d'onde d'émission (2,10, 2,30 ou 2,50 μm) et la puissance crête couplée dans la fibre (1, 3 ou 5 kW), on peut générer des SCs très différents dans nos fibre tellurites. Les trois fibres testées correspondent aux trois régimes de dispersion accessibles : (1) pompage en régime de dispersion toute normale ($\phi < 3,25\mu\text{m}$), ce qui conduit plutôt à des élargissements spectraux étroits, (2) pompage dans le régime de dispersion anormal entre deux ZDWs proches ($3,3 < \phi < 3,6 \mu\text{m}$), ce qui entraîne l'apparition d'un plus large spectre SC, et (3) pompage dans le régime de dispersion anormale lorsque le second ZDW est loin de la pompe ou n'existe pas ($\phi > 3,6 \mu\text{m}$). La Figure 3-23 montre les SCs calculés dans nos fibres de tellurite pour un diamètre de cœur allant de 3 à 4 μm . Ici, la longueur de fibre a été fixée à 12 cm et la puissance crête injectée à 3 kW. Dans le premier cas (1), la génération de SC est pilotée par l'auto-modulation de phase (SPM) et le « optical wave-breaking », ce qui garantit une bonne cohérence du SC, comme le montre la Figure 3-23 (c). Ce sont des caractéristiques typiques de la génération SC dans les fibres présentant une dispersion normale quelle que soit la longueur d'onde de pompe (All Normal Dispersion : ANDi). Dans le second cas (2), l'élargissement spectral est maximal et résulte de la dynamique solitonique et de l'auto-décalage Raman. En dessous de 2 μm et au-delà de 3-3.5 μm , on observe l'apparition d'ondes dispersives induites par la présence de deux ZDW proches et donc de deux zones de dispersion normales. Cependant, la cohérence du SC se dégrade, en particulier dans la gamme de longueurs d'onde correspondant aux ondes dispersives. Dans le troisième cas (3), la dynamique d'élargissement spectral est similaire, mais sans onde dispersive dans l'infrarouge moyen (car pas de second ZDW) et le degré de cohérence retrouve une valeur maximale.

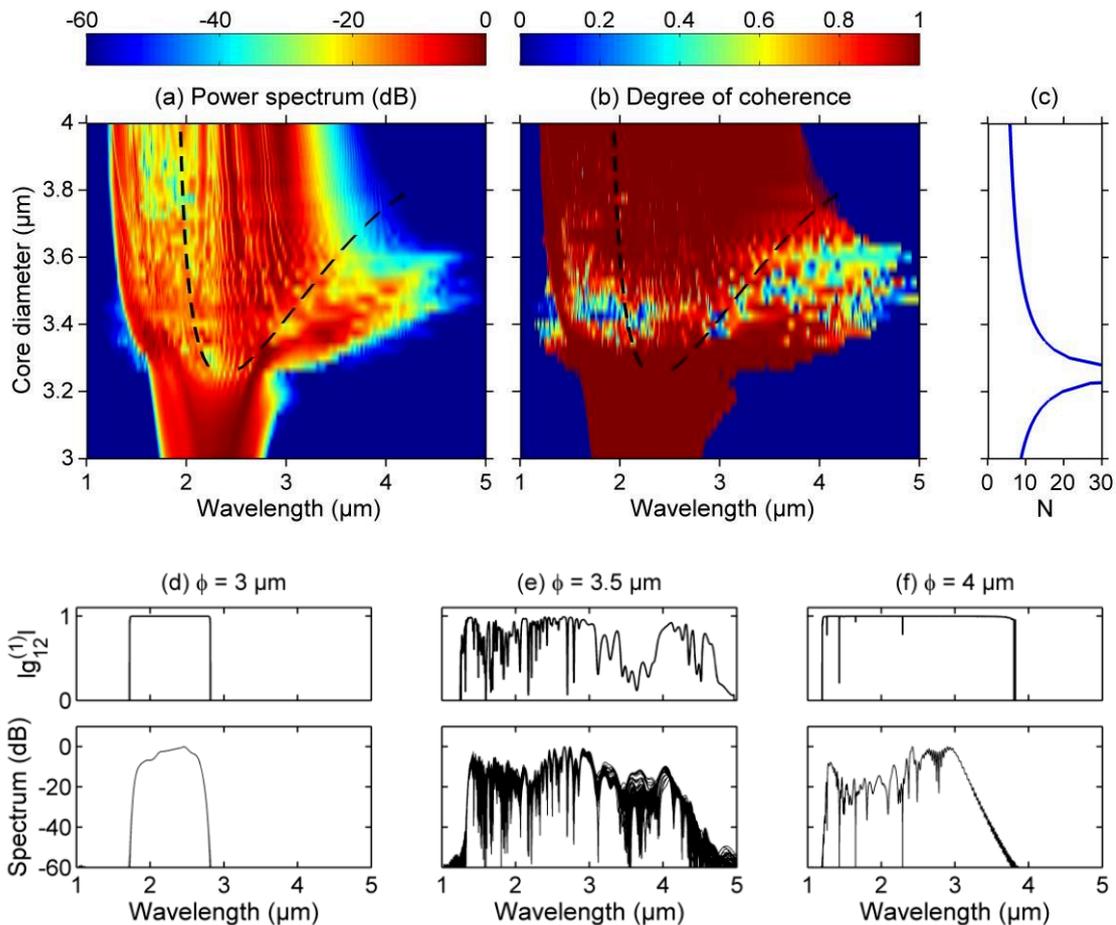


Figure 3-23 : (a) Évolution du SC calculé à partir d'un ensemble de 100 simulations en fonction du diamètre de cœur de la fibre tellurite à saut d'indice (les lignes pointillées noires indiquent la position des longueurs d'onde à dispersion nulle (ZDWs)). La longueur de la fibre a été fixée à 12 cm et la puissance crête des impulsions de 200 fs injectées à 2,3 μm a été fixée à 3 kW. b) Évolution correspondante du degré de cohérence (les lignes pointillées noires indiquent la position des ZDWs). (c) Nombre de solitons correspondant

calculés à la longueur d'onde de pompe en fonction de l'impulsion d'entrée et des paramètres de la fibre. (d-f) Profils correspondants de 100 spectres simulés et degré de cohérence calculé obtenus pour les trois diamètres de cœur 3, 3,5 et 4 μm .

Les Figure 3-23 (d), (e) et (f) présentent 100 simulations numériques de génération de SC dans chacun des régimes de dispersion. On observe les SCs superposés (en bas) et le degré de cohérence associé (en haut). La variation de la largeur spectrale est clairement visible selon le régime de dispersion, tout comme le degré de cohérence. Dans le cas du pompage en régime à 2 ZDWs, la cohérence se dégrade fortement sur les bords du spectre, à l'inverse des deux autres régimes possèdent une cohérence très proche de 1 sur tout le spectre.

Pour mieux comprendre les paramètres de pompage limitant la cohérence du SC, des simulations numériques similaires avec des puissances crête d'injection distinctes (5 kW et 1 kW) ont été réalisées. Dans la Figure 3-24 (5 kW), nous obtenons à peu près les mêmes résultats qu'avec 3 kW de pompe (Figure 3-23), si ce n'est que les élargissements spectraux sont légèrement accrus. En revanche, la cohérence du SC se dégrade grandement pour un pompage en régime de dispersion anormale avec 2 ZDWs. On observe que la décohérence du SC se produit lorsque le nombre de solitons N issus de la pompe laser dépasse la valeur de 10 (Figure 3-24 (c)). Ce nombre augmente lorsque la puissance augmente, $N = (\gamma P_0 T_0^2 / |\beta_2|)$ avec γ le coefficient non linéaire de la fibre, P_0 la puissance crête, T_0 la largeur à 1/e de l'intensité de l'impulsion pompe et β_2 la dispersion de vitesse de groupe à la longueur d'onde de la pompe. Diminuer la puissance crête de la pompe à 1 kW permet d'obtenir une cohérence totale (Figure 3-25), dans tous les régimes de dispersion sans que la largeur spectrale du SC ne soit dégradée.

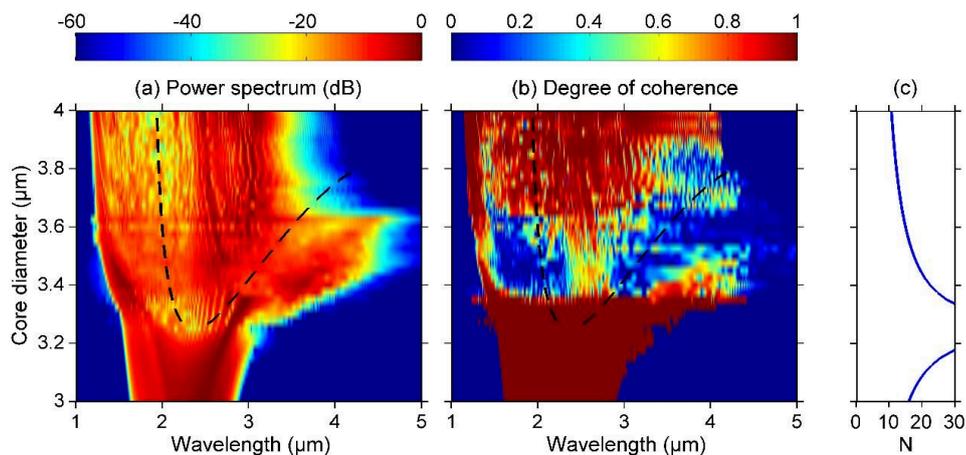


Figure 3-24: (a) Évolution du spectre du SC. La longueur de la fibre a été fixée à 12 cm et la puissance crête d'injection est fixée à 5 kW. La durée des impulsions est 200 fs à 2300 nm. (b) Evolution correspondante du degré de cohérence. (c) Nombre de solitons correspondant calculé à la longueur d'onde de la pompe.

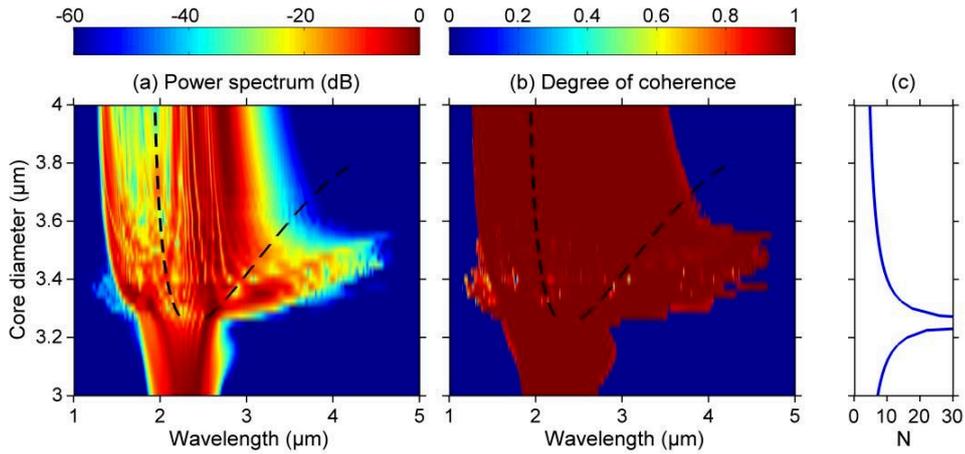


Figure 3-25 : (a) Évolution du spectre du SC. La longueur de la fibre a été fixée à 12 cm et la puissance crête d'injection est fixée à 1 kW. La durée des impulsions est 200 fs à 2300 nm. (b) Evolution correspondante du degré de cohérence. (c) Nombre de solitons correspondant calculé à la longueur d'onde de la pompe.

Une autre série de simulations a été effectuée en modifiant la longueur d'onde de pompage : 2100 nm (Figure 3-26) et 2500 nm (Figure 3-27), tout en conservant la même puissance crête d'entrée que la Figure 3-23 (3 kW). A 2100 nm, le SC généré est moins large que précédemment en raison de l'éloignement du second ZDW mais en plus, la cohérence du SC est mauvaise en raison de l'augmentation du nombre de solitons. En revanche, en augmentant la longueur d'onde de pompe à 2500 nm, le SC généré est large puisqu'on se rapproche du second ZDW et la cohérence de ce SC est bonne puisque le nombre de solitons diminue, malgré quelques zones de décohérence visibles sur la Figure 3-27 (c)).

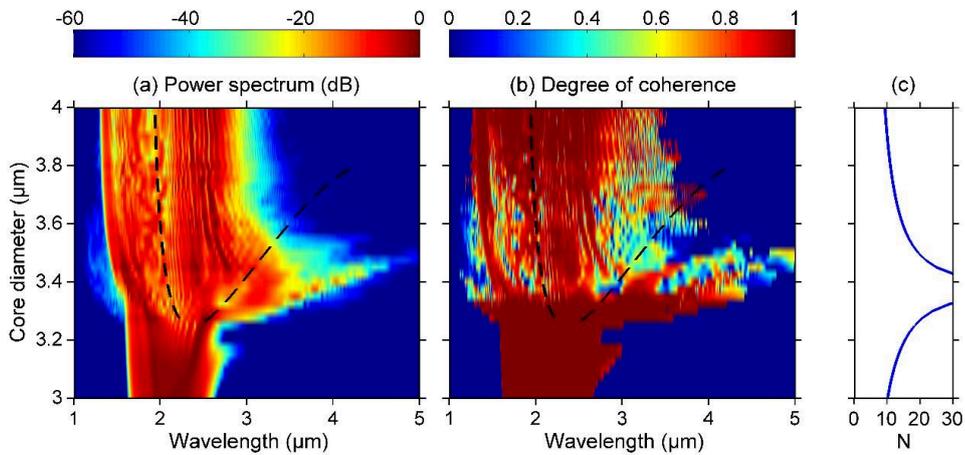


Figure 3-26 : (a) Évolution du spectre du SC. La longueur de la fibre a été fixée à 12 cm et la puissance crête d'injection est fixée à 3 kW. La durée des impulsions est 200 fs à 2100 nm. (b) Evolution correspondante du degré de cohérence. (c) Nombre de solitons correspondant calculé à la longueur d'onde de la pompe.

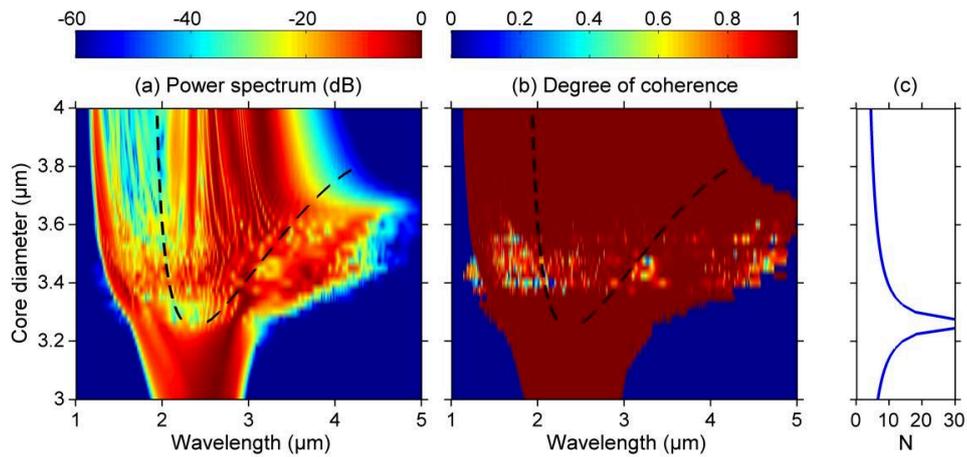


Figure 3-27 : (a) Évolution du spectre du SC. La longueur de la fibre a été fixée à 12 cm et la puissance crête d'injection est fixée à 3 kW. La durée des impulsions est 200 fs à 2500 nm. (b) Evolution correspondante du degré de cohérence. (c) Nombre de solitons correspondant calculé à la longueur d'onde de la pompe.

La **Figure 3-28** récapitule comment les propriétés des SCs générés dans nos fibres tellurites évoluent en fonction de la puissance crête d'injection et de la longueur d'onde de pompe.

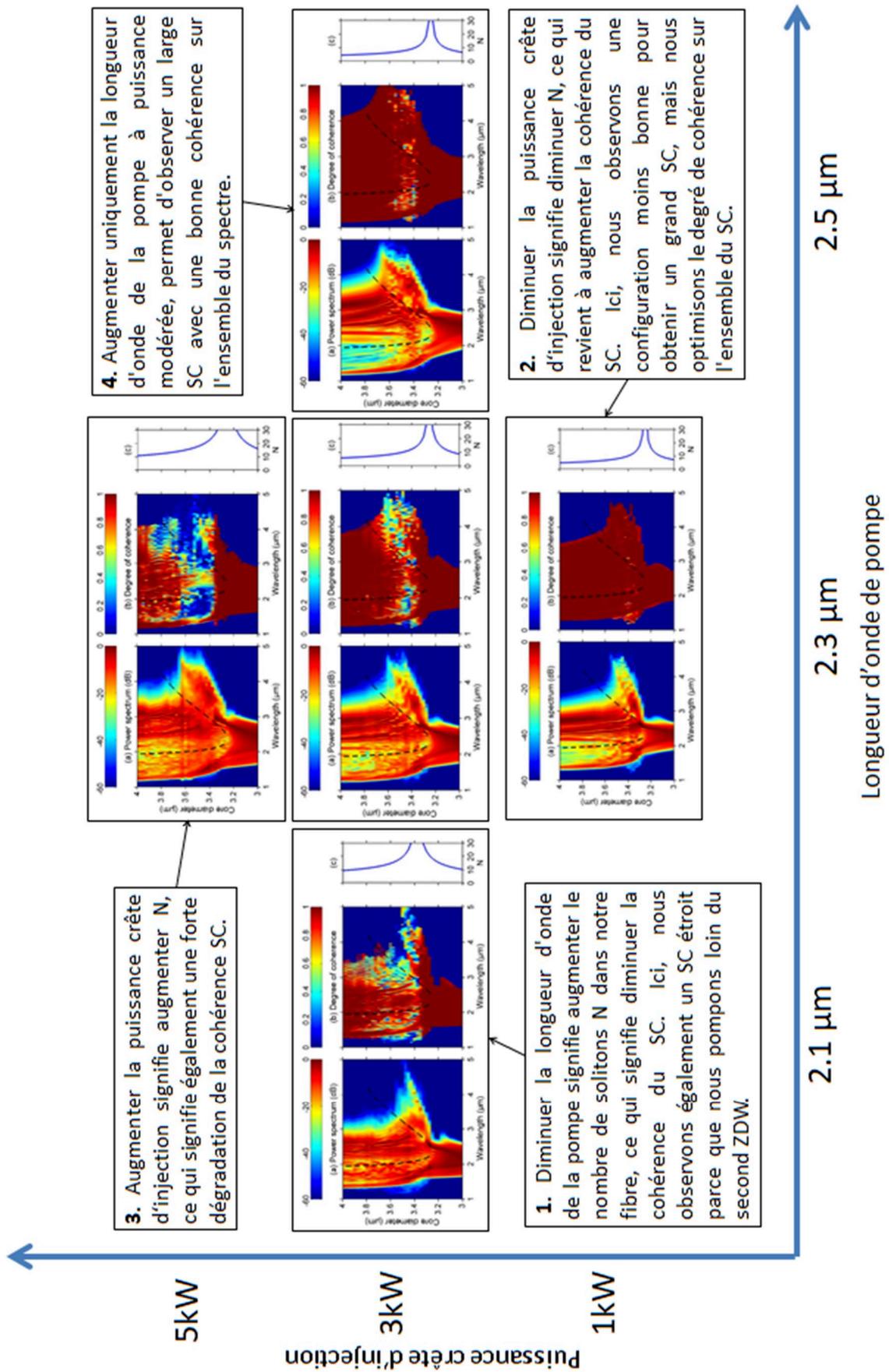


Figure 3-28 : Récapitulatif de l'évolution des SCs générés ainsi que leur degré de cohérence lorsqu'on modifie la longueur d'onde de pompe ou la puissance crête d'injection.

4.2.3. Résultats expérimentaux

Sur la base des résultats numériques ci-dessus, nous avons mené des expériences de génération de SC dans le moyen IR. Un laser Ti:Sapphire est utilisé pour pomper un oscillateur paramétrique optique (OPO) qui fournit des impulsions de 200 fs à une fréquence de répétition de 80 MHz avec une puissance moyenne d'environ 200 mW (12,5 kW crête) entre 2,2 et 2,4 μm . Une lame demi-onde est insérée pour contrôler l'orientation de la polarisation linéaire du faisceau. Le cœur de notre fibre n'étant pas parfaitement circulaire, nous pouvons alors sélectionner préférentiellement un diamètre plutôt qu'un autre grâce à la lame demi-onde et donc optimiser le SC. Le laser est couplé dans la fibre tellurite grâce à un objectif de microscope en silice. La fibre mise en place est clivée avec une lame de scalpel et la qualité des interfaces a été soigneusement vérifiée au microscope. La sortie de la fibre de tellurite est directement mis bout à bout avec une fibre multimode fluorure (InF_3) de 0,5 m de long (butt-coupling). Le SC est ensuite analysé à l'aide d'un analyseur de spectre optique (OSA) Yokogawa AQ6375B couvrant la plage 1,2-2,4 μm et un spectromètre FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 pour la gamme 1-6 μm . Le dispositif expérimental est présenté en Figure 3-29. Dans ce qui suit, nous montrons les résultats obtenus avec trois fibres tellurite à saut d'indice ayant des diamètres de cœur 3, 3,5 et 4 μm correspondant aux trois régimes de dispersion possibles.

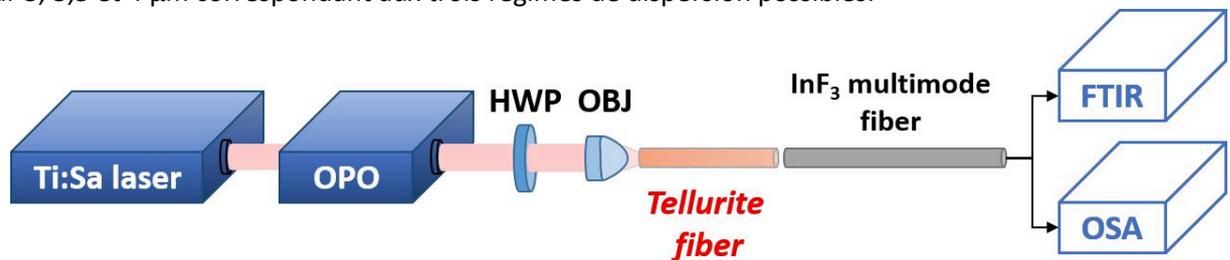


Figure 3-29 : Montage expérimental utilisé pour la génération d'un supercontinuum mid-IR. OPO : oscillateur paramétrique optique. HWP : lame demi-onde. OBJ : objectif de microscope x20. FTIR : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. OSA : analyseur de spectre optique

La Figure 3-30 montre l'influence de (a) la longueur de fibre et (b) de la puissance crête injectée dans la fibre sur la génération de SC. Pour une fibre de 3,5 μm de cœur (donc avec deux ZDW) pompée à 2,3 μm (entre les deux ZDW), l'élargissement spectral maximal est atteint après 12 cm de propagation. La largeur du SC n'augmente pas lorsque la longueur de fibre augmente, il sature en raison des pertes élevées au-delà de 3.5 μm . Pour élargir le SC il faut augmenter la puissance de la pompe de façon à réduire la longueur de fibre nécessaire aux mécanismes de conversion de fréquence [19] avant d'être limité par les pertes. La Figure 3-30 (b) décrit l'évolution du SC en fonction de la puissance crête injectée pour une longueur de fibre optimisée, soit 12 cm. En accord avec les précédentes simulations numériques, le SC est plus large (de 1.5 à 4.5 μm) pour une puissance de pompe plus élevée.

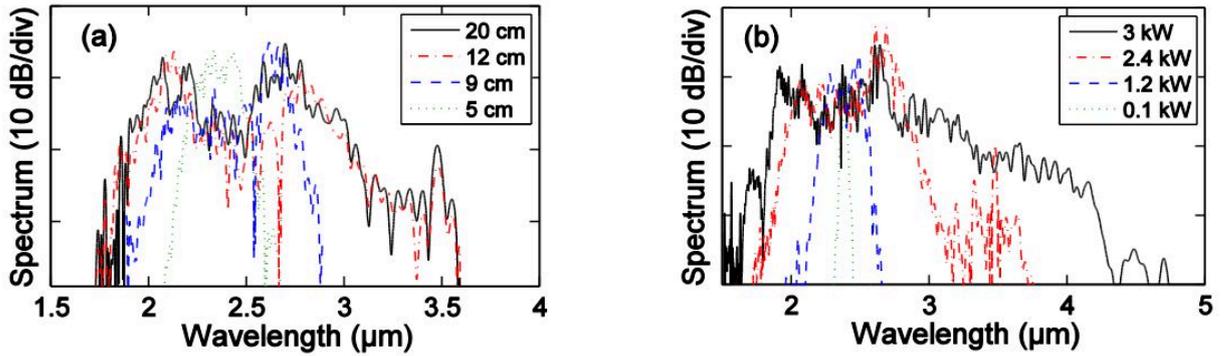


Figure 3-30 : Évolution des SCs expérimentaux générés dans la fibre tellurite de diamètre de cœur $3,5 \mu\text{m}$ (deux ZDW). Le pompage est fait à 2300 nm . (a) Évolution en fonction de la longueur de fibre pour une puissance crête injectée de $2,2 \text{ kW}$. (b) Évolution en fonction de la puissance crête d'entrée pour une longueur de fibre de 12 cm .

Nous avons également étudié l'impact de la longueur d'onde de pompage sur la largeur des SCs générés en fonction des différents diamètres de cœur (donc en fonction des différents régimes de dispersion). Nous confirmons le comportement général attendu des simulations numériques (voir Figure 3-26 et Figure 3-27), à savoir que l'élargissement spectral est légèrement amélioré lorsque la longueur d'onde de la pompe augmente (ici de $2,25$ à $2,35 \mu\text{m}$) comme le montre la Figure 3-31(a). La Figure 3-31 (b) et (c) montrent la même évolution pour un petit et un grand diamètre de cœur.

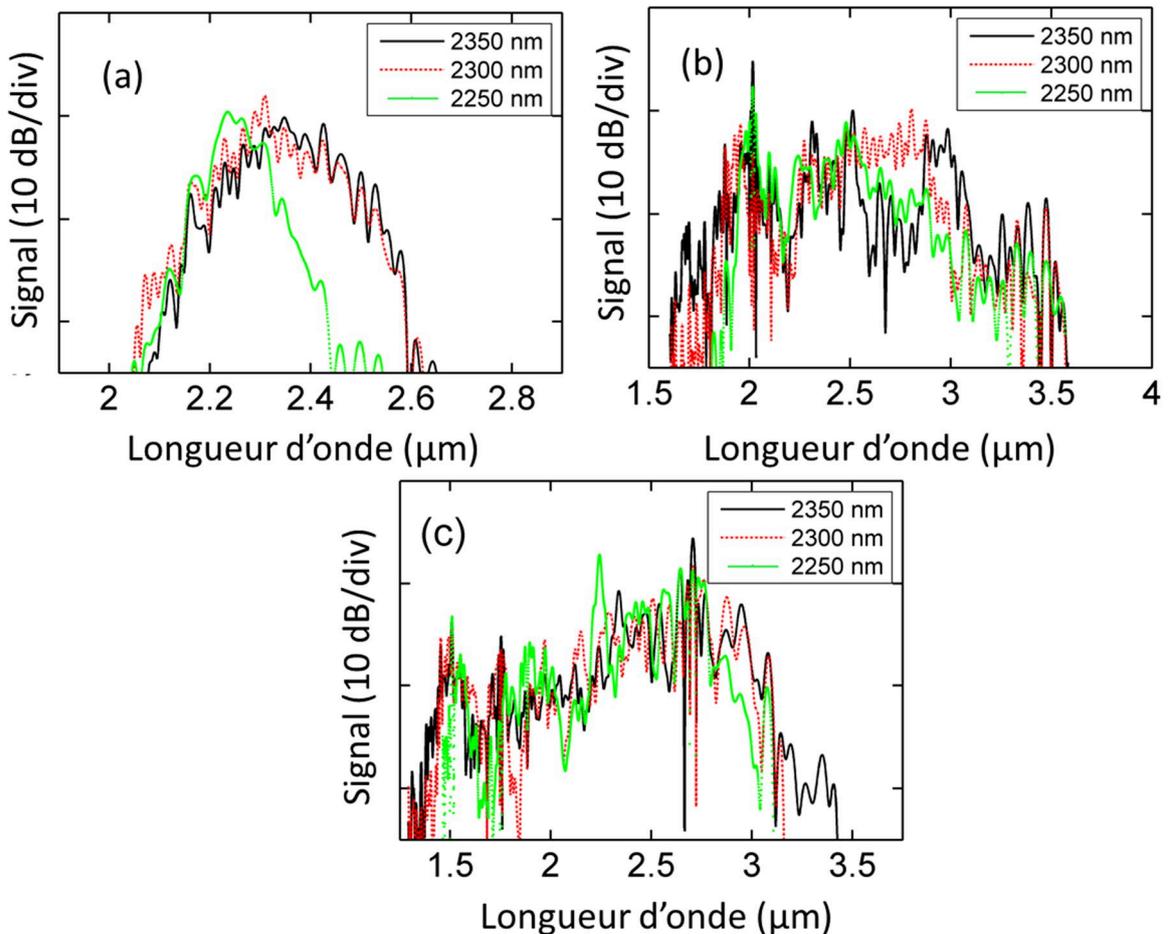


Figure 3-31 : Évolution des SCs générés dans la fibre tellurite pour une puissance crête d'entrée fixe de $\sim 2,5 \text{ kW}$. La longueur de fibre est de 12 cm et les simulations sont faites pour des diamètres de cœur de (a) $3,5 \mu\text{m}$, (b) $3 \mu\text{m}$, et (c) $4 \mu\text{m}$.

Finalement, la Figure 3-32 montre les spectres de SC les plus pertinents obtenus en fonction des différents régimes de dispersion et comparés aux simulations numériques correspondantes. La puissance maximale disponible de 3 kW et la longueur de fibre optimisée de 12 cm sont considérées. Les trois différentes fibres sont pompées à 2300 nm. Le plus grand SC s'étend de 1,5 à 4,5 μm pour un diamètre de cœur correspondant à un profil de dispersion avec deux ZDWs. D'après les simulations numériques précédentes, la cohérence du SC en dispersion anormale n'est conservée que pour des impulsions d'énergie modérée : environ quelques centaines de pJ, soit quelques 0,5 kW crête ($P_{\text{crête}}(\text{kW}) = E_{\text{impulsion}}(\text{J})/\Delta T(\text{s})$). La même analyse est également valable pour l'utilisation de la fibre de tellurite avec un seul ZDW (diamètre de cœur de 4 μm). Cependant, dans ce cas, le SC n'atteint pas des longueurs d'onde supérieures à 4000 nm. Pour les petits diamètres de cœur, en dispersion all-normal (fibre ANDi), la cohérence du SC est toujours élevée même pour des puissances supérieures à celles envisagées dans la Figure 3-31 ce qui permettrait notamment d'atteindre des largeurs spectrales de SC plus grandes. De plus, une plus grande densité spectrale est un avantage pour les applications telles que la spectroscopie d'absorption.

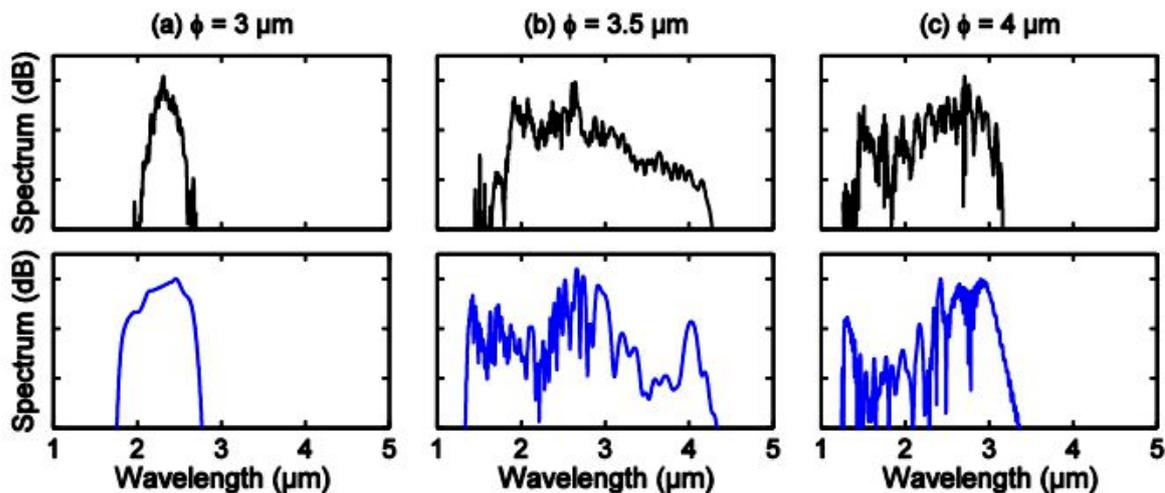


Figure 3-32 : (en haut) SC expérimentaux optimisés enregistrés pour des longueurs de fibre de 12 cm et des diamètres de cœur de (a) 3 μm , (b) 3,5 μm , et (c) 4 μm . La longueur d'onde de la pompe a été fixée à 2300 nm et la puissance d'entrée est d'environ 3 kW. (En bas) Les simulations numériques correspondantes.

Pour résumer, nous avons réalisé un SC large de 1,5 à 4,5 μm dans une fibre à saut d'indice tellurite de 12 cm avec des impulsions femtoseconde sub-nanojoule. Divers régimes de dispersion ont été étudiés. La gestion de la dispersion par gestion du diamètre de cœur dont nous sommes capables peut de plus être facilement adaptée au développement récent des lasers à fibres à 2 μm [20]. Nous disposons ainsi un moyen simple d'adapter la génération de SC aux lasers à fibres à 2 μm .

4.3. 2^{ème} publication (en cours d'écriture) : Détection de gaz à effet de serre à partir d'un supercontinuum généré dans une fibre optique double indice

4.3.1. Matériau et caractérisations

Les résultats présentés dans cette section sont actuellement l'objet de la rédaction d'une publication. Ce travail a lui aussi été réalisé en collaboration avec le Toyota Technological Institut au Japon. Les fibres optiques double indice tellurites sont synthétisées de la même manière que pour les résultats précédents. Néanmoins, les caractéristiques de pertes optiques des fibres varient légèrement à chaque nouvelle fabrication de fibre. Les pertes optiques mesurées sur cette fibre sont présentées en Figure 3-33.

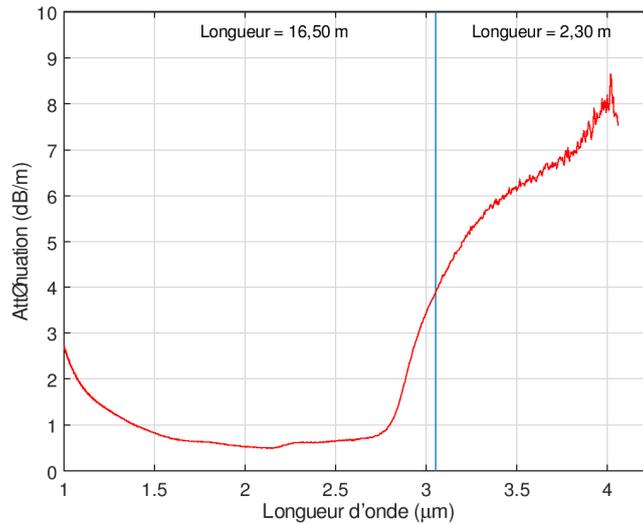


Figure 3-33 : Atténuation de la fibre gross cœur double indice tellurite. Les longueurs de fibres utilisées pour mesurer l'atténuation sont précisées sur la figure.

La fibre optique possède une atténuation inférieure à 1 dB/m entre 1,4 et 2,8 μm et une atténuation maximale mesurée à 4 μm de 8 dB/m. En dessous de 3 μm, l'atténuation est mesurée sur 16,50 mètres de fibre optique. Au-dessus de 3 μm, l'atténuation est mesurée sur 2,30 mètres de fibre optique. Les indices de réfraction du verre ainsi que les courbes de dispersion de la fibre sont déjà présentés à la Figure 3-22 et discutés : la fibre admet 3 régimes de dispersion différents (ANDi, 1 ZDW, 2ZDW) en fonction de la longueur d'onde de pompe et du diamètre du cœur de la fibre.

4.3.2. Dispositif expérimental

Nous reprenons le même dispositif expérimental que dans la section précédente auquel nous ajoutons une cellule de gaz multipassage en sortie de fibre tellurite afin d'exacerber l'absorption des gaz testés (CO₂ et CH₄). Le dispositif expérimental est présenté en Figure 3-34.

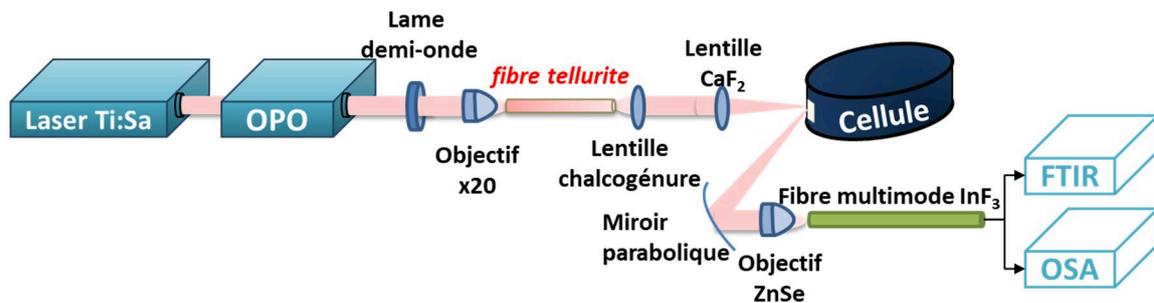


Figure 3-34 : Dispositif expérimental de détection de gaz

Le dispositif mis en place est constitué d'un laser titane saphir pompant un oscillateur paramétrique optique (OPO) qui fournit des impulsions de 200 fs à une fréquence de répétition de 80 MHz avec une puissance moyenne d'environ 200 mW (12,5 kW crête) entre 2,2 et 2,4 μm. Au-delà de ces longueurs d'onde, la puissance disponible chute. Le faisceau laser est focalisé sur la fibre tellurite pour générer le supercontinuum puis le SC en sortie de fibre est collimaté à l'aide d'une lentille en chalcogénure. Ce faisceau est alors focalisé grâce à une lentille en CaF₂ (f=10 cm) dans une cellule multi passage remplie du gaz que l'on veut étudier. Les fenêtres d'entrée et de sortie de cette cellule sont en BaF₂. Le signal en sortie de cellule est divergent et donc remis en forme à l'aide d'un miroir parabolique dans un objectif en ZnSe afin d'injecter le signal dans une fibre de collection

fluorure reliée à un OSA Yokogawa 6735B ou au mini-FTIR de Arcoptix FT-MIR Rocket 2-6 μm . La gestion du gaz se fait par l'intermédiaire de 3 connectiques swagelock 6 mm sur le dessus de la cellule. Le dispositif de gestion de ce gaz est présenté en Figure 3-35.

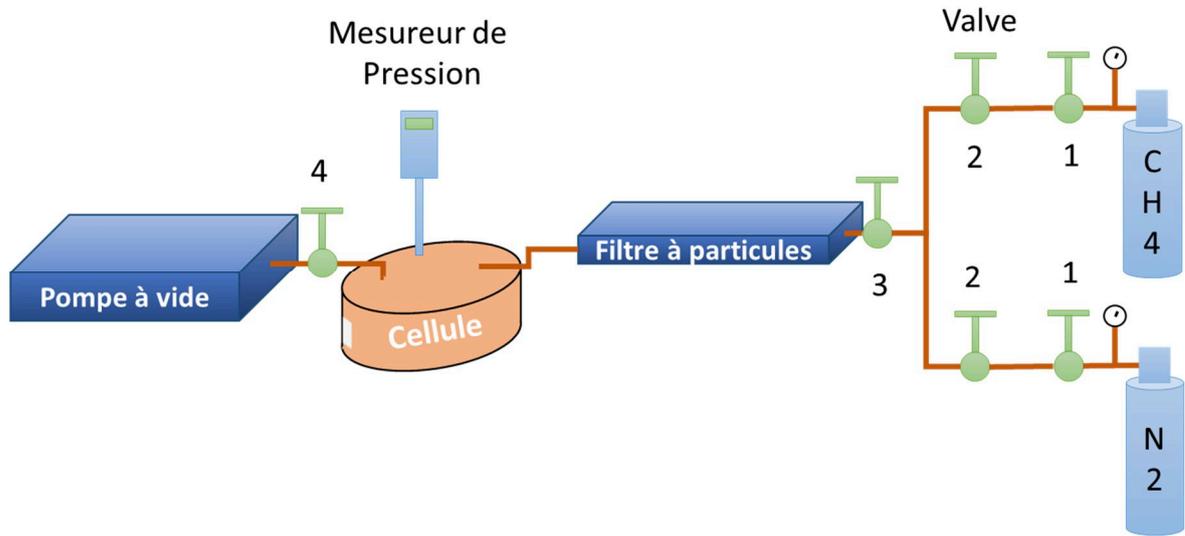


Figure 3-35 : Dispositif de connexion du gaz à la cellule

Une pompe à vide est reliée à la cellule et permet de faire le vide jusqu'à quelques mbar dans la cellule. Plusieurs opérations de purge sont effectuées successivement, entrecoupées de remplissage d'azote, pour totalement éliminer l'espèce absorbante (CH₄) de la cellule. Un mesureur de pression est connecté à la cellule afin de contrôler la pression de gaz présente entre la vanne 4 isolant la pompe à vide et la vanne 3 située en amont du filtre à particules. Ce filtre est présent pour empêcher toute poussière ou impureté de pénétrer dans la cellule, ce qui réduirait drastiquement sa transmittance. Enfin, 2 bouteilles de gaz, une de méthane et une d'azote, sont connectées après 2 vannes. Les tuyaux utilisés dans les 2 bras (CH₄ et N₂) entre vanne 1 et 2 possèdent la même longueur. Ainsi, le volume de gaz disponible dans les deux bras est le même. Nous contrôlons la proportion des mélanges par le contrôle des pressions dans les bras (à l'aide du manomètre de chacune des bouteilles), comme l'indique la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (3.9)$$

Où P est la pression en Pascal, V est le volume en m³, n est le nombre de mol de l'espèce chimique, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température en kelvin. Sachant que V₁ et V₂ sont égaux à V, on a pour un gaz 1 et pour un gaz 2 :

$$P_1V = n_1RT \quad \text{et} \quad P_2V = n_2RT \quad (3.10)$$

Le ratio de la quantité de matière s'écrit donc :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{P_2}{P_1} \quad (3.11)$$

Le contrôle des pressions est effectué entre le manomètre des bouteilles et la vanne 2 en position fermée. Ensuite, les vannes 1 sont fermées pour isoler les bouteilles et les vannes 2 sont ouvertes. Ainsi, les deux gaz dans les proportions choisies se mélangent entre les vannes 1 et 3. Nous remplissons alors la cellule en ouvrant la vanne 3 jusqu'à la pression voulue (≤ 1 bar) mesurée grâce au mesureur de pression.

4.3.3. Focus sur la cellule multipassage

Une première tentative de détection de gaz entre 2 et 4 μm a été réalisée lors d'un précédent séjour au Toyota Technological Institute à Nagoya au Japon. La cellule alors utilisée provenait de Sentinel Photonics et C. Strutynski et al ont obtenu des résultats de détection de gaz jusqu'à 2,5 μm [11] [16]. Mon travail visait à explorer les possibilités de spectroscopie par absorption plus loin dans l'infrarouge et notamment au-dessus de 3 μm pour être dans la fenêtre de transparence atmosphérique. Cette cellule est décrite plus en détail dans la thèse de C. Strutynski [11] : elle permet un trajet optique de 3,75 mètres avec 107 réflexions sur des miroirs en argent. Une photo de la cellule est présentée en **Figure 3-36**.

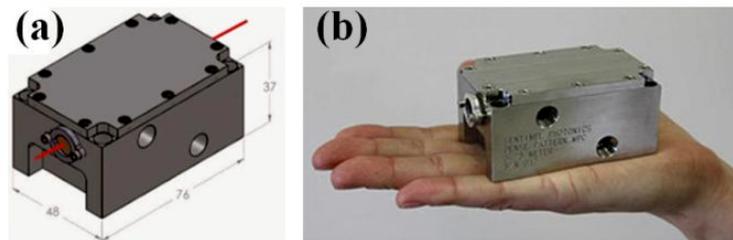


Figure 3-36 : (a) Représentation de la cellule multipassage et (b) photographie de la cellule [11]

Les résultats issus de cette tentative n'ont pas été concluants. En effet, une absorption parasite a été observée entre 2,6 et 3,6 μm , même en remplissant cette cellule d'un gaz neutre comme l'azote afin d'enlever toute possibilité que cette absorption soit due à une atmosphère humide ou au CO_2 ou bien au CH_4 . La courbe du SC mesuré en sortie de fibre optique est comparée au SC acquis en sortie de cellule sur la Figure 3-37.

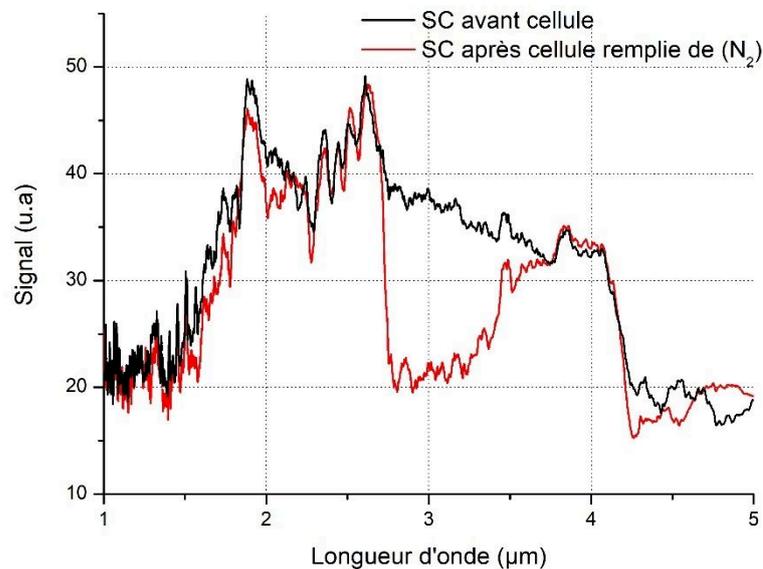


Figure 3-37 : Courbe de SC générée dans la fibre optique mesurée avant le passage dans la cellule (en noir) et après le passage dans la cellule (en rouge)

Cette absorption entre 2,6 et 3,6 μm a été attribuée à des groupements hydroxyles adsorbés à la surface des miroirs (Figure 3-38). Malgré des nettoyages méticuleux, nous ne sommes pas parvenus à éliminer cette absorption qui, si due à une impureté adsorbée sur les miroirs, intervient 107 fois au cours du passage dans la cellule.

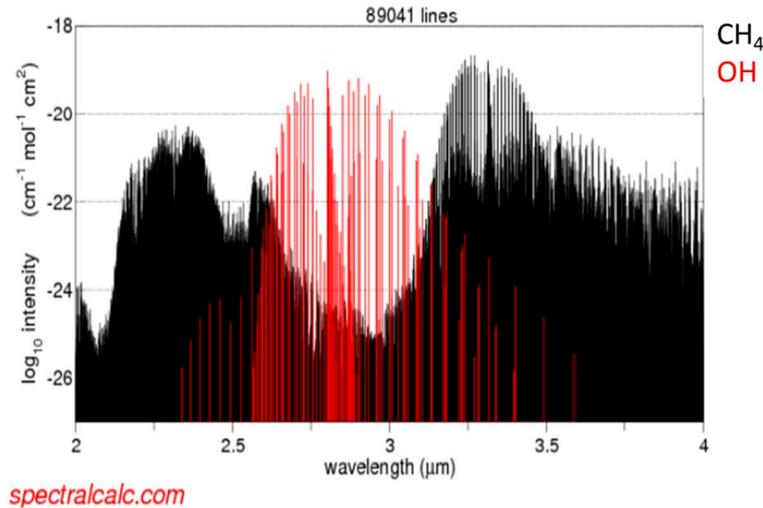


Figure 3-38 : intensité des lignes d'absorption du méthane et des groupements hydroxyles entre 2 et 4 μm, fournies par Spectralcalc.com [21]

Puisque cette cellule ne peut pas être utilisée entre 3 et 4 μm, nous nous sommes équipés d'une nouvelle cellule multipassage qui présente moins de réflexion améliorant ainsi la transmittance de la cellule et qui ne présente aucune absorption parasite. La cellule a été achetée chez IRsweep. Une cellule multipassage a pour intérêt de permettre un chemin optique le plus long possible dans une enceinte confinée remplie d'une atmosphère que l'on souhaite étudier. La cellule multipassage d'IRsweep permet un chemin optique de 3,50 mètres maximum tout en étant très compacte (38cm³ de volume). Le faisceau laser doit être collimaté en entrée de manière à posséder une géométrie adéquate, en effet la cellule admet une ouverture numérique comprise entre 0,02 et 0,027. Typiquement, pour un faisceau de 3 mm de diamètre, une lentille de focale 10 cm fonctionne correctement. A l'intérieur de la cellule, le faisceau parcourt un trajet défini par 45 réflexions sur miroir d'or (Figure 3-39 (c)). Ce trajet est guidé grâce à un masque déposé à la surface du miroir (Figure 3-39 (b)). Les 3,50 m de chemin optique sont obtenus à condition que le faisceau soit injecté selon un angle horizontal de 14°. Si l'injection se fait avec un angle différent, alors le faisceau finit par se réfléchir sur le masque et non plus sur un miroir (trou du masque) et est alors perdu. Cependant la cellule permet deux autres longueurs de chemins optiques, plus courtes, mais dont les longueurs sont inconnues du fournisseur IRsweep. Cette cellule possède 3 connectiques swagelock 6 mm permettant de connecter des bouteilles de gaz et une sonde de pression (Figure 3-39 (a)). La plage de travail de cette cellule est comprise entre 0 et 1 bar. Des photos illustrant la cellule sont visibles en Figure 3-39.

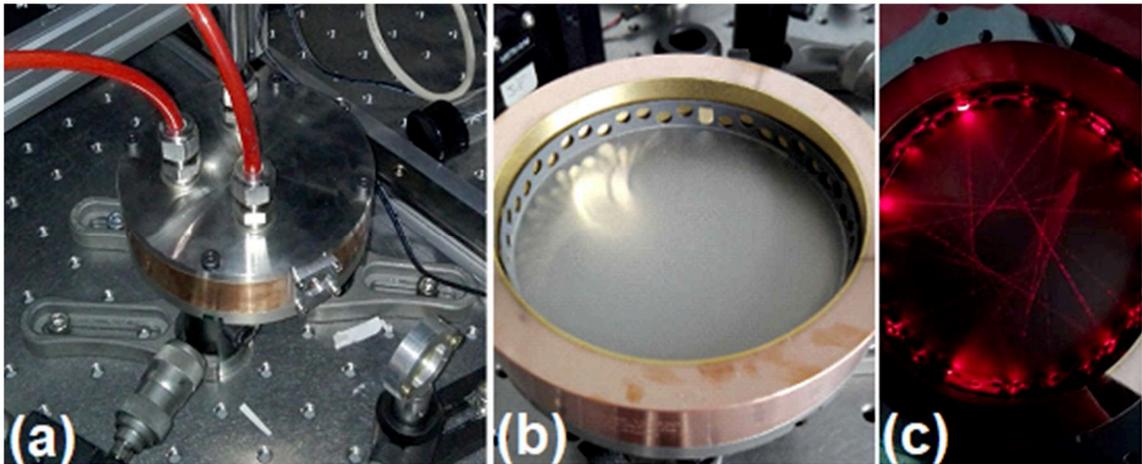


Figure 3-39 : Photos de la cellule multipassage (a) avec couvercle (on observe les connexions de gaz) et (b) sans couvercle. La surface intérieure est revêtue d'or sur laquelle un masque est déposé. (c) Une photo d'un laser He-Ne traversant la cellule. On observe une partie du chemin optique.

Préalablement à l'acquisition de la cellule, je suis allé réaliser un essai au sein de l'entreprise IRsweep basée à Zurich (Suisse). J'ai pu appréhender le mode de fonctionnement de cette cellule et mesurer sa transmission entre 2 et 4,5 μm jusqu'alors inconnue. Le dispositif expérimental utilisé pour injecter le signal dans la cellule et mesurer le signal de sortie est présenté en Figure 3-40.

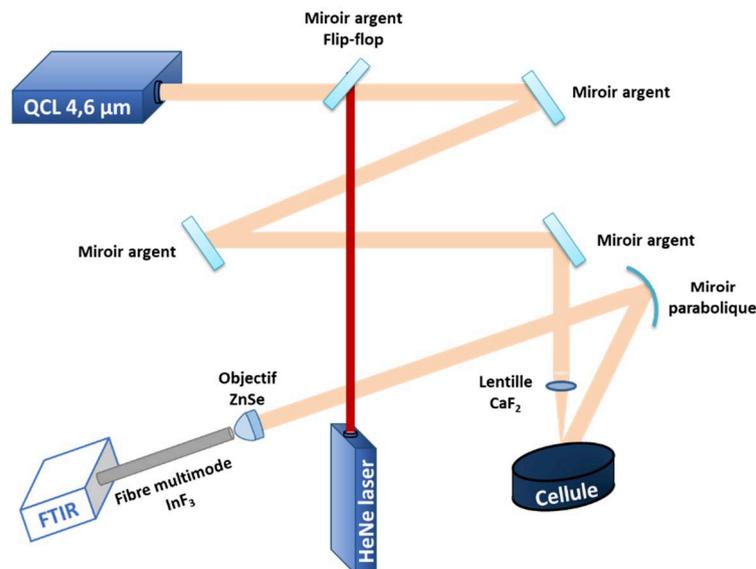


Figure 3-40 Dispositif expérimental d'injection d'un faisceau laser dans la cellule multipassage

Un QCL (Quantum Cascade Laser) émettant à 4,6 μm est injecté dans la cellule grâce à une lentille en CaF_2 de focale 10 cm. Le faisceau laser passe par une série de miroirs permettant d'ajuster au mieux la hauteur, l'angle horizontal et l'angle vertical du faisceau incident. Le signal divergent de sortie de cellule est collecté grâce à un miroir parabolique de grande focale (25 cm) permettant de collimater le faisceau et le réinjecter dans un objectif en ZnSe qui lui-même focalise le faisceau dans une fibre de collection multimode en InF_3 connectée à un mini-FTIR Arcoptix FT-MIR Rocket 2-6 μm . Le laser He-Ne est utilisé pour l'alignement. La transmission à 4,6 μm a été mesurée à 15 % (la référence I_0 est mesurée juste avant la cellule et le signal transmis juste après la cellule avec un puissance-mètre). Pour mesurer la transmission entre 2 et 4 μm avec le mini-FTIR, nous avons remplacé le 3^{ème} miroir en argent par une source blanche Arcoptix (0,4 – 5 μm) et effectué une acquisition dans cette configuration (de la source blanche jusqu'au FTIR – Figure 3-41), puis la cellule est remplacée par un miroir afin de ne modifier aucune condition d'injection, que ce soit dans

l'objectif en ZnSe ou dans la fibre multimode. Notons que la cellule mise à disposition n'avait pas de fenêtre d'entrée ; ce qui implique que l'atmosphère dans la cellule est l'air, avec ses différentes espèces absorbantes comme l'H₂O et le CO₂. La mesure présentée dans la Figure 3-41 est donc la transmittance de la cellule à un miroir en argent près.

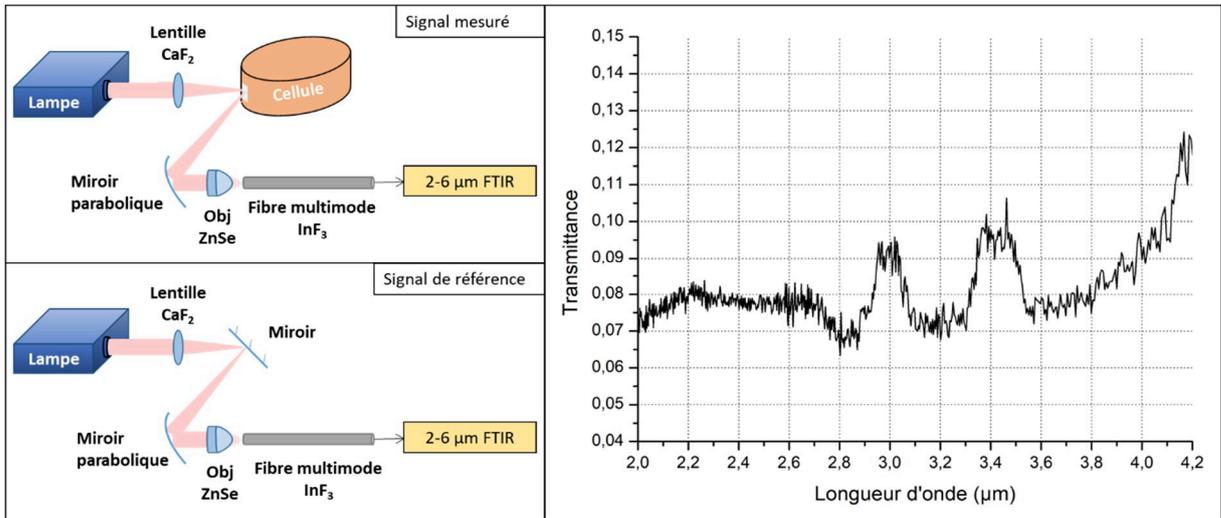


Figure 3-41 : (à gauche) Dispositif expérimental pour mesurer la référence et le signal de sortie de la cellule. (À droite) Courbe de transmittance mesurée de la cellule multipassage IRsweep.

La cellule possède une transmission d'environ 8 % entre 2 et 3 μm puis celle-ci augmente jusqu'à 12 % à 4 μm. Nous n'avons pas pu mesurer la transmittance au-delà de cette longueur d'onde en raison de la faible puissance en sortie de cellule qui se confondait avec la réponse à blanc du mini-FTIR (Figure 3-42).

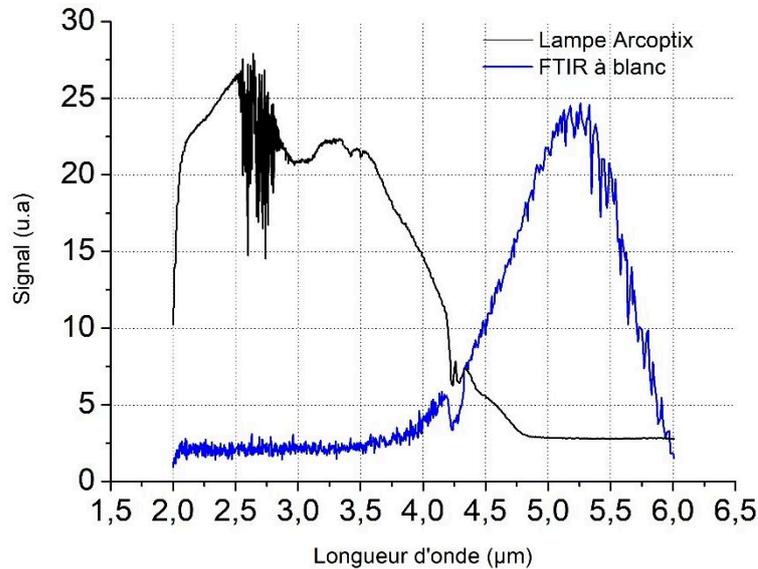


Figure 3-42 : Spectre de la lampe Arcoptix comparé à la ligne de base du miniFTIR et de sa dérive aux hautes longueurs d'ondes

Le signal de la lampe Arcoptix décroît fortement à partir de 3,5 μm alors que la réponse du FTIR à vide augmente à partir de 4 μm. Après passage dans la cellule, la puissance de la lampe est d'autant diminuée en raison des réflexions dans la cellule et les mesures réalisées à partir de 4 μm se confondent dans le bruit du miniFTIR.

Pour autant, une transmission de la cellule a été réalisée entre 2 et 4 μm et, bien qu'on observe un comportement particulier de la transmission entre 2,9 et 3,1 μm , ainsi qu'entre 3,3 et 3,6 μm , la transmission de la cellule n'est pas nulle et elle nous permet de travailler sur l'absorption du méthane entre 3 et 4 μm . Cette cellule a donc été amenée au Japon lors de mon deuxième séjour au Toyota Technological Institute pour y effectuer une campagne d'essai de spectroscopie d'absorption de gaz au moyen d'un supercontinuum généré dans une fibre tellurite en tant que source lumineuse. Le supercontinuum généré par la fibre optique (double indice, cœur de 3,6 μm) mesuré en sortie de cellule est présenté sur la **Figure 3-43** ainsi que sa comparaison lorsqu'on remplit la cellule de gaz (ici 200 mbar de méthane).

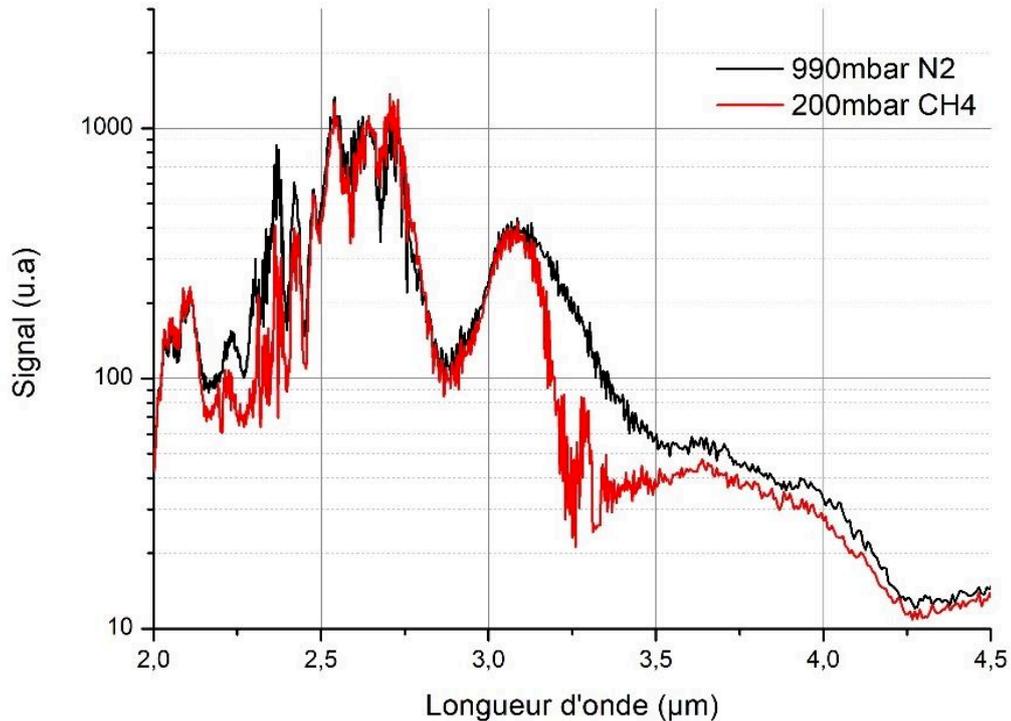


Figure 3-43 : Supercontinuum mesuré en sortie de cellule lorsque celle-ci est remplie d'azote (en noir) et de méthane à 200mbar de pression (en rouge)

Le supercontinuum mesuré s'étend de 2 à 4,2 μm . Lorsque la cellule contient 200 mbar de méthane (courbe rouge) on observe les absorptions liées au méthane. Connaissant l'aspect instable d'un supercontinuum généré en dispersion anormale [18], nous avons effectué plusieurs mesures coup sur coup du supercontinuum traversant la cellule (sous azote), espacées de quelques minutes afin d'estimer l'ordre de grandeur de l'erreur répercutée sur la mesure de transmission. Deux des mesures issues de ces acquisitions sont présentées (Figure 3-44). L'une est acquise immédiatement, l'autre (en vert) est acquise quelques minutes après.

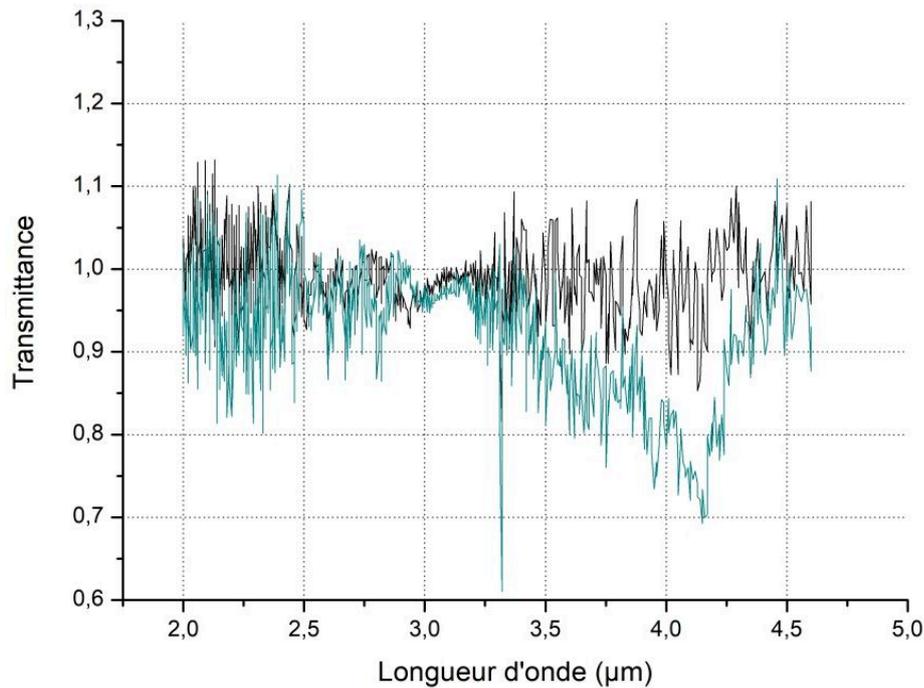


Figure 3-44 : Mesure de répétabilité des acquisitions des supercontinuuums

On observe un bruit s'accroissant sur les bords du supercontinuum, ce qui est cohérent avec ce qui a déjà été montré précédemment concernant la cohérence des SCs en régime de dispersion anormale [18] et paragraphe 4.2.2. Les oscillations du signal sont de l'ordre de $\pm 20\%$ en dessous de $3 \mu\text{m}$. Au-dessus de $3 \mu\text{m}$, on observe une dérive qui va jusqu'à 30% à $4,2 \mu\text{m}$. Kedenburg *et al.* [22] ont étudié l'incertitude de ce genre de mesure et parviennent à la conclusion que diminuer la puissance permet de diminuer le nombre de solitons et donc les variations de signal, ce résultat est en accord avec notre première publication [18] et paragraphe 4.2.2. Il montre aussi qu'on peut diminuer les fluctuations en augmentant la longueur de fibre, mais les pertes optiques de la fibre risquent alors de dégrader le supercontinuum généré.

En effectuant le rapport $\frac{I}{I_0}$ des deux courbes de la Figure 3-43, où $I = 200 \text{ mbar de CH}_4$ et $I_0 = 990 \text{ mbar de N}_2$, nous pouvons tracer la transmittance du méthane mesurée sur une large plage spectrale dans le MIR et la comparer à la courbe théorique (Figure 3-46). La transmittance théorique a été déterminée à partir du logiciel XTDS [23] et de la base de données MeCaSDa pour une longueur de trajet de 70 cm . En effet, le peu de puissance disponible lors de l'expérience ne me permettait pas de suivre le faisceau dans la cellule. Selon l'angle d'injection dans la cellule, 3 chemins optiques sont possibles. Le premier, mis en avant pas l'entreprise, est un chemin optique de $3,50 \text{ mètres}$. Les deux autres chemins optiques n'ont pas été étudiés par l'entreprise et nous n'avons donc pas d'information concernant le nombre de réflexions et la longueur de chemin optique. Cependant, le trajet optique du faisceau traversant la cellule est indiqué dans la documentation et nous avons pu estimer la longueur de chemin optique des deux autres conditions d'injection. La logique ayant permis de déterminer les différentes longueurs de chemin optique est d'abord décrite en s'appuyant sur la Figure 3-45.

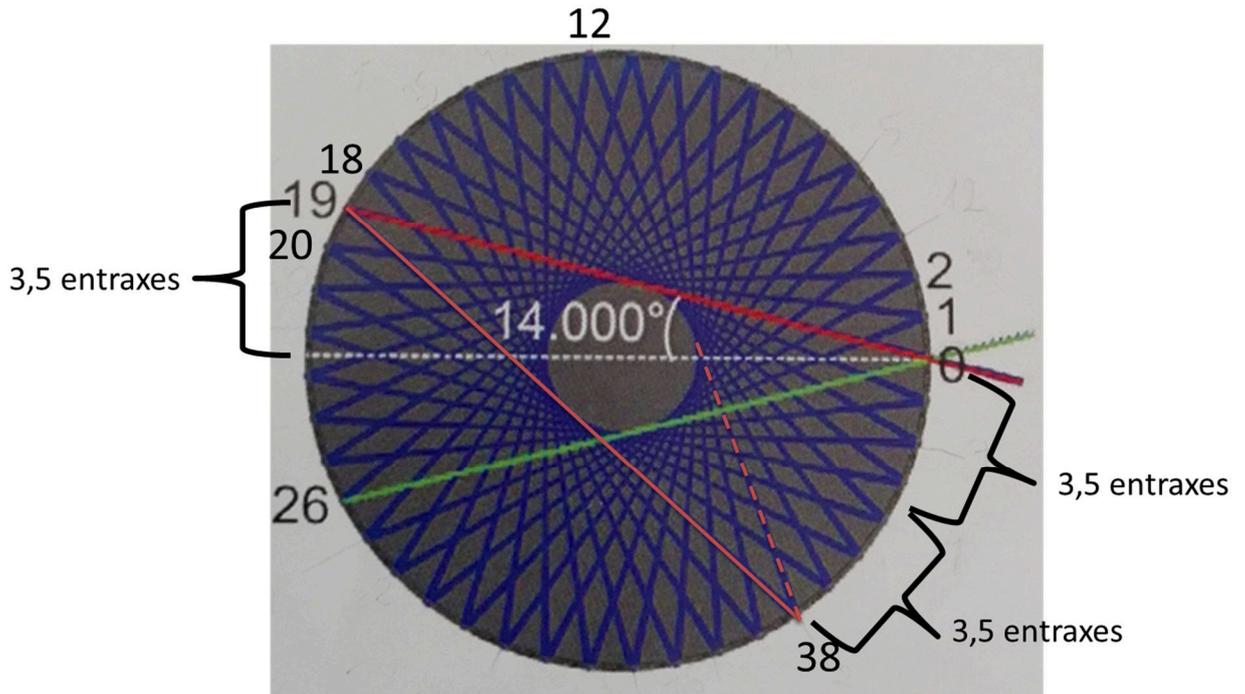


Figure 3-45 : Photographie annotée du trajet optique du faisceau traversant la cellule tel qu'il est fourni dans la documentation

La Figure 3-45 présente le chemin optique dans la cellule dans le cas de la configuration normale (3,50 mètres). Le faisceau entre dans la cellule par la fenêtre d'entrée localisée en position 0 et se réfléchit une première fois en position 19. Par rapport au diamètre de la cellule (orthogonal à la position 0), nous pouvons compter 3,5 entraxes (espacement entre deux centres de trous adjacents du masque). La deuxième réflexion intervient en position 38, ce qui correspond à 2 fois la distance déterminée entre la position 19 et l'axe de symétrie de la cellule repéré en blanc, soit 7 entraxes. La 3^{ème} réflexion intervient en position 12 avec une distance entre la position 19 et 12, ici aussi, de 7 entraxes. La 4^{ème} réflexion intervient en position 31, avec une distance de 7 entraxes entre la position 38 et la position 31. Finalement, les réflexions vont se succéder avec à chaque réflexion un décalage dans le sens horaire de 2 fois la distance entre l'axe de symétrie repéré en blanc et la position de la première réflexion (7 entraxes pour le trou 19). En continuant, réflexions après réflexions, nous arriverons à la position 26 à la 45^{ème} réflexion et le faisceau sortira alors de la cellule (tracé vert).

Selon cette logique, nous avons déterminé qu'en tapant la position 20 comme première réflexion (2,5 entraxes par rapport à l'axe de symétrie repéré en blanc), seulement 8 réflexions interviendront avant de sortir de la cellule par la position 25. Sachant que nous avons 3,50 m de chemin optique pour 45 réflexions, un seul trajet entre deux réflexions représente 7,6 cm de chemin optique. Les 8 réflexions correspondent donc à 68,5 cm de chemin optique. Si nous tapons la position 18 (4,5 entraxes par rapport à l'axe de symétrie repéré en blanc), seulement 4 réflexions auront lieu avant de sortir de la cellule par la position 27. Dans cette configuration, le chemin optique sera de 38 cm. Une expérience est actuellement en cours pour confirmer les longueurs de chemin optiques grâce à des mesures de temps de vol.

Le raisonnement exposé est important pour l'étude de la transmission du CH₄ dans la cellule. La courbe expérimentale est mesurée puis comparée à la théorie pour différentes longueurs. Cette étude théorique nous a permis de déterminer qu'une longueur de trajet de 70 cm est proche des résultats d'absorption mesurés expérimentalement (Figure 3-46), alors qu'un chemin optique de 3,50 m ou 38 cm ne sont pas cohérents. La courbe présentée ici a été réalisée pour 200 mbar de méthane. La mesure a également été effectuée pour 30, 50, 100, 200, 400, 600 et 990 mbar de méthane.

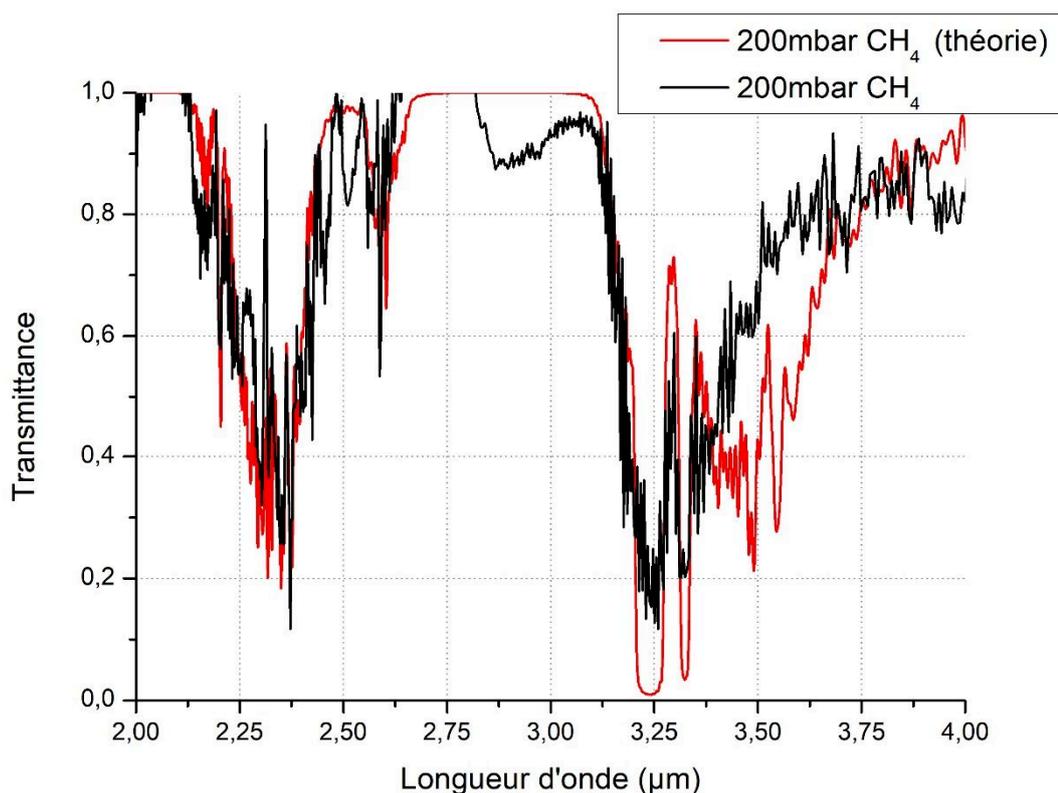


Figure 3-46 : Courbe de transmittance mesurée du CH₄ comparée à la prédiction théorique

On distingue sur cette courbe (et en observant leurs variations pour différentes pressions) 4 pics principaux corrélés au méthane : un pic entre 2,10 et 2,49 µm, un deuxième pic entre 2,54 et 2,64 µm, le troisième pic entre 3,10 et 3,30 µm et enfin le dernier pic entre 3,30 et 3,35 µm. Ces pics sont rassemblés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Bandes d'absorptions observées dans nos mesures pour le méthane

Molécule	Gammes spectrales des pics considérées (µm)			
CH ₄	2,10 – 2,49	2,54-2,64	3,10-3,30	3,30-3,35

Nous analysons les pics en mesurant l'aire sous la courbe (aire de l'absorption) pour chaque pression de gaz et pour chacun des 4 pics sélectionnés, dans le cas théorique et expérimental. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-47.

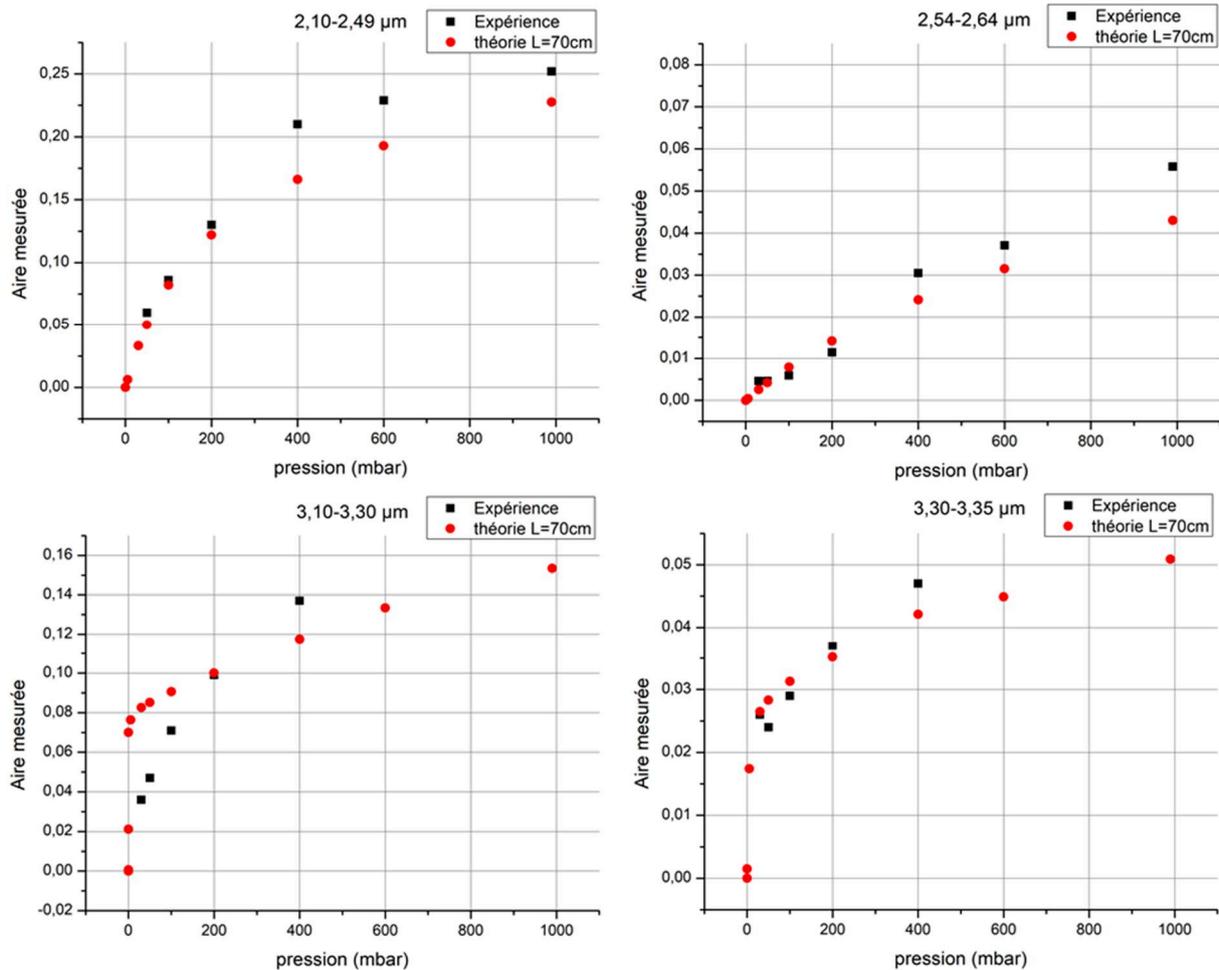


Figure 3-47 : Comparaison des aires théoriques et expérimentales d'absorption du méthane pour une longueur de 70 cm de trajet optique et pour les 4 bandes d'absorptions désignées.

Les courbes présentent une tendance similaire entre la théorie et l'expérimentation pour les bandes d'absorption entre 2 et 3 μm (graphiques du haut de la **Figure 3-47**). L'aire de la bande d'absorption située entre 2,54 et 2,64 μm présente une évolution linéaire en fonction des différentes pressions. Ceci traduit le fait qu'aucun effet de saturation n'est apparu jusqu'à 1 bar de méthane dans la cellule. En revanche, dans le cas de la bande d'absorption allant de 2,10 à 2,49 μm on observe une inflexion de la pente à partir d'une pression comprise entre 100 et 200 mbar, traduisant un effet de saturation. En effet, sur la Figure 3-46, la transmission minimale (au plus intense de l'absorption) de cette bande d'absorption pour 200 mbar de méthane vaut environ 10%, ce qui, au vu de notre incertitude de mesure (Figure 3-44), correspond au bruit donc à de la saturation.

En revanche, pour les bandes d'absorption supérieures à 3 μm , la théorie montre que l'effet de saturation arrive très vite (avant 50 mbar de CH_4). En raison de la fluctuation du supercontinuum et de la dérive de celui-ci les points expérimentaux sont plus éloignés de la théorie qu'entre 2 et 3 μm . Pour la bande allant de 3,30 à 3,35 μm , les points expérimentaux restent assez proches des points théoriques, mais nous nous en écartons pour la bande allant de 3,10 à 3,30 μm , en particulier aux faibles pressions (en dessous de 200 mbar).

Malgré tout, des régimes linéaires de l'évolution de l'aire des bandes d'absorption sont observés et ceux-ci peuvent servir à doser une concentration de CH_4 comprise dans la gamme de pression correspondant au régime linéaire (jusqu'à 150 mbar pour la bande 2,10-2,49 μm et jusqu'à 1 bar pour la bande 2,54-2,64 μm).

Ces résultats sont les premiers concernant la détection de méthane issu d'un SC au-dessus de 3 μm et méritent d'être améliorés en optimisant le dispositif expérimental. Lors de cette expérience, le peu de puissance disponible en sortie de cellule engendrait une forte incertitude due au bruit du mini-FTIR à haute longueur d'onde et au caractère incohérent du SC. Travailler à plus forte puissance permettrait d'améliorer les mesures en particulier à grande longueur d'onde. De plus, nous avons observé que pour avoir une dynamique sur la transmittance au-dessus de 3 μm , il faut travailler avec beaucoup moins de gaz analyte. Afin d'améliorer la sensibilité de la mesure une solution consiste à utiliser un SC issu d'une fibre chalcogénure (plus non linéaire que les fibres tellurites) pompée en dispersion normale qui permet de générer un SC entre 2 et 7 μm (cf. chapitre 4) avec une meilleure cohérence et donc une plus faible incertitude de mesure tel que la mesure réalisée par Kedenburg et al [22]. L'émergence de sources laser compactes et puissantes émettant des impulsions femtoseconde centrées à 2 μm [20] permet d'envisager une alternative. En effet, avec une telle source il est possible de générer, dans une fibre tellurite présentant un profil de dispersion all-normal, un SC suffisamment large et atteindre la longueur d'onde de 3,5 μm au moins pour effectuer des mesures avec un SC stable et cohérent [18]. Cette solution a été étudiée et fait l'objet d'une autre publication en cours d'écriture. C'est le sujet de la section suivante.

4.4. 3^{ème} publication (en cours d'écriture) : Génération de supercontinuum avec une source laser femtoseconde compacte commerciale

La société française Novae basée à Limoges a récemment développé un nouveau laser fibré compact délivrant des impulsions à 2,1 μm . Ces impulsions possèdent une durée de 85 fs et le taux de répétition de ce laser est de 20 MHz, ce qui procure des impulsions de 123 kW crête (210 mW moyen) en sortie de laser. Ce laser est une alternative aux OPO et OPA à la génération de SC dans nos fibres qui en plus d'être compact apporte une simplicité d'utilisation, un gain de place et une grande stabilité lors de la génération de supercontinuum. J'ai donc effectué une mission au sein de cette société pour tester l'efficacité de la génération de SC dans nos fibres tellurite. La **Figure 3-48** présente le dispositif expérimental utilisé.

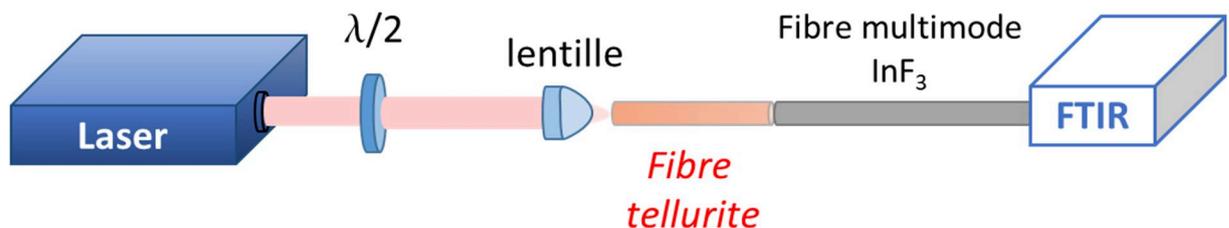


Figure 3-48 : Dispositif expérimental de génération de SC chez Novae

Le laser Brevity Lambda+ possède une sortie en air libre que nous focalisons sur la fibre tellurite à l'aide d'une lentille en fluorure (C230TMD-C, $f=4,51\text{mm}$). Nous insérons entre la lentille et le laser une lame demi-onde pour favoriser un axe de la fibre afin d'optimiser la génération de SC. La fibre utilisée est la même que celle utilisée dans la section précédente. Le signal en sortie de fibre tellurite mesuré à 31,6 mW (18,6 kW crête) est ensuite directement collecté par une fibre multimode en InF_3 qui est connectée à un FTIR. Les résultats de génération de SC dans une fibre de petit diamètre de cœur (3,1 μm) qui présente un régime de dispersion all-normal (cf. Figure 3-22b) comparés aux simulations numériques réalisées par le Dr. Bertrand Kibler sont présentés Figure 3-49 (a). Nous présentons en plus une étude sur l'évolution du SC en fonction de la puissance couplée dans la fibre en Figure 3-49 (b) et (c).

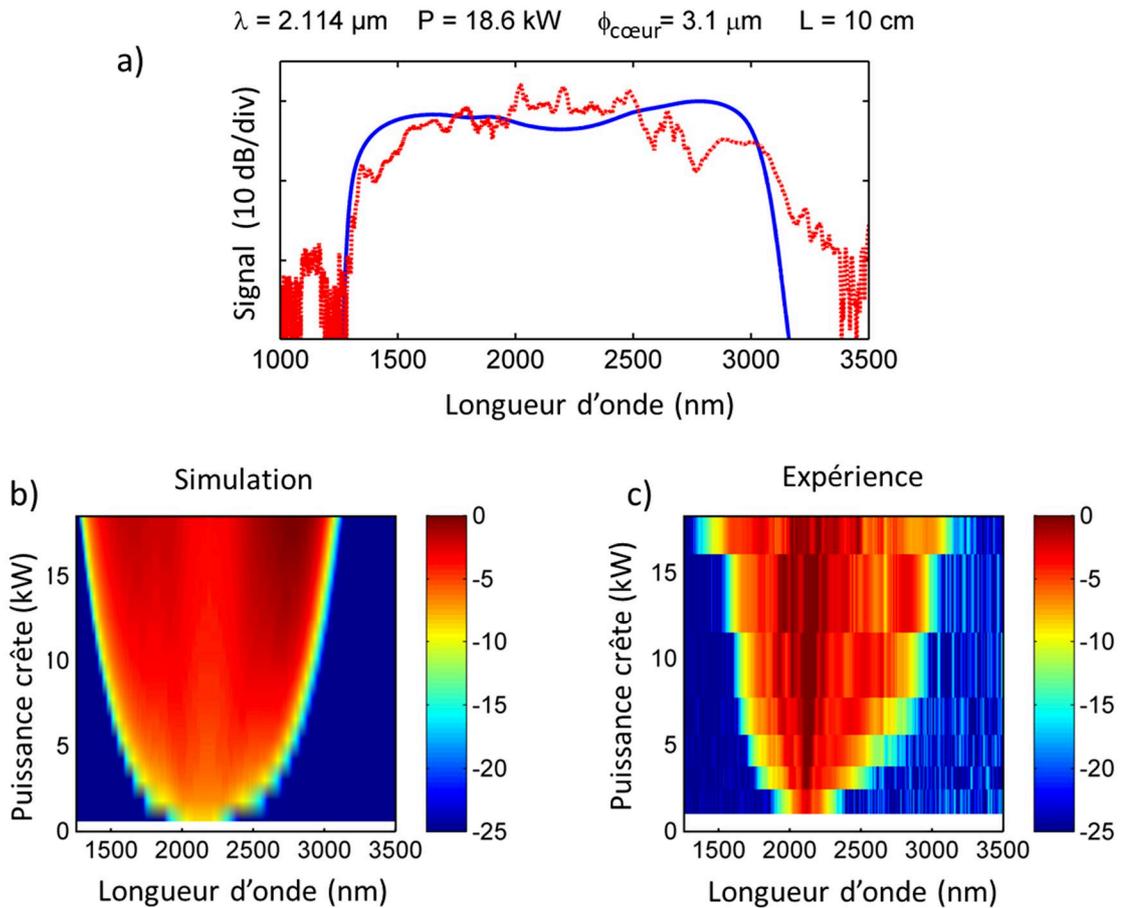


Figure 3-49 : a) Supercontinuum expérimental (rouge) généré dans une fibre ANDi comparé à la simulation numérique (bleu) et comparaison entre b) la simulation numérique et c) le résultat expérimental de la variation du supercontinuum généré

Le SC généré dans la fibre de 10 cm (Figure 3-49 (a)) est très similaire à ce que prévoit la simulation numérique. L'étude en puissance réalisée permet d'observer l'évolution du SC en fonction de la puissance (Figure 3-49 (b) et Figure 3-49 (c)). Nous observons que la puissance couplée dans la fibre est le principal effet limitant au SC puisque le spectre continue de s'élargir au fur et à mesure que la puissance crête couplée augmente. Il est intéressant de noter que ce SC s'étend plus loin dans l'IR que d'autres fibres pompées en régime de dispersion all-normal. Liu et al. [24] pompe une fibre microstructurée en chalcogénure de 2 cm à 2,7 μm en dispersion all-normal et obtiens un SC s'élargissant jusqu'à 3,3 μm . En 2018, Saini et al. [25] pompe une fibre tellurite double indice en dispersion all-normal. Il pompe la fibre de 6,3 cm à 2 μm avec une puissance couplée de 5,5 kW. La largeur de son SC est similaire à ce que prévoit notre simulation numérique lorsqu'on couple 5,5 kW crête dans la fibre. Enfin, toujours en 2018, Xing et al. [26] pompe une fibre chalcogénure microstructurée en dispersion all-normal à 2,1 μm . La puissance couplée de 2,9 kW dans une fibre de 2 cm permet de générer un SC s'élargissant jusqu'à 3,2 μm . Avec un SC s'élargissant jusqu'à 3,4 μm généré grâce à un laser compact, stable et simple d'utilisation, ce résultat est particulièrement pertinent pour l'obtention de SC large et cohérent.

Une fibre de plus gros diamètre a été utilisée de manière à comparer la génération de SC en dispersion anormale avec de précédents résultats obtenus dans cette fibre. Les résultats des SCs générés en dispersion anormale sont présentés en Figure 3-50.

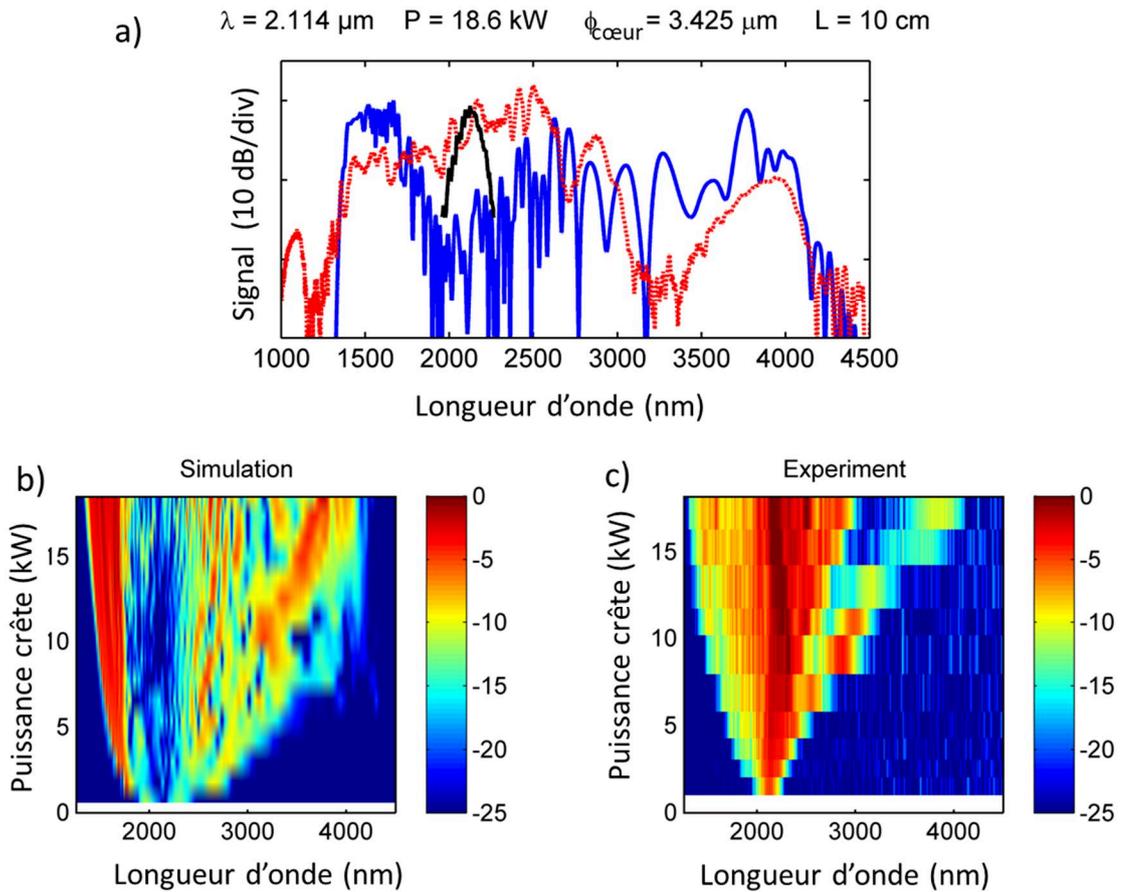


Figure 3-50 : a) Supercontinuum expérimental (rouge) généré dans une fibre à 2 ZDWs comparé à la simulation numérique (bleu) et comparaison entre b) la simulation numérique et c) le résultat expérimental de la variation du supercontinuum généré

Pour un diamètre de cœur un peu plus grand ($3,4\mu\text{m}$), la fibre possède 2 ZDWs à $2,1 \mu\text{m}$ et $3,1 \mu\text{m}$, et permet donc un élargissement spectral plus large, mais moins stable et moins cohérent. Le SC mesuré avec $18,6 \text{ kW}$ de puissance crête couplée (Figure 3-50 (a) en rouge) s'étend aussi loin que ce que prédit la simulation numérique (Figure 3-50 (a) en bleu) : $4,5 \mu\text{m}$. La bande d'absorption bien visible sur le spectre expérimental (entre 3000 et 3500 nm) correspond typiquement à l'absorption des liaisons Te-OH présentes dans la fibre optique [27], d'où l'importance de bien purifier les verres lors de la synthèse. A $2,1 \mu\text{m}$, le spectre expérimental est rempli alors que le spectre de la simulation numérique est creusé. Nous pensons que c'est un reste de l'impulsion pompe transmise jusqu'au détecteur. L'étude en puissance montre que la puissance utilisée est suffisante et que nous n'aurons à priori pas de résultat plus pertinent en augmentant la puissance couplée dans la fibre (cf. Figure 3-50 (b)). La comparaison avec les résultats expérimentaux (Figure 3-50 (c)) est cohérente. On observe le soliton aller de plus en plus loin vers l'infrarouge jusqu'à atteindre les environs de $4 \mu\text{m}$ à 18 kW crête. Ici aussi, on voit le résidu du laser à $2,1 \mu\text{m}$ alors que la puissance est très faible dans le cas de la simulation numérique. Finalement, un SC s'élargissant de 1 à $4,5 \mu\text{m}$ est obtenu avec ce laser compact, ce qui est aussi performant que le SC obtenu avec l'OPO présenté précédemment et assez proche du meilleur résultat obtenu avec les fibres tellurite [28].

4.5. 4^{ème} publication : Développement d'un laser Brillouin à $2 \mu\text{m}$

4.5.1. Mécanisme général

Les fibres non linéaires telles que celles fabriquées ici peuvent aussi servir à d'autres applications que la génération de supercontinuum. Une collaboration avec, entre autres, Moïse

Deroh, doctorant au laboratoire Femto-ST, a permis de mettre au point un laser Brillouin à 2 μm en utilisant une fibre optique double indice tellurite.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la diffusion Brillouin spontanée est un processus non linéaire de 3^{ème} ordre et est la conséquence des fluctuations optiques du milieu de propagation qui modifient la susceptibilité diélectrique du milieu. La diffusion Brillouin stimulée (SBS pour Stimulated Brillouin Scattering) est la conséquence de la modification de la permittivité diélectrique du milieu induite par un champ électromagnétique intense [29]. A température ambiante, l'amplitude des ondes Stokes générées dépendent principalement des phonons thermiques présents dans le milieu. Cette amplitude est alors 100 fois moins intense que dans la diffusion Rayleigh [30] mais elle augmente grandement lorsqu'elle est stimulée par un champ électromagnétique intense incident et l'efficacité de conversion du mécanisme non linéaire peut approcher 100% [30]. L'onde pompe interagissant avec la fraction de lumière préalablement rétrodiffusée génère une onde acoustique grâce à l'électrostriction. L'électrostriction est le phénomène permettant la transition entre les régimes spontanés et stimulés de la diffusion Brillouin. Il décrit la tendance du milieu à se comprimer sous un champ électrique intense [31] et est à l'origine de la création de phonons acoustiques dans les fibres optiques [30]. Plus de détails sur cette force peuvent être trouvés dans la thèse de S. Fresnel (2017) [29]. Cette onde acoustique générée grâce à l'électrostriction va diffuser la lumière de l'onde incidente et va renforcer l'intensité de la lumière rétrodiffusée. Il en résulte que les ondes Stokes générées par effet stimulé augmentent alors que les ondes anti-Stokes générées par effet spontané diminuent jusqu'à disparaître. A partir d'une valeur seuil que l'on peut caractériser par le coefficient de gain Brillouin, on observe alors un gain optique exponentiel de l'onde Stokes. Le seuil Brillouin d'une fibre optique P_{seuil} peut se déterminer à partir d'une relation couramment utilisée dans la littérature [32] faisant intervenir le gain Brillouin :

$$P_{seuil} = 21 \frac{A_{eff} K}{L_{eff} g_B} \quad (3.12)$$

Avec A_{eff} l'aire effective du mode optique considéré, K une constante liée à la polarisation entre l'onde pompe et l'onde Stokes (valeur variant entre 1 et 2), L_{eff} la longueur effective de la fibre optique et g_B le gain Brillouin de la fibre optique. De plus la largeur spectrale du laser $\Delta\nu$ est un paramètre important : plus la largeur spectrale de la raie Brillouin est faible, plus la valeur du seuil Brillouin sera faible.

La plupart des lasers Brillouin ont aujourd'hui été réalisés dans le but d'opérer à la longueur d'onde télécom de 1,55 μm en utilisant des matériaux tels que la silice [33, 34], les verres de tellurite [35] et les verres de chalcogénure [36]. Seulement, dans le but de réaliser des appareils de détections dans le moyen infrarouge ou encore d'analyse comme un LIDAR (Light Detection And Ranging), il devient nécessaire de développer des lasers quasi-monochromatiques à plus haute longueur d'onde. Récemment, 3 études ont été menées sur des lasers Brillouin fibrés (BFL) à 2 μm [37, 38, 39]. Luo *et al.* [37] réalise un BFL à 2 μm en pompant une fibre silice dopée thulium avec 3 diodes laser et détermine une valeur seuil laser de 1,04 W. Cette valeur seuil est ensuite diminuée à 52 mW grâce à Hu *et al.* [38] en utilisant une fibre chalcogénure à cœur suspendu $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$. Plus tard, Yin *et al.* [39] réalise un BFL accordable en utilisant une fibre silice dopée thulium et une fibre silice dopée germanium. La valeur seuil laser est alors déterminée à seulement 47 mW. Dans l'étude menée par Moïse Deroh, un laser Brillouin a été réalisé à 2 μm en utilisant la fibre double indice tellurite développée au laboratoire.

4.5.2. Dispositif expérimental

Une diode laser accordable (Thorlabs TLK-L1950R) utilisée à 2 μm est amplifiée à 29,5 dBm grâce à une fibre silice dopée thulium (TDFA, Thulium-Doped Fiber Amplifier) puis injectée dans un

circulateur optique (OC, Optical Circulator). En sortie de l'OC, un segment de fibre de très grande ouverture numérique (UHNA, Ultra High Numerical Aperture) est utilisée pour injecter le laser dans la fibre tellurite (FUT, Fiber Under Test). Un coupleur 99%/1% est ensuite inséré pour analyser le signal du BFL alors que les 99% des ondes Stokes restantes sont réinjectées dans la cavité en anneau. Dans cette configuration, les ondes Stokes Brillouin circulent dans la cavité en anneau alors que la pompe laser se propage dans le sens inverse et est isolée par l'OC. Des contrôleurs de polarisation sont aussi insérés pour garder une polarisation des ondes Stokes parallèle à la polarisation de la pompe laser afin de maximiser le gain Brillouin. Le signal BFL résultant est injecté dans un OSA (Yokogawa AQ6375) possédant une résolution de 10 GHz ainsi que dans une photodiode rapide fonctionnant à 2 μm (PD, Newport 818-BB-51AF) afin d'effectuer des mesures radiofréquences sur le BFL. Le schéma du dispositif expérimental est présenté en Figure 3-51.

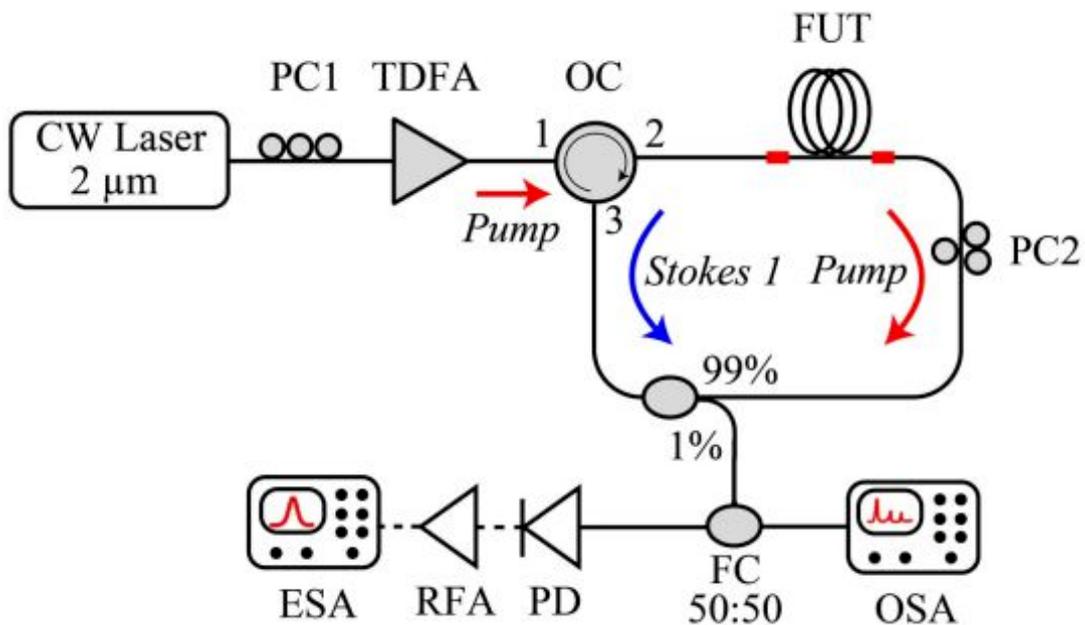


Figure 3-51 : Dispositif expérimental de la cavité laser Brillouin. CW: ondes continues, T DFA : amplificateur à fibre silice dopée thulium, PC : contrôleur de polarisation, OC : circulateur optique, FC : coupleur de fibre, FUT: fibre testée, OSA : analyseur de spectre optique, RFA: amplificateur radiofréquence, ESA: analyseur de spectre électrique, PD: photodiode

La fibre utilisée dans cette expérience (FUT) est une fibre tellurite double indice de 2 mètres de longueur, de 4 μm de cœur et de même composition que les fibres utilisées jusqu'ici : TZNF 80-5-10-5 pour le cœur et TNaGZ 60-20-15-5 pour la gaine.

4.5.3. Résultats expérimentaux

Le décalage Brillouin en fréquence et sa largeur de bande spectrale ont été mesurées expérimentalement à 2 μm dans notre fibre tellurite par une méthode de détection hétérodyne [40] avant de l'intégrer dans la cavité laser. La Figure 3-52 (a) présente le résultat du spectre Brillouin obtenu.

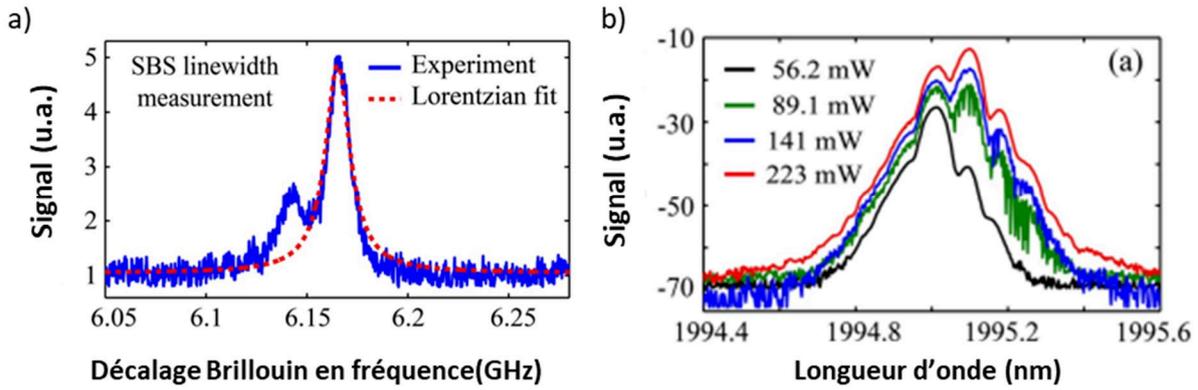


Figure 3-52 : a) Spectre expérimental Brillouin de la fibre tellurite et b) spectre du laser fibré Brillouin obtenu avec la fibre tellurite en fonction de la puissance d'injection.

Le décalage Brillouin en fréquence mesuré expérimentalement pour une puissance d'injection de 31 mW à 2 μm est présenté en figure 51 (a). On observe un pic principal à 6,165 GHz et un deuxième pic proche de 6,15 GHz de faible amplitude. La fonction Lorentzienne permettant de s'ajuster au mieux à la courbe expérimentale permet de déduire une largeur de pic de 14,9 MHz, ce qui est plus fin que celle mesurée à 1,55 μm (21 MHz pour un décalage Brillouin de 7,972 GHz) [35]. La figure 51 (b) montre une étude en puissance du spectre du laser Brillouin lorsque la fibre tellurite a été intégrée à la cavité optique. Les puissances sont mesurées à partir du port 1 du circulateur optique. On observe que le laser Brillouin apparaît à partir de la puissance de 89,1 mW avec un décalage vers les hautes longueurs d'onde de 82 pm. Ce décalage correspond à la fréquence de la diffusion Brillouin stimulée et dans le même temps confirme que le gain Brillouin est suffisant pour compenser les pertes de la cavité laser. Ce gain a été estimé grâce à la relation donnée dans [41] à $1,05 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$. Une étude sur la puissance des ondes Stokes en fonction de la puissance d'injection est réalisée afin de déterminer la puissance seuil nécessaire à obtenir le laser Brillouin (Figure 3-53).

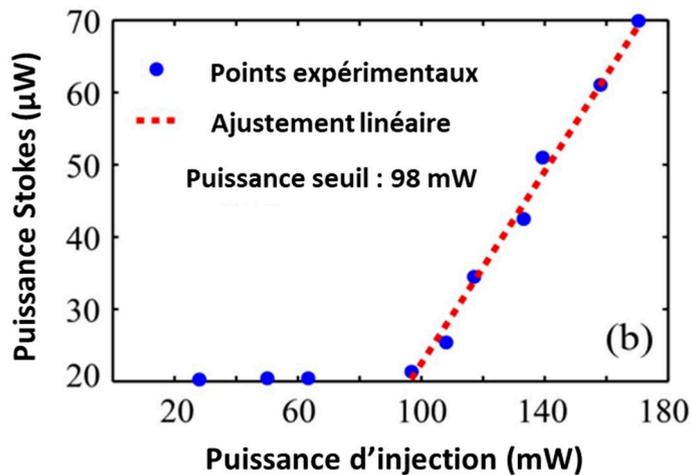


Figure 3-53 : Etude sur la puissance des ondes Stokes en fonction de la puissance d'injection. La valeur seuil du laser Brillouin apparaît à 98 mW.

La Figure 3-53 montre que la valeur seuil du laser fibré Brillouin dans une fibre tellurite est de 98 mW. Les 20 μW détectés à faible puissance correspondent à la diffusion Rayleigh et aux pertes de Fresnel. Ce résultat est proche d'une étude réalisée dans une fibre chalcogénure [37] et 5 fois plus faible que dans 150 mètres de fibre SMF-28 [38]. Il parvient aussi à caractériser la largeur de raie BFL en analysant le battement optique entre les réflexions de l'onde pompe et l'onde Stokes à l'aide d'un analyseur de spectre électrique (ESA) [40]. Les mesures réalisées indiquent une largeur de signal BFL de 48 kHz comme le montre la Figure 3-54.

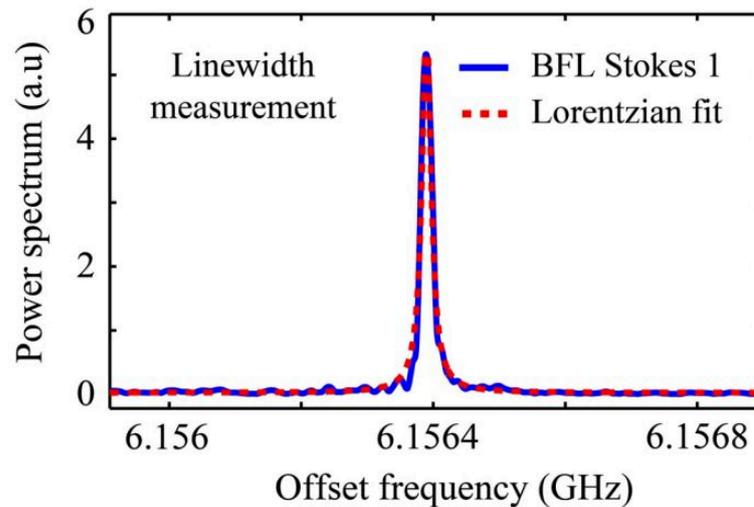


Figure 3-54 : Spectre du battement optique entre la pompe et l'onde Stokes pour la cavité laser réalisée avec notre fibre TeO_2 pour une puissance pompe de 112 mW.

Lors de cette étude, un laser fibré Brillouin fonctionnant à $2 \mu\text{m}$ a été réalisé avec notre fibre tellurite. De plus, les caractéristiques de ce laser (faible valeur seuil et faible largeur spectrale, gain Brillouin élevé) sont déjà comparables aux meilleurs lasers Brillouin existants à $2 \mu\text{m}$.

5. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé le cas particulier de la synthèse de fibres petit cœur tellurite en boîte à gants et nous avons exposé les résultats de purification relatifs à la composition de gaine. Nous avons ensuite détaillé tous les résultats obtenus avec ces fibres ayant permis de déboucher sur des publications scientifiques, déjà parues ou en cours de publication.

Premièrement, la génération de supercontinuum cohérent dans le MIR a pu être réalisée et étudiée dans des régimes de dispersion anormale et normale grâce à une collaboration avec le Toyota Technological Institute (Japon). Bien que la cohérence du supercontinuum soit assurée par les mécanismes de SCG intrinsèques à la dispersion normale, celle-ci peut être conservée en régime de dispersion anormale malgré le mécanisme solitonique de SCG à la condition que le nombre de modes N soit inférieur à 10. Ceci est possible en cas de très faible puissance de pompe (en l'occurrence 1 kW).

Ensuite, une expérience de SAS a pu être menée à bien entre 2 et $4 \mu\text{m}$. Une nouvelle cellule a été acquise suite à une perte de transmission entre 2,6 et $3,6 \mu\text{m}$ de la cellule que nous avions. La transmission de la nouvelle cellule est testée chez IRSweep (Suisse). Celle-ci transmet environ 10 % entre 2 et $4 \mu\text{m}$. Cette cellule est utilisée pour l'expérience de SAS réalisée au Toyota Technological Institute (Japon). Du méthane a été détecté entre 2 et $4 \mu\text{m}$ et les résultats comparés à la théorie ont une bonne concordance.

Nous avons aussi effectué des tests de SCG avec une nouvelle source compacte femtoseconde émettant à $2 \mu\text{m}$. Les SCs obtenus sont aussi efficaces que ceux obtenus avec des systèmes de pompage complexe. Une fibre pompée en dispersion normale permet de générer un SC de 1 à $3,5 \mu\text{m}$ alors qu'une fibre pompée en dispersion anormale permet d'obtenir un SC de 1 à $4,5 \mu\text{m}$.

Enfin, un laser Brillouin émettant à 2 μm a pu être réalisé avec une fibre tellurite réalisée au laboratoire avec une puissance seuil très basse (98 mW) comparé aux lasers Brillouin émettant à 1,55 μm en silice.

Ce chapitre étant focalisé sur les avancées obtenues avec les fibres tellurites, le chapitre 4 sera consacré aux progrès réalisés durant ma thèse concernant les verres de chalcogénures.

Bibliographie

- [1] I. Savellii, "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," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2012.
- [2] M. Churbanov, A. Moiseev, A. Chilyasov, V. Dorofeev, I. Kraev, M. Lipatova, T. Kotereva, E. Dianov, V. Plotnichenko, and E. Kryukova, "Production of high-purity $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ and $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glasses with the reduced content of DzD -groups," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 10, pp. 3229–3234, 2007.
- [3] V. Dorofeev, A. Moiseev, M. Churbanov, G. Snopatin, A. Chilyasov, I. Kraev, A. Lobanov, T. Kotereva, L. Ketkova, A. Pushkin *et al.*, "High-purity $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ glasses for fiber-optics," *Optical Materials*, vol. 33, no. 12, pp. 1911–1915, 2011.
- [4] J. Mangin and P. Veber, "PtTe₂: Potential new material for the growth of defect-free TeO₂ single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 12, pp. 3077–3083, 2008.
- [5] M. Karabulut, G. K. Marasinghe, C. A. Click, E. Metwalli, R. K. Brow, C. H. Booth, J. Bucher, D. K. Shuh, T. I. Suratwala, and J. H. Campbell, "Xafs investigation of platinum impurities in phosphate glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 5, pp. 1093–1099, 2002.
- [6] P. Veber, "Cristallogénèse de TeO₂ par la méthode de bridgman : mise en évidence d'un processus catalytique de dissociation et solution apportée," Ph.D. dissertation, 2005, thèse de doctorat dirigée par Mangin, Jacques et Mathey, Pierre Physique Dijon 2005. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2005DIJOS024>
- [7] G. Samsonov, "The oxide handbook, (1973)," *Institute of Problems in Materials Science and Academy of Science of Ukrainian, SSR, Kiev, USSR*, vol. 260.
- [8] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2004, vol. 85.
- [9] A. Mori, K. Kobayashi, M. Yamada, T. Kanamori, K. Oikawa, Y. Nishida, and Y. Ohishi, "Low noise broadband tellurite-based Er^{3+} -doped fibre amplifiers," *Electronics Letters*, vol. 34, no. 9, pp. 887–888, 1998.
- [10] A. Mori, "Tellurite-based fibers and their applications to optical communication networks," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 116, no. 1358, pp. 1040–1051, 2008.
- [11] C. Strutynski, "Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [12] I. Savellii, J. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M. El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Désévéday, J. Dudley *et al.*, "Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation," *Optical Materials*, vol. 33, no. 11, pp. 1661–1666, 2011.
- [13] I. Savelli, O. Mouawad, J. Fatome, B. Kibler, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, P. Bony, H. Kawashima, W. Gao *et al.*, "Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured sulfide and tellurite optical fibers," *Optics express*, vol. 20, no. 24, pp. 27083–27093, 2012.
- [14] C. Strutynski, J. Picot-Clémente, A. Lemiere, P. Froidevaux, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, B. Kibler, and F. Smektala, "Fabrication and characterization of step-index tellurite fibers with varying numerical aperture for near-and mid-infrared nonlinear optics," *JOSA B*, vol. 33, no. 11, pp. D12–D18, 2016.
- [15] S. Kedenburg, C. Strutynski, B. Kibler, P. Froidevaux, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann *et al.*, "High repetition rate mid-infrared supercontinuum generation from 1.3 to 5.3 μm in robust step-index tellurite fibers," *JOSA B*, vol. 34, no. 3, pp. 601–607, 2017.
- [16] C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévéday, J.-C. Jules, G. Gadret, B. Kibler, and F. Smektala, "Compact supercontinuum sources based on tellurite suspended core fibers for absorption spectroscopy beyond 2 μm ," *Laser Phys. Lett.*, vol. 13, p. 075402, 2016.

- [17] A. Chavez-Pirson, D. L. Rhonehouse, and D. T. Nguyen, "IR supercontinuum source using low-loss heavy metal oxide glasses," Aug. 26 2014, US Patent 8,818,160.
- [18] P. Froidevaux, A. Lemièrre, B. Kibler, F. Désévéday, P. Mathey, G. Gadret, J.-C. Jules, K. Nagasaka, T. Suzuki, Y. Ohishi, and F. Smektala, "Dispersion-engineered step-index tellurite fibers for mid-infrared coherent supercontinuum generation from 1.5 to 4.5 μm with sub-nanojoule femtosecond pump pulses," *Applied Sciences*, vol. 8, no. 10, 2018.
- [19] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, "Supercontinuum generation in photonic crystal fiber," *Reviews of modern physics*, vol. 78, no. 4, p. 1135, 2006.
- [20] (22-05-2019) Brevity lambda+. [Online]. Available: <http://www.novae-laser.com/brevity/>
- [21] (29-03-2019) Spectral calc. [Online]. Available: http://www.spectralcalc.com/spectral_browser/db_intensity.php
- [22] S. Kedenburg, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann, D. Nguyen, D. Rhonehouse, J. Zong, A. Chavez-Pirson, and H. Giessen, "Solitonic supercontinuum of femtosecond mid-ir pulses in w-type index tellurite fibers with two zero dispersion wavelengths," *APL Photonics*, vol. 1, no. 8, p. 086101, 2016.
- [23] C. Wenger, V. Boudon, M. Rotger, M. Sanzharov, and J.-P. Champion, "XtDs and spview: graphical tools for the analysis and simulation of high-resolution molecular spectra," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 251, no. 1-2, pp. 102–113, 2008.
- [24] L. Liu, T. Cheng, K. Nagasaka, H. Tong, G. Qin, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Coherent mid-infrared supercontinuum generation in all-solid chalcogenide microstructured fibers with all-normal dispersion," *Optics letters*, vol. 41, no. 2, pp. 392–395, 2016.
- [25] T. S. Saini, T. H. Tuan, L. Xing, N. P. T. Hoa, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Coherent mid-infrared supercontinuum spectrum using a step-index tellurite fiber with all-normal dispersion," *Applied Physics Express*, vol. 11, no. 10, p. 102501, 2018.
- [26] S. Xing, S. Kharitonov, J. Hu, and C.-S. Brès, "Linearly chirped mid-infrared supercontinuum in all-normal-dispersion chalcogenide photonic crystal fibers," *Optics express*, vol. 26, no. 15, pp. 19627–19636, 2018.
- [27] M. O'Donnell, C. Miller, D. Furniss, V. Tikhomirov, and A. Seddon, "Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 331, no. 1-3, pp. 48–57, 2003.
- [28] S. Kedenburg, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann, D. Nguyen, D. Rhonehouse, J. Zong, A. Chavez-Pirson, and H. Giessen, "Solitonic supercontinuum of fs mid-ir pulses in w-type index tellurite fibers with two zero dispersion wavelengths," in *Nonlinear Photonics*. Optical Society of America, 2016, pp. NW4A–2.
- [29] S. Fresnel, "Lasers à fibre Brillouin multi-stokes: cohérence et caractérisation en bruit," Ph.D. dissertation, 2017.
- [30] M. Niklès, "La diffusion Brillouin dans les fibres optiques: étude et application aux capteurs distribués," Ph.D. dissertation, Verlag nicht ermittelbar, 1997.
- [31] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Elsevier, 2003.
- [32] G. Agrawal, *Applications of nonlinear fiber optics*. Elsevier, 2001.
- [33] J. Li, H. Lee, and K. J. Vahala, "Microwave synthesizer using an on-chip Brillouin oscillator," *Nature communications*, vol. 4, p. 2097, 2013.
- [34] M. I. Kayes and M. Rochette, "Optical frequency comb generation with ultra-narrow spectral lines," *Optics letters*, vol. 42, no. 14, pp. 2718–2721, 2017.
- [35] G. Qin, H. Sotobayashi, M. Tsuchiya, A. Mori, T. Suzuki, and Y. Ohishi, "Stimulated Brillouin scattering in a single-mode tellurite fiber for amplification, lasing, and slow light generation," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 26, no. 5, pp. 492–498, 2008.
- [36] I. V. Kabakova, R. Pant, D.-Y. Choi, S. Debbarma, B. Luther-Davies, S. J. Madden, and B. J. Eggleton, "Narrow linewidth Brillouin laser based on chalcogenide photonic chip," *Optics letters*, vol. 38, no. 17, pp. 3208–3211, 2013.
- [37] Y. Luo, Y. Tang, J. Yang, Y. Wang, S. Wang, K. Tao, L. Zhan, and J. Xu, "High signal-to-noise ratio, single-frequency 2 μm Brillouin fiber laser," *Optics letters*, vol. 39, no. 9, pp. 2626–2628, 2014.

- [38] K. Hu, I. V. Kabakova, T. F. Büttner, S. Lefrancois, D. D. Hudson, S. He, and B. J. Eggleton, "Low-threshold brillouin laser at 2 μm based on suspended-core chalcogenide fiber," *Optics letters*, vol. 39, no. 16, pp. 4651–4654, 2014.
- [39] T. Yin, B.-M. Mao, Y. Wei, and D. Chen, "Widely wavelength-tunable 2 μm brillouin fiber laser incorporating a highly germania-doped fiber," *Applied optics*, vol. 57, no. 23, pp. 6831–6834, 2018.
- [40] M. Deroh, B. Kibler, A. Lemiere, F. Desevedavy, F. Smektala, H. Maillotte, T. Sylvestre, and J.-C. Beugnot, "2- μm Brillouin laser based on infrared nonlinear glass fibers," *Applied Optics*, vol. 58, no. 23, pp. 6365–6369, 2019.
- [41] J.-C. Beugnot, T. Sylvestre, D. Alasia, H. Maillotte, V. Laude, A. Monteville, L. Provino, N. Traynor, S. F. Mafang, and L. Thévenaz, "Complete experimental characterization of stimulated brillouin scattering in photonic crystal fiber," *Optics express*, vol. 15, no. 23, pp. 15517–15522, 2007.

Chapitre 4

Fibres en verre de
chalcogénures et génération
de supercontinuum au-delà
de 5 μm

1. INTRODUCTION	132
2. LE SYSTEME GE-SE-TE.....	132
2.1. Choix de la composition.....	132
2.2. Préparation préliminaire.....	133
2.3. Procédés de purification	134
2.3.1. 1 ^{re} méthode : la purification « légère »	134
2.3.2. 2 ^{ème} méthode : la purification "lourde"	136
2.4. Comparaison des absorptions	137
3. ELABORATION DES FIBRES OPTIQUES CHALCOGENURES.....	139
3.1. Fibre à double indice.....	139
3.2. Fibre à cœur suspendu.....	141
4. CARACTERISATION OPTIQUE.....	142
4.1. Transmission des verres.....	142
4.2. Indice et dispersion des matériaux.....	143
4.3. Atténuation des fibres	146
5. EXPERIENCES DE GENERATION DE SUPERCONTINUUM.....	147
5.1. Montage expérimental	147
5.2. Résultats.....	148
5.2.1. Calibration de l'expérience.....	148
5.2.2. Fibre mono et double indice	151
5.2.3. Fibre à cœur suspendu	154
5.3. Amélioration du supercontinuum dans les fibres à cœur suspendu	155
5.4. Bilan des expériences.....	156
6. CONCLUSIONS.....	156

1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les fibres à base de verres de tellurite possèdent une fenêtre de transmission dans l'infrarouge limitée à 5 μm en raison de leur absorption multiphonon. Pour générer des SCs plus loin dans l'IR afin d'avoir accès à d'autres bandes d'absorption de gaz et ainsi être en mesure de les détecter, il faut donc envisager l'utilisation de matériaux ouvrant plus loin dans l'IR. Le chapitre 2 de ce manuscrit décrit les propriétés des verres de chalcogénures quant à leur non-linéarité, leur transmission infrarouge ou encore leur fort indice qui entraîne un fort confinement de la lumière. Dans ce chapitre nous présentons le système vitreux développé durant ma thèse, les avantages de ce système ternaire et les résultats obtenus à partir de ces verres en termes de génération de supercontinuum.

2. Le système Ge-Se-Te

2.1. Choix de la composition

Le règlement européen REACH (Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals) [1] vise à diminuer ou supprimer les espèces chimiques dangereuses pour la santé et l'environnement, cela concerne en particulier l'arsenic très présent dans la composition des verres de chalcogénures et qui est classifié cancérigène avéré. L'antimoine est également classé toxique avéré même s'il n'est pas pour l'instant soumis à réglementation. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler dans le système vitreux Ge-Se-Te en particulier sur des compositions situées sur la ligne séparant les deux binaires GeSe_4 et GeTe_4 que nous appellerons GST (Ge-Se-Te).

On recense dans la littérature plusieurs études concernant les verres GeSe_4 , GeTe_4 et des compositions Ge-Se-Te [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. GeTe_4 , bien que vitrifiable n'est pas stable et ΔT ($T_x - T_g$) est trop faible ($\Delta T = 79^\circ\text{C}$) selon Maurugeon *et al.* [4] pour être étiré sous forme de fibre optique. Cette différence de température est une mesure pertinente pour évaluer la stabilité thermique du verre ; en pratique, nous recherchons $\Delta T > 100^\circ\text{C}$. La substitution du tellure par du sélénium permet d'augmenter cette valeur et la composition $\text{Ge}_{20}\text{Se}_3\text{Te}_{77}$ possède un ΔT de 106°C sans modifier la valeur de la température de transition vitreuse ($T_g \approx 155 \pm 1^\circ\text{C}$). Le paramètre ΔT augmente significativement lorsque l'on substitue le Tellure par du Sélénium, traduisant une très forte stabilité des verres riche en sélénium et une grande facilité de mise en œuvre. Maurugeon *et al.* [4] ne mesurent pas de pic de cristallisation pour des compositions $\text{Ge}_{20}\text{Se}_x\text{Te}_{80-x}$ avec $50 < x < 80$ %at. excepté pour la composition $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$ où $T_x = 337^\circ\text{C}$. Les compositions riches en Sélénium sont donc beaucoup plus stables que les compositions riches en Tellure.

En termes de transmission infrarouge, la barrière multiphonon de très basse énergie des verres riches en Tellure ($\lambda = 22 \mu\text{m}$) est due aux modes vibrationnels des liaisons covalentes Ge-Te [4]. En cas de faible présence de Sélénium dans le verre (jusqu'à 10%), les spectres de transmission montrent que la barrière multiphonon reste associée aux liaisons Ge-Te alors que s'il y a au moins 50% de sélénium dans le verre, la barrière multiphonon se décale vers les plus hautes énergies et le matériau ne transmet plus que jusqu'à $17 \mu\text{m}$ [4]. Pour une large fenêtre de transmission infrarouge, il vaut donc mieux privilégier un verre riche en tellure. En raison de leur fort indice de réfraction (≈ 3.2) les verres riches en tellure possèdent une transmission de 50% alors que les verres riches en sélénium ont une transmission de 65% correspondant à un indice d'environ 2.5. Ce maximum de transmission étant directement liée aux coefficients de réflexion de Fresnel, on peut prédire une plus grande efficacité/facilité de couplage dans les fibres séléniures lors des expériences de génération de supercontinuum.

La fenêtre de transparence atmosphérique 8-12 μm est accessible avec les verres riches en sélénium. Ces verres ont l'avantage d'avoir un indice moins haut (meilleur taux de couplage) que les verres riches en tellure tout en demeurant compétitifs sur la non-linéarité. Ils possèdent par ailleurs une meilleure stabilité thermique. Notre choix s'est donc porté sur des verres riches en sélénium. Le diagramme vitreux de ce système ainsi que les compositions sélectionnées sont présentés dans ce chapitre. Les deux compositions $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ sélectionnées sont placées sur le diagramme ternaire du système vitreux GST réalisé par Maurugeon et al. La Figure 4-1 (b). Cette figure représente le diagramme ternaire du système vitreux GST réalisé par Maurugeon *et al.* [4] Pour une proportion de 20% de Germanium dans le verre, il existe deux zones vitrifiable séparée par la composition $\text{Ge}_{20}\text{-Se}_{40}\text{-Te}_{40}$. Cette séparation est en accord avec les domaines vitrifiables reportés par Borisova [9] (Figure 4-1 (a)). Les compositions sont sélectionnées de manière à être au centre du domaine vitrifiable riche en sélénium.

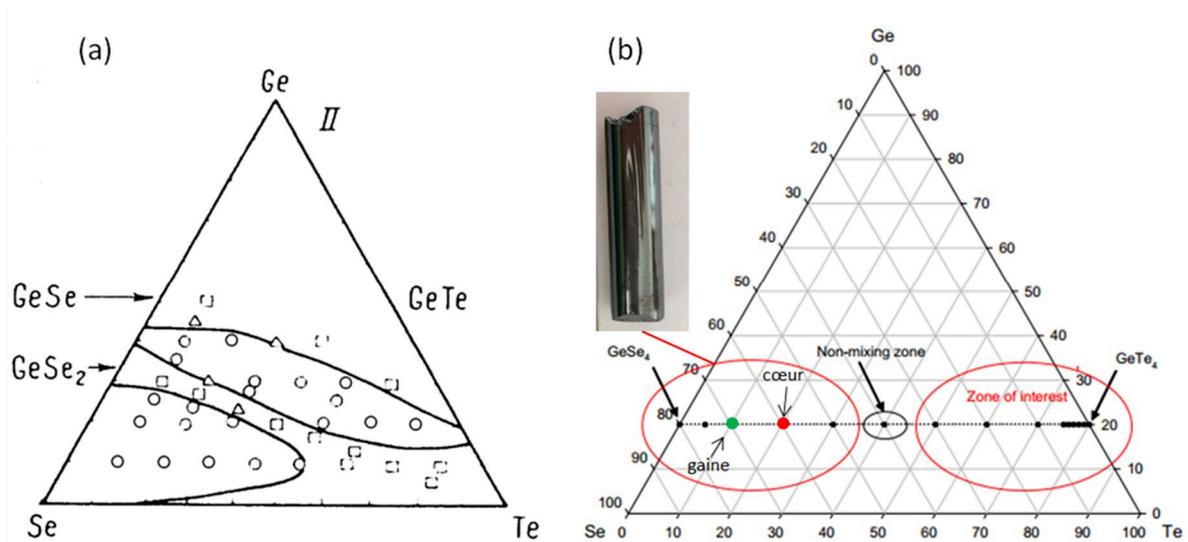


Figure 4-1 : Domaines de vitrification du système Ge-Se-Te (à gauche). Les ronds correspondent aux compositions vitrifiées avec succès, les triangles correspondent aux compositions ayant partiellement cristallisé et les carrés sont les compositions n'ayant pas vitrifié [9]. A droite, compositions réalisées par Maurugeon et al. [4] placées sur le diagramme ternaire du même système. La composition de cœur et de gaine utilisées dans cette thèse ont été rajoutées sur le diagramme.

2.2. Préparation préliminaire

Les synthèses des verres de chalcogénures ont principalement été réalisées par le Dr. Frédéric Désévéday pour des raisons de sécurité et d'autonomie au laboratoire. En effet, la manipulation de l'acide fluorhydrique ainsi que l'utilisation du chalumeau ne sont pas autorisées pour les doctorants. Les éléments nécessaires à la synthèse des verres GST60 ($\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$) et GST70 ($\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$) sont stockés et pesés en boîte à gants. Le sélénium provient de chez Umicore et se présente sous forme de bille avec une pureté de 5N (99,999%). Le germanium 5N et le tellure 5N se présentent sous forme de morceaux solides de quelques millimètres (voire 1 cm de longueur) et proviennent de chez Alfa Aesar et Fox Chemicals respectivement. Le verre de gaine (GST70) et le verre de cœur (GST60) sont synthétisés selon un même protocole. Une fois les éléments pesés, ceux-ci sont sortis de la BAG puis insérés dans des ampoules en silice préalablement nettoyées à l'acide fluorhydrique (HF). Ce nettoyage a pour but d'éliminer toutes les poussières de silice (SiO_2) présentes à la surface intérieure de l'ampoule.

2.3. Procédés de purification

Deux procédés de purification ont été utilisés. La fibre double indice a subi une purification dite "lourde" alors que la fibre à cœur suspendu a subi une purification dite « légère ». Nous présentons ici les deux types de purification.

2.3.1. 1^{re} méthode : la purification « légère »

– 1^{re} étape : le décapage

L'étape de décapage est la 1^{re} étape de purification de nos éléments. Les différents éléments sont chauffés sous un vide secondaire (10^{-5} mbar) [6, 8] : une ampoule contenant le sélénium et le germanium est chauffée à 430 °C pendant quelques heures et une ampoule contenant le tellure est chauffée à 230 °C pendant quelques heures également. L'objectif de ce décapage est de vaporiser les oxydes et de les condenser dans un piège à azote liquide afin d'éviter leur relargage dans l'atmosphère et afin de ne pas endommager la pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre un vide secondaire de quelques 10^{-5} mbar. Il faut veiller à ne pas faire fondre le tellure que l'on devra déplacer après l'étape de décapage dans l'ampoule à canule contenant le germanium et le sélénium. Le Tableau 4-1 recense la température de fusion et les pressions de vapeurs des différents précurseurs.

Tableau 4-1 : Températures de fusion et pressions de vapeur de Ge, Se et Te [10]

Température de fusion (°C)			
Ge	938	Se	220
		Te	450
Température de vaporisation à 10Pa (°C)			
Ge	1541	GeO ₂	-
Se	279	SeO ₂	153,9
Te	502 (100 Pa)	TeO ₂	-

Le dispositif permettant ce décapage est présenté en **Figure 4-2**.

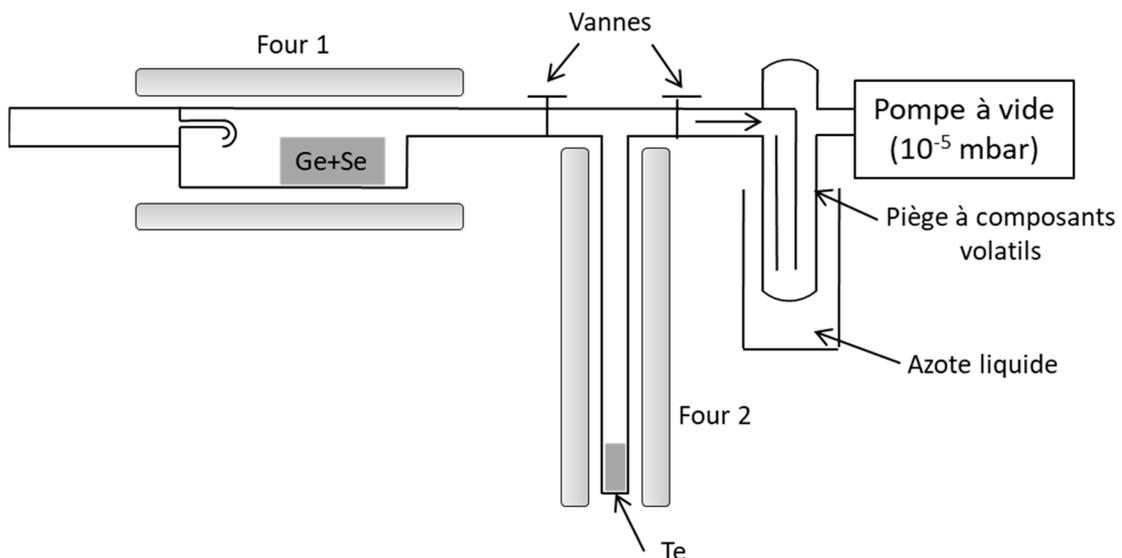


Figure 4-2 : Dispositif de décapage des éléments sous vide secondaire

– 2^{ème} étape : La distillation statique

Une fois les précurseurs décapés, le tellure est déplacé dans l'ampoule contenant le sélénium et le germanium puis l'ampoule est scellée. Celle-ci est introduite dans un four incliné en laissant dépasser à l'extérieur du four une partie de l'ampoule (Figure 4-3). Les éléments (Ge, Se, Te) sont distillés et viennent se condenser dans la partie froide de l'ampoule située à l'extérieur du four alors que les éléments réfractaires restent dans la canule. A l'issue de cette distillation, l'ampoule est à nouveau scellée afin d'avoir une ampoule droite contenant uniquement les précurseurs distillés.

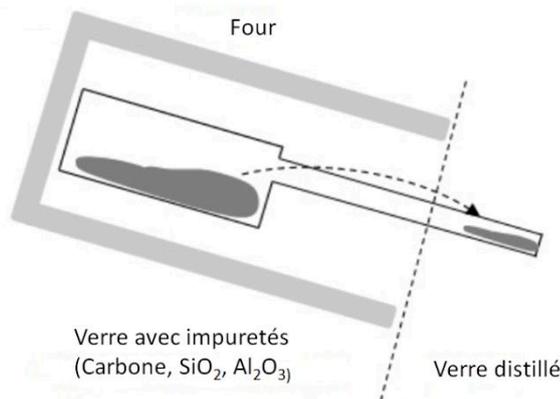


Figure 4-3 : Schéma du processus de distillation statique

– 3^{ème} étape : La synthèse et le recuit

L'ampoule scellée est ensuite insérée dans un four basculant afin de procéder à la synthèse du verre (Figure 4-4). La bascule permet d'homogénéiser le verre.

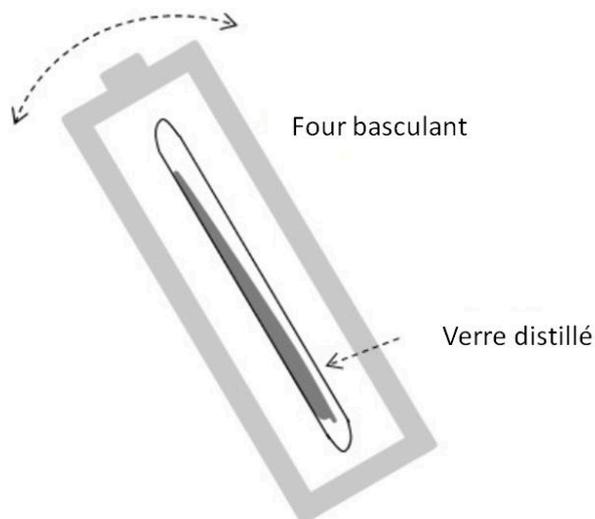


Figure 4-4 : Schéma du procédé de synthèse. Les précurseurs distillés sont insérés dans un four basculant

Les précurseurs sont chauffés à 900 °C avec une vitesse de montée en température de 2 °C/min jusqu'à 600 °C puis une vitesse de 1 °C/min jusqu'à 900 °C afin de procéder à l'affinage du verre. Avant de tremper le verre, celui-ci est redescendu à une température de 650 °C avec une vitesse de 1 °C/min. Enfin, l'ampoule contenant le bain liquide est trempé dans l'eau à température ambiante. Le verre trempé est ensuite recuit à 150 °C pendant une dizaine d'heures. Une fois le barreau de verre refroidi l'ampoule est découpée afin de retirer le barreau. Les dimensions du barreau sont typiquement de 16 mm de diamètre et de 6 cm de long (Figure 4-5).

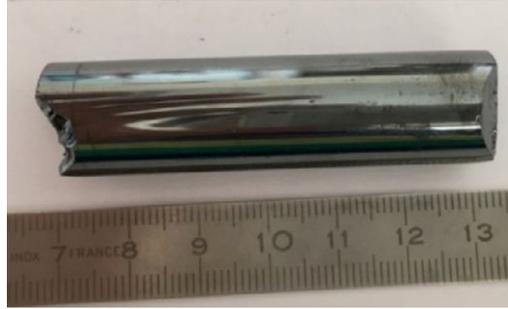


Figure 4-5 : Photographie d'un barreau de verre GST typique après l'étape de recuit

2.3.2. 2^{ème} méthode : la purification "lourde"

Les deux principales différences de cette purification avec la précédente est l'ajout d'une étape de distillation dynamique et d'éléments purificateurs comme TeCl_4 et Al en tant que capteurs d'hydrogène et d'oxygène respectivement.

– 1^{re} étape : le décapage

Dans cette méthode, le décapage des éléments s'effectue de manière séparée dans un tube droit (Figure 4-6). C'est-à-dire que le germanium est décapé de manière indépendante des deux autres éléments, tout comme le tellure et le sélénium. Ces éléments décapés sont ensuite stockés en BAG. La pesée et le mélange des éléments sont effectués en BAG dans un tube droit avec les capteurs d'oxygène et d'hydrogène (Al et TeCl_4). Un vide secondaire est réalisé puis l'ampoule est scellée en vue de la synthèse du verre.

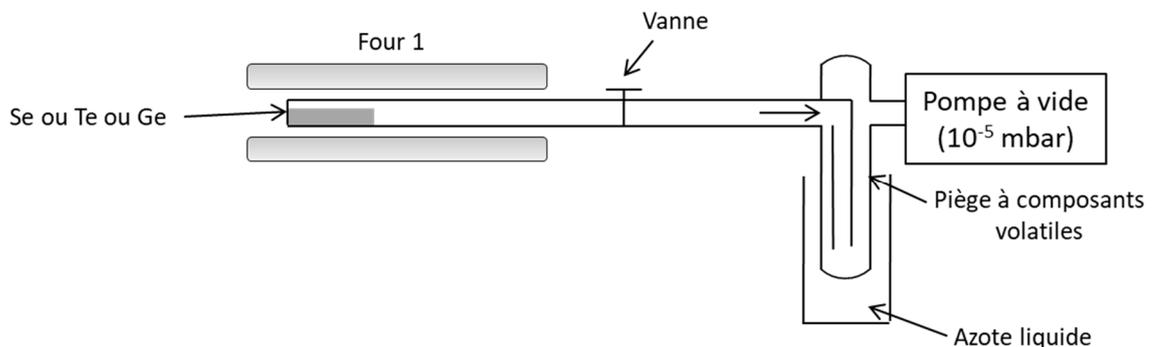


Figure 4-6 : Dispositif de décapage des éléments sous vide secondaire dans le cas de la purification "lourde".

– 2^{ème} étape : La synthèse et le recuit

L'ampoule contenant les éléments est insérée dans un four basculant et une synthèse du verre contenant Al et TeCl_4 est réalisée selon le même protocole thermique présenté dans la purification légère. Afin d'éviter la réaction inverse de TeCl_4 avec l'hydrogène et Al avec l'oxygène la trempe est réalisée à haute température (environ 700 °C) [11].

– 3^{ème} étape : La distillation dynamique

Le barreau de verre est ensuite récupéré et inséré dans un montage en silice "double batch" pour procéder à la distillation dynamique (Figure 4-7). Les formes oxydées des éléments chalcogènes mis en jeu sont plus volatiles que les chalcogènes qui sont eux-mêmes plus volatiles que les

éléments réfractaires formés grâce à l'ajout de l'aluminium (Al_2O_3). Les éléments de la 1^{re} canule, chauffés à 600 °C pendant environ 30 minutes, vont se condenser dans la 2^{ème} canule, chauffée à une température inférieure (200 °C). Finalement, les oxydes très volatiles vont migrer jusqu'au piège à azote dans lequel ils vont se condenser. La Figure 4-7 présente le schéma de la distillation dynamique.

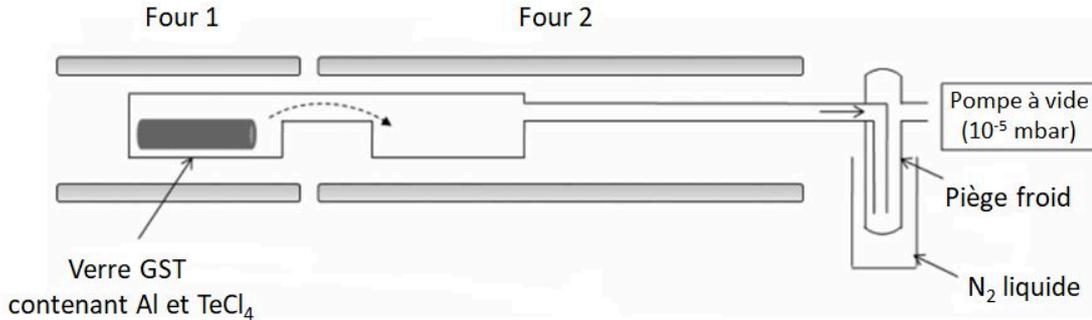


Figure 4-7 : Schéma de la distillation dynamique

Cette étape n'a été réalisée que sur la fibre à double indice dont je présenterai les résultats de génération de supercontinuum dans la suite. A la fin de la distillation dynamique, le montage est scellé pour ne garder que la partie correspondant au four 2 sur la Figure 4-7.

– 4^{ème} étape : La distillation statique

L'ampoule scellée est ensuite insérée dans un four pour effectuer la distillation statique. Cette distillation est la même que celle présentée dans le cas de la purification légère. On élimine alors les éléments réfractaires de notre barreau de verre (Al_2O_3).

– 5^{ème} étape : La synthèse et le recuit

Enfin, le verre distillé est inséré dans le four basculant pour procéder à un deuxième affinage, puis il est trempé et recuit comme dans le cas de la purification "légère".

2.4. Comparaison des absorptions

Pour les fibres obtenues à partir d'un verre n'ayant subi qu'une purification « légère », nous sommes pas en mesure de mesurer l'atténuation par la méthode du cut-back au-delà de 4 μm en raison des trop grandes absorptions liées aux impuretés présentes dans le verre et de la faible excitation du corps noir utilisé en tant que source. C'est le cas de la fibre à cœur suspendu que nous avons réalisée issue d'un verre qui n'a subi qu'une distillation statique après le décapage des éléments. Nous avons donc déduit le coefficient d'absorption α (exprimé en cm^{-1}) à partir de la courbe de transmission du verre après avoir retranché les pertes de Fresnel selon la relation :

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.1)$$

La même opération a été réalisée à partir de la courbe de transmission du verre purifié par le procédé de purification "lourde". La transmission des deux verres ainsi que leurs coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont présentés en Figure 4-8.

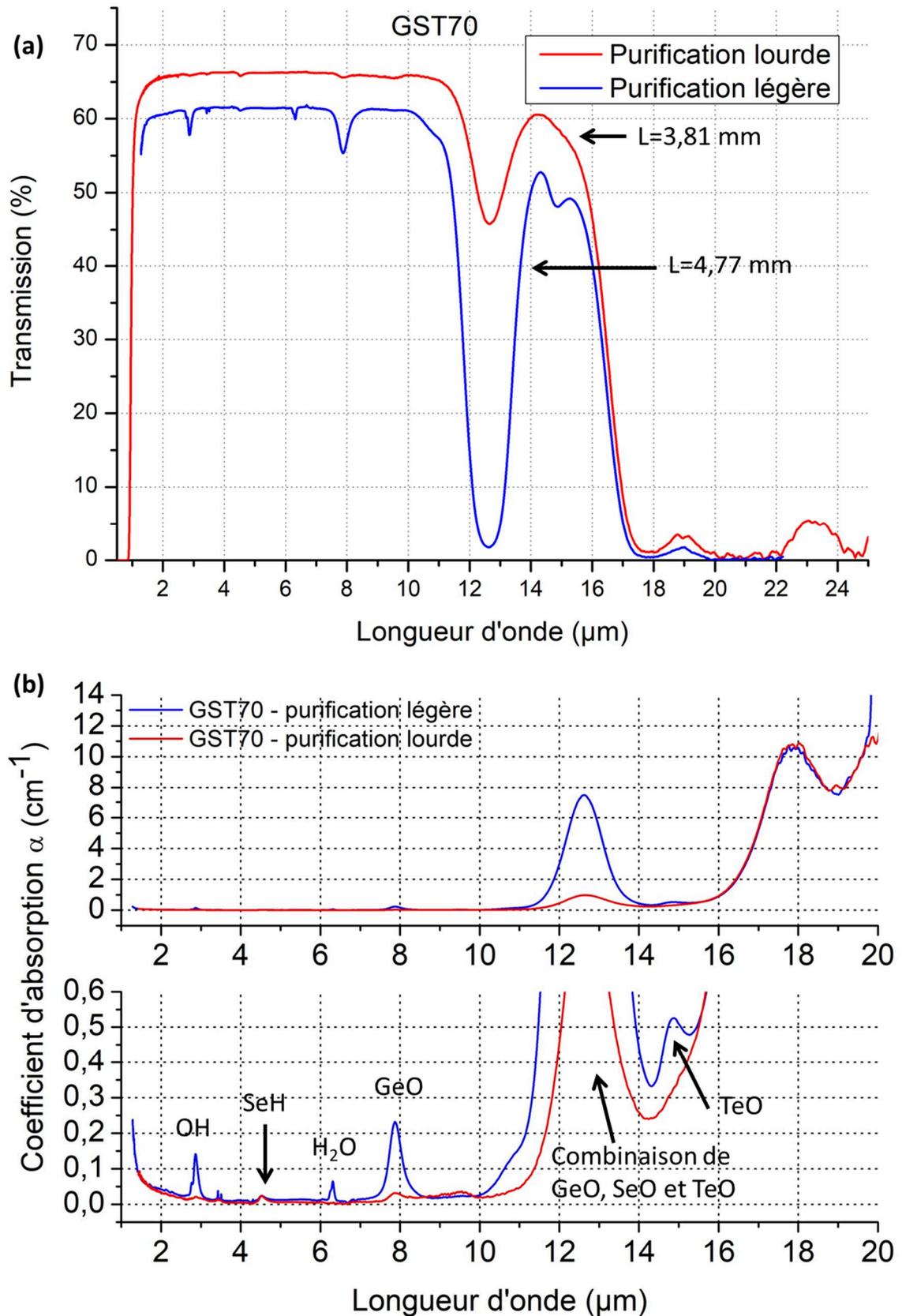


Figure 4-8 : (a) Courbes de transmission de deux verres de gaine purifiés selon les deux procédés : purification lourde ou légère. (b) Courbes représentant le coefficient d'absorption du verre GST70 entre 1 et 20 μm . La courbe du bas est un zoom sur l'axe vertical pour mieux observer les pics d'absorption, y sont indiquées les liaisons chimiques responsables de ces absorptions.

Les courbes de transmission montrent clairement l'impact de la purification. Des bandes d'absorption sont présentes dans le cas de la purification « légère » et disparaissent dans le cas de la purification « lourde ». Nous avons converti cette transmission en coefficient d'absorption afin de voir plus en détail l'impact de la purification sur les bandes d'absorption.

Le verre peu purifié possède un certain nombre d'absorptions entre 2 et 20 μm qui correspondent aux groupements hydroxyles résiduels OH ainsi que Se-H, Ge-O, Te-O et la combinaison de Ge-O, Se-O et Te-O. Ces bandes sont identifiées à partir de la littérature [8, 12, 13]. Entre 2 et 10 μm, le coefficient d'absorption est inférieur à 0,3 cm⁻¹ ($\alpha_{dB/m} = 434,3 \times \alpha_{cm^{-1}} = 1,30 \text{ dB/cm}$), ce qui est suffisamment faible pour travailler avec quelques centimètres de fibre. Le coefficient d'absorption entre 11 et 14 μm est égal à 7,5 cm⁻¹ (3255 dB/m), ce qui est plus faible qu'un verre non purifié fait récemment [8]. Le Tableau 4-2 présente les différentes absorptions observées dans ce verre comparées à la littérature. Grâce aux valeurs de coefficient d'extinction molaire de Se-H et OH, nous estimons une quantité de Se-H à 10,65 ppm (at) dans notre fibre ainsi qu'une valeur de 6,11 ppm massique de OH.

Tableau 4-2 : Intensité et position des bandes d'absorption comparées à la littérature

Espèce chimique	λ (μm)	α (cm ⁻¹)	α (dB/m)	ξ (dB/m/ppm)	Valeur (ppm)	Littérature
Se-H	4,25	0,025	10,7	1 [13, 14]	10,65 ppm(at)	[14, 15, 6]
OH	2,9	0,141	60,7	10 [16]	6,11 ppm(mass.)	[15, 6, 17]
Ge-O	7,9	0,232	100,7	-	-	[18]
Te-O	15	0,525	228,0	-	-	-
H ₂ O	6,3	0,065	28,2	-	-	[6]

3. Elaboration des fibres optiques chalcogénures

3.1. Fibre à double indice

Pour réaliser une fibre double indice, il faut d'abord réaliser un barreau de verre de gaine (GST70) que l'on perce au moyen d'une perceuse à colonne et de forets adaptés. Le trou fait entre 800 et 1000 μm de diamètre. Un barreau de verre de cœur (GST60) est réalisé. Ce barreau est étiré sous forme de capillaire d'un diamètre correspondant au diamètre du trou percé. Par expérience, un diamètre d'environ 850-880 μm est idéal pour un trou de 900 μm. Ce capillaire est inséré dans le trou du tube de gaine puis l'ensemble est placé dans le four de la tour de fibrage pour procéder à l'étirage de la préforme et obtenir ainsi une fibre double indice. La tour de fibrage utilisée a été conçue en interne à l'ICB mais son concept est parfaitement identique à la tour de fibrage présentée lors du chapitre 3. Cette tour est présentée dans la Figure 4-9.

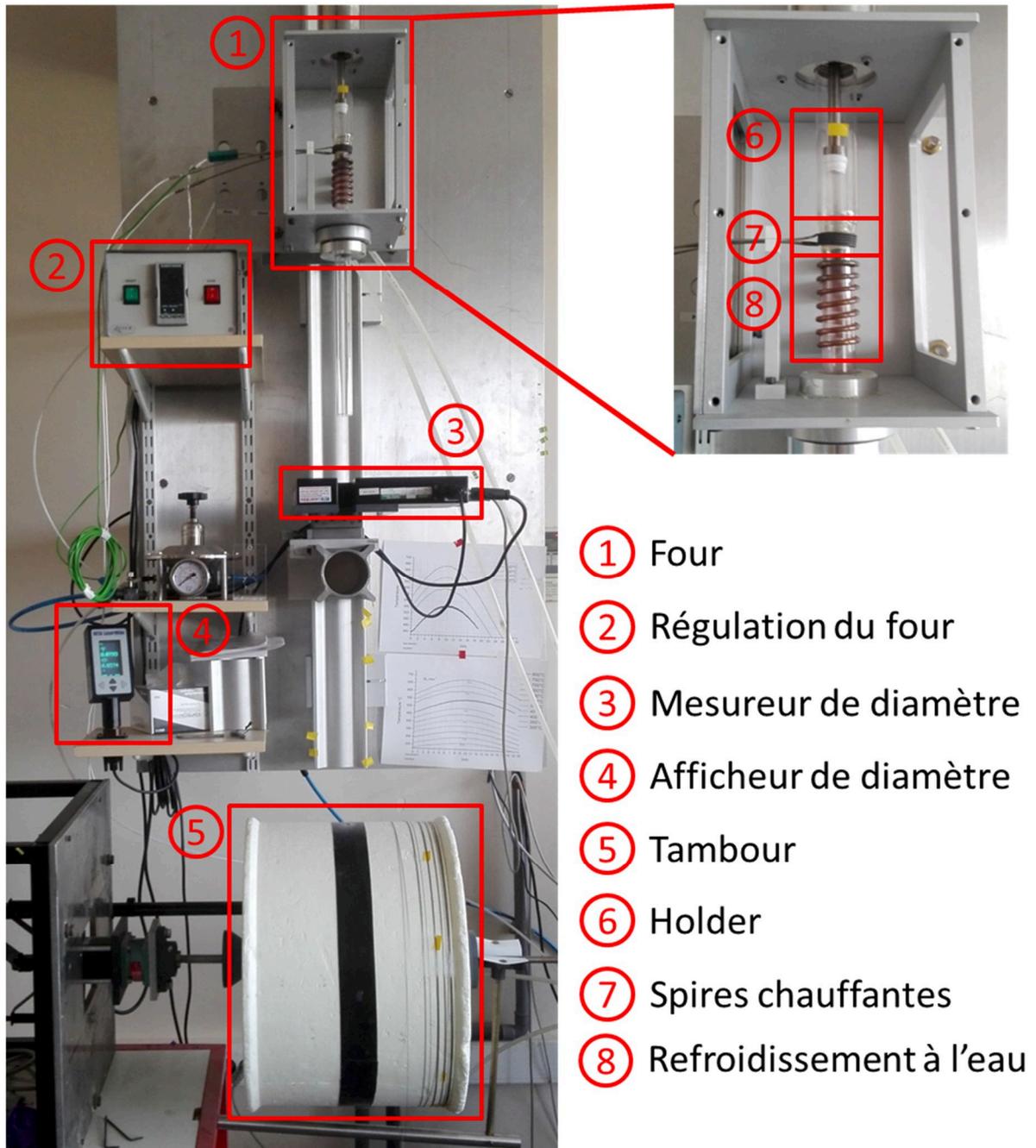


Figure 4-9 : Photographie de la tour de fibrage utilisée pour réaliser les fibres chalcogénures

La préforme est installée dans le holder (n°6 sur la Figure 4-9) situé dans le four (1). Les spires (7) chauffent à une température d'environ 380 °C mesurée sur les spires. Un circuit de cuivre (8) dans lequel circule de l'eau refroidit l'enceinte afin d'avoir une zone chaude dans le four la plus étroite possible. La mesure du profil thermique du four de fibrage indique que cette température de consigne correspond à une température d'environ 340°C au niveau de la préforme donc supérieure à la T_g qui va conduire la préforme à se déformer. La montée en température ainsi que le reste du fibrage s'effectuent sous atmosphère d'hélium (He) en raison de sa très bonne conductivité thermique. La déformation du verre entraîne la formation d'une goutte, un fil se forme alors entre la goutte et le haut de préforme, c'est la fibre. Celle-ci est ensuite accrochée au tambour (5) qui tourne à une vitesse définie, le contrôle simultané de la vitesse de descente de la préforme dans le four permet de contrôler le fibrage. La fibre passe dans un mesureur de diamètre (3) qui nous permet de contrôler le diamètre de la fibre (4). Les principaux paramètres (température, vitesse de rotation du

tambour, vitesse de descente de la préforme...) sont pilotés via une interface LabView. Sur cette tour, il n'y a pas de mesureur de tension. Il faut donc être vigilant et parfois tester « à la main » la « tension » de la fibre. La fibre obtenue mesure entre 100 et 350 μm de diamètre selon le diamètre de cœur souhaité (6 – 20 μm). En début de fibrage une fibre monoindice est réalisée. Une mesure d'atténuation permet de contrôler la qualité du verre et l'efficacité de la purification. Une photographie MEB d'une clive de la fibre résultante est présentée en Figure 4-10. Le cœur de 10 μm est peu visible en raison du faible contraste entre les deux compositions de verre.

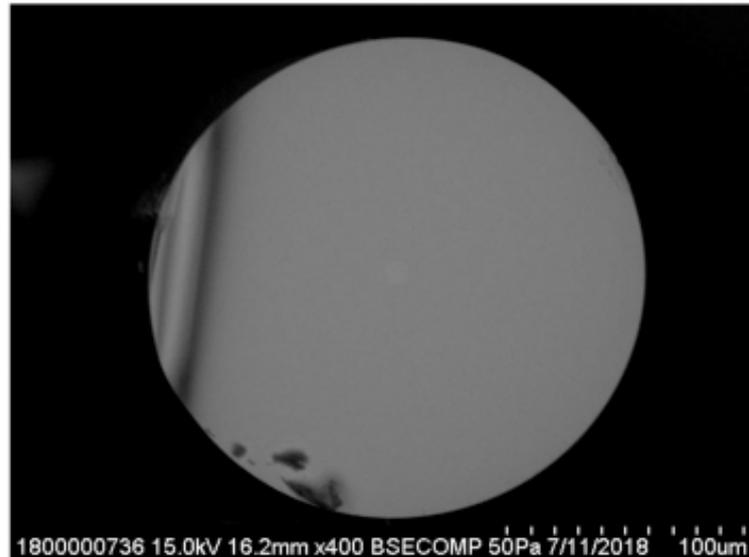


Figure 4-10 : Photographie MEB d'une fibre à saut d'indices GST60 / GST70.

3.2. Fibre à cœur suspendu

Pour réaliser une fibre à cœur suspendu, un seul barreau de composition GST70 est nécessaire. Trois trous de 30 mm de profondeur et de 1 mm de diamètre sont percés en s'aidant d'un masque de perçage placé sur la préforme lors du perçage (Figure 4-11).



Figure 4-11 : Photographie de la préforme percée selon un masque de perçage

La préforme est ensuite fixée sur le holder qui est inséré dans le four, comme pour réaliser la fibre double indice. Pour gonfler les trous, on applique sur les trous une surpression de 1 à 10 mbar de n_2 selon la température. Le contrôle de la taille de ces trous est délicat, si les trous sont trop gros (trop forte pression), alors l'épaisseur de la gaine est trop faible et la fibre casse alors même qu'on essaye de la prendre entre les doigts. A l'inverse si la pression de gaz est insuffisante, les trous ne sont pas assez gonflés pour aboutir à la géométrie dite à cœur suspendu. Ces différents cas sont présentés sur la Figure 4-12.

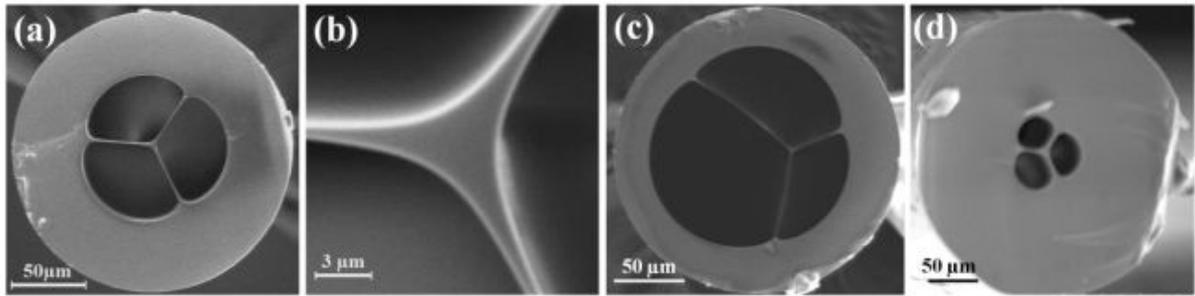


Figure 4-12 : Photographies de fibres à cœur suspendu dans le cas où les trous sont (a, b) gonflés correctement, (c) trop gonflés et (d) pas assez gonflés [19]

La détermination de la pression adéquate relève de l'expérience que l'on a avec le matériau constituant la fibre. Une section de la fibre chalcogénure obtenue est présentée en **Figure 4-13**. On peut y voir un cœur d'environ 12 μm de diamètre.

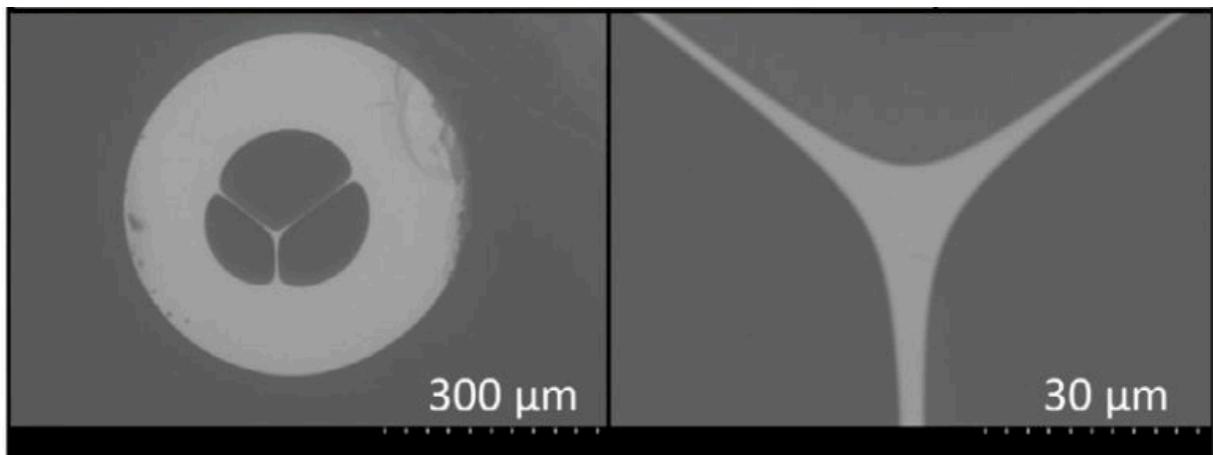


Figure 4-13 : Photographies MEB de la clive de la fibre à cœur suspendu GST70

4. Caractérisation optique

4.1. Transmission des verres

Avant fibrage, une pastille de verre est découpée dans la préforme afin de procéder à la caractérisation optique du verre. Cette pastille est polie de la même manière que les verres de tellurite puis sa transmission est mesurée sur un FTIR Spectrum One (Perkin Elmer), le même servant à la transmission des verres de tellurite. Les transmissions des verres GST60 et GST70 sont présentées en Figure 4-14.

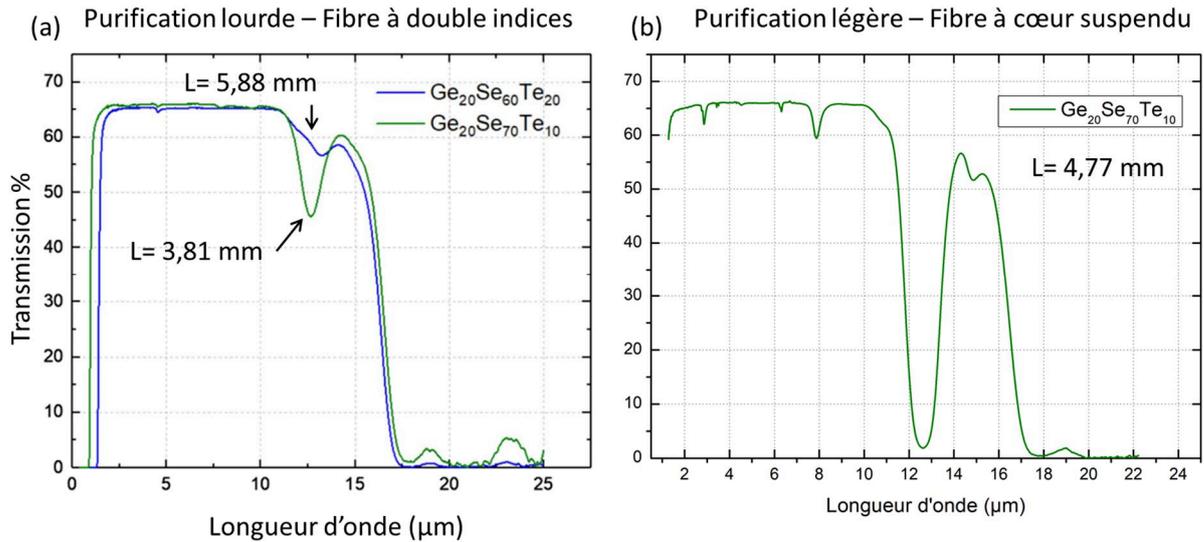


Figure 4-14 : (a) Transmission du verre GST60 (bleu) et du verre GST70 (vert) servant à la réalisation de la fibre double indice et (b) transmission du verre GST70 servant à la réalisation de la fibre à cœur suspendu

Les verres de chalcogénures sur lesquels nous avons travaillé sont riches en sélénium. Comme nous pouvions donc nous y attendre, la transmission chute aux environs de 16 μm. Nous observons une baisse de transmission entre 11,5 et 14 μm. Cette bande d'absorption est due aux absorptions combinées de GeO, SeO et TeO [8]. Nous observons aussi que le maximum de transmission du verre est de 66% entre 2,5 et 11 μm. Cela nous renseigne sur l'ordre de grandeur de l'indice du verre.

4.2. Indice et dispersion des matériaux

A partir de la transmission du verre et de la formule du coefficient de réflexion de Fresnel R, on peut avoir une idée de l'indice optique du verre grâce à l'équation [20] :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (4.2)$$

Où n_1 est dans notre cas l'indice de l'air. Ici, l'indice n_2 est de l'ordre de 2,4. Néanmoins cette méthode est peu précise car elle dépend de la qualité du polissage ou encore de la géométrie de l'échantillon mesuré. Si nous calculons l'indice du verre GST60 ou GST70 entre 5 μm et 10 μm grâce à la transmission de ces verres (Figure 4-14), nous en déduisons un indice égal à 2,44 (avec $R=17,5\%$). La méthode du couplage par prisme utilisée pour les verres de tellurite n'a pas pu être utilisée pour mesurer l'indice des verres de chalcogénures en raison de l'indice trop faible (de l'ordre des verres de chalcogénures) du prisme de couplage servant à faire la mesure (TiO_2 , indice entre 2,6 μm et 2,9 μm). De plus nous ne disposons pas au laboratoire d'une source laser émettant à suffisamment haute longueur d'onde (3,39 μm par exemple) et possédant une puissance suffisante. Nous avons donc calculé les indices grâce aux relations de Clausius-Mossoti qui tiennent compte du champ local différent du champ appliqué dans les milieux condensés [21, 22]. Lorsque l'on calcule le champ en un point qui a un environnement cubique ou isotrope on utilise le modèle de Lorentz qui conduit, dans le cas d'un matériau à deux constituants 1 et 2 à la formule de Clausius Mossoti (ou Lorentz-Lorenz) :

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{1}{3}(N_{i1}\alpha_1 + N_{i2}\alpha_2) \quad (4.3)$$

α_1 et α_2 sont les polarisabilités associées aux constituants 1 et 2 et N_{i1} et N_{i2} sont les nombres des constituants 1 et 2 par unité de volume. Il est plus aisé de réécrire cette équation sous la forme suivante :

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = (f_{i1}\alpha_1 + f_{i2}\alpha_2) \quad (4.4)$$

Où n_i est l'indice du matériau étudié, f_{i1} et f_{i2} sont les fractions molaires des composants du matériau et α_1 et α_2 sont les polarisabilités (sans dimension) des composants du matériau. Sachant que $N = (N_{i1} + N_{i2})$, on a :

$$f_{i1} = N_{i1}/N \quad \text{et} \quad f_{i2} = N_{i2}/N \quad (4.5)$$

α_i sont alors :

$$\alpha_1 = N\alpha_1/3 \quad \text{et} \quad \alpha_2 = N\alpha_2/3 \quad (4.6)$$

Si l'indice $n(\lambda)$ est connu pour deux mélanges ($i=1, 2$) avec des fractions molaires f_{i1} et f_{i2} connues on peut alors déterminer la dépendance en longueur d'onde de α_1 et α_2 et les utiliser pour recalculer l'indice $n_i(\lambda)$ pour des fractions molaires f_{i1} et f_{i2} quelconques.

Il s'avère que nos compositions peuvent être écrites comme étant un mélange des compositions GeSe_4 et GeTe_4 . GST60 correspond à 0,75 GeSe_4 – 0,25 GeTe_4 et GST70 correspond à 0,875 GeSe_4 – 0,125 GeTe_4 (mol). En utilisant les données d'indices issues de la littérature pour GeSe_4 [23] et GeTe_4 [24], nous pouvons calculer la polarisabilité de GeSe_4 et GeTe_4 (considérant $f_{i1} = 1$ et $f_{i2} = 0$ pour chacun des verres), puis utiliser ces valeurs pour déduire l'indice de nos deux verres GST60 et GST70 à partir de ces polarisabilités. Le calcul est présenté à titre d'exemple pour une longueur d'onde $\lambda=3,0 \mu\text{m}$.

L'indice de GeSe_4 à 3 μm est $n=2,419$ [23]. La polarisabilité est déduite directement de l'équation précédente puisque $f_{i1} = 1$ et $f_{i2} = 0$. On a donc $\alpha_{\text{GeSe}_4} = 0,6179$. L'indice de GeTe_4 à 3 μm est $n=3,5311$ [24]. La polarisabilité ici aussi est déduite directement de l'équation précédente puisque $f_{i1} = 0$ et $f_{i2} = 1$. On a donc $\alpha_{\text{GeTe}_4} = 0,7732$. En réarrangeant l'équation précédente, l'indice peut être écrit sous la forme :

$$n = \sqrt{\frac{2(f_{i1}\alpha_{\text{GeSe}_4} + f_{i2}\alpha_{\text{GeTe}_4}) + 2}{1 - (f_{i1}\alpha_{\text{GeSe}_4} + f_{i2}\alpha_{\text{GeTe}_4})}} \quad (4.7)$$

Ainsi, pour le verre GST60 nous déduisons à 3 μm un indice de 2,596 et de 2,504 pour GST70. Le calcul est réalisé pour un certain nombre de longueurs d'onde puis les indices sont ajustés selon l'équation de Sellmeier. La courbe de Sellmeier et l'ouverture numérique associée de la fibre sont présentées en **Figure 4-15**. Les coefficients de Sellmeier sont présentés dans le **Tableau 4-3**.

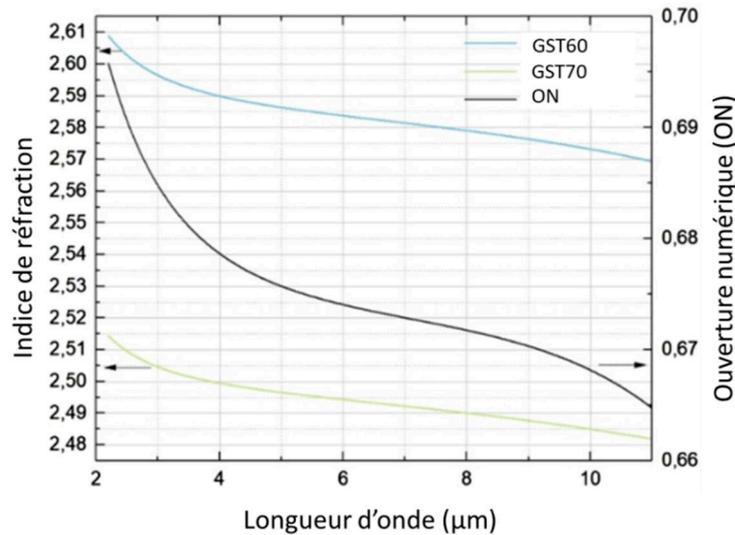


Figure 4-15 : Courbe de dispersion des verres GST60 et GST70 ainsi que la courbe de l'ouverture numérique de la fibre associée

Tableau 4-3 : Coefficients de Sellmeier pour les verres GST60 et GST70

Glass composition	A_1	A_2	λ_1	λ_2
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$	5,677	0,215	0,331	21,322
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$	5,225	0,202	0,298	21,606

Les courbes de dispersion des fibres sont calculées de la même manière que pour les fibres tellurites. Elles sont présentées dans la Figure 4-16.

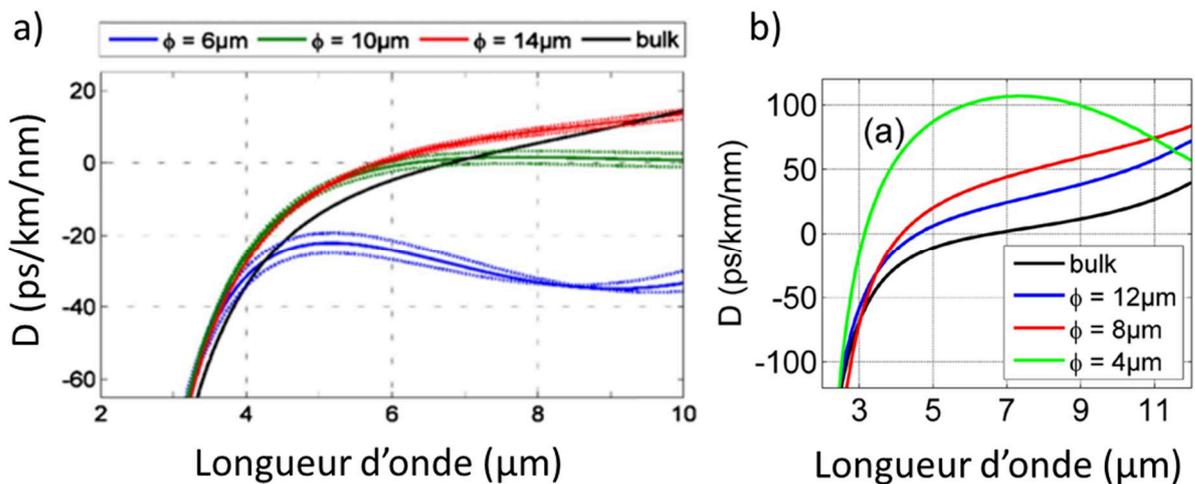


Figure 4-16 : Courbes de dispersion pour a) la fibre double indice et b) la fibre à cœur suspendu

Le verre de cœur GST60 possède un zéro de dispersion matériau situé aux environs de 7 μm . En fonction de la géométrie du guide d'onde, en particulier du diamètre du cœur, il apparaît que les fibres double indice peuvent présenter les 3 profils de dispersion possibles (Figure 4-16 (a)) : all-normal pour un cœur de 6 μm , anormal avec un ZDW vers 6 μm pour un cœur de 14 μm et anormal avec deux ZDW vers 6 μm et 10 μm pour un cœur de 10 μm . Cependant, cela nécessite de pomper la fibre suffisamment loin dans l'IR (au-delà de 6 μm). Avec la fibre double indice, nous pouvons donc décaler le ZDW vers les basses longueurs d'onde aux environs de 5,8 μm dans le cas d'une fibre possédant un cœur de 14 μm .

La fibre à cœur suspendu ne possède que 2 profils de dispersion distincts : anormal avec un ZDW et anormal avec deux ZDWs. Cependant, le ZDW peut être décalé très bas en longueur d'onde : jusqu'à 3,1 μm pour un cœur de 4 μm . Ce diamètre correspond aussi au diamètre pour lequel le profil de dispersion est anormal avec deux ZDWs. Plus la longueur d'onde du premier ZDW est basse, plus il sera aisé de pomper les fibres avec des sources commerciales. De plus, les meilleurs SCs obtenus sont ceux pour lesquels les fibres sont pompées en régime anormal proche du ZDW. De plus la présence d'un second ZDW permet de générer des ondes dispersives du côté grande longueur d'onde, conséquence du régime normal de dispersion au-delà du second ZDW. La fibre à cœur suspendu devient alors très intéressante puisqu'une nouvelle source commerciale puissante (200kW crête) [25] permettant de délivrer des impulsions femtoseconde à 3,4 μm [26] vient de voir le jour.

4.3. Atténuation des fibres

L'atténuation de la fibre double indice avec purification "lourde" a pu être mesurée par la méthode du Cut-Back avec le FTIR NICOLET 6700 pour la gamme spectrale 1-4,5 μm (lampe à filament de tungstène) et le FTIR Perkin Elmer Spectrum One (corps noir Globar) pour les plus grandes longueurs d'onde (2 à 12 μm). Les résultats obtenus sur chacun des spectromètres sont tout à fait cohérents, les courbes d'atténuation sont présentées (Figure 4-17 (a)). Pour le verre purifié légèrement, la méthode du Cut-Back n'a pas pu être réalisée, nous avons donc déduit l'atténuation de la fibre en dB/m du coefficient d'absorption calculé à partir des résultats mesurés sur bulk. La courbe d'atténuation estimée est présentée en Figure 4-17 (b).

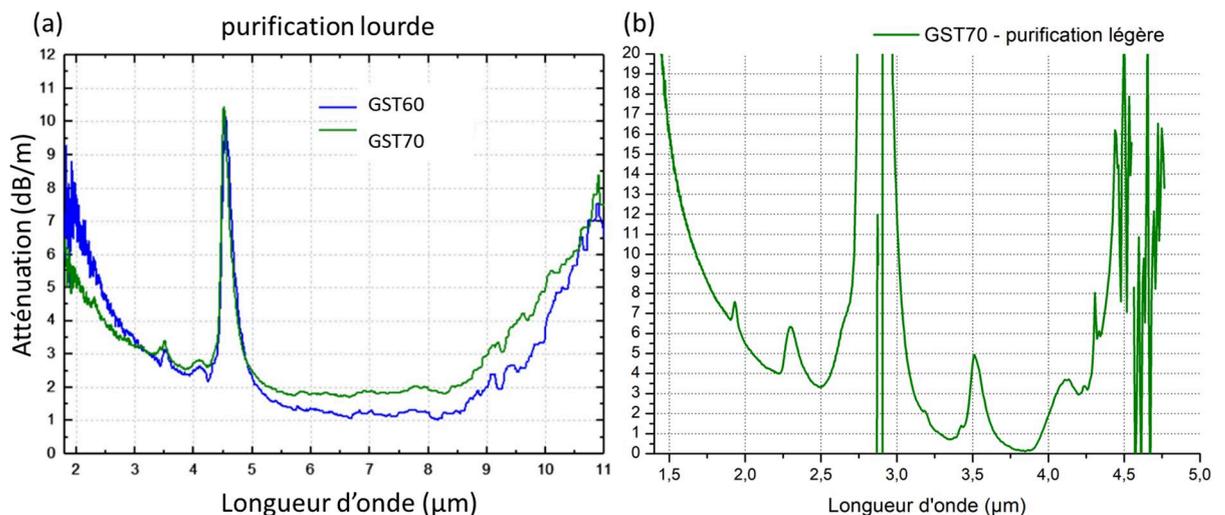


Figure 4-17 : (a) Courbes d'atténuation d'une fibre monoindice GST60 (bleu) et d'une fibre monoindice GST 70 (vert) réalisés avec une purification lourde et (b) courbe d'atténuation calculée à partir de la courbe de transmission du verre GST70 ayant subi une purification légère

Nous avons mesuré une atténuation de 2 à 11 μm avec un minimum d'atténuation de 1 dB/m à 7 μm . Nous observons que la purification du verre permet de réduire fortement les absorptions initialement présentes sur la Figure 4-14. On y observe l'absorption liée à l'eau entre 2,6 et 3 μm (supérieure à 20 dB/m) ainsi que l'absorption liée à SeH à 4,5 μm (environ 20 dB/m). Notons que Troles et al. [6] parvient, dans le cas du verre GeSe_4 , à réduire à moins de 5dB/m l'amplitude de l'absorption Se-H située à 4,5 μm grâce à une seconde distillation dynamique du sélénium. Si nous considérons le coefficient d'atténuation de SeH $\xi_{\text{SeH}}=1$ dB/m/ppm (at) [13, 14], alors nous estimons les impuretés de SeH résiduelles au sein des verres GST synthétisés avec purification "lourde" de l'ordre 8 ppm (at), ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus précédemment avec des verres de sélénure [14, 15, 6].

5. Expériences de génération de supercontinuum

Cette section a pour objet de présenter les premiers résultats de supercontinuum générés dans une fibre double indice GST60/GST70. L'expérience a été réalisée en collaboration avec l'équipe Processus Femtoseconde et Lasers Intense (PFL) de l'ICB à Dijon qui possède une source laser intense permettant le pompage de nos fibres optiques. Compte tenu des contraintes d'utilisation du laser, deux campagnes d'expériences ont été réalisées. La première campagne a permis de générer les 1ers SCs dans des fibres double indice et des fibres à cœur suspendu. La deuxième campagne de mesure a permis d'approfondir les résultats sur la fibre à cœur suspendu et d'optimiser le SC enregistré.

5.1. Montage expérimental

Les résultats décrits dans cette section font l'objet de deux publications [27, 28]. Les fibres, monoindice, à saut d'indice et à cœur suspendu réalisées ont été testées pour la génération de supercontinuum avec un OPA (Amplificateur Paramétrique Optique). En raison des largeurs de supercontinuum et des longueurs d'onde de pompage nécessaires, l'expérience nécessite des moyens plus complexes que dans le cas des SCs générés dans les fibres tellurites. Un NOPA (Non-collinear Optical Parametric Amplifier) suivi d'un module DFG (Difference Frequency Generation) délivre des impulsions femtoseconde de 3,5 à 11 μm . Le NOPA est pompé par un CPA (Chirped Pulse Amplifier) constitué d'un système Ti :saphire délivrant des impulsions centrées à 790 nm possédant une énergie de 3.2mJ, une durée d'impulsion de 100 fs et un taux de répétition de 1 kHz. Le module DFG en sortie du NOPA délivre des impulsions d'environ 65 fs, de 15 μJ (≈ 230 MW) cadencées à 1 kHz. Le faisceau laser est injecté dans un objectif en ZnSe de focale $f=6$ mm qui permet de focaliser le faisceau sur la fibre (longueur de 4 cm). Le signal en sortie de fibre est ensuite collecté par un second objectif en ZnSe de focale $f=12$ mm puis refocalisé grâce à un miroir parabolique en or ($f=88,9$ mm) sur la fente d'entrée du monochromateur Cornerstone 130 1/8 m (Newport) motorisé (Figure 4-18). Ce monochromateur est équipé de deux réseaux de diffraction (CS130 74029 et 74031) Le réseau 74029 possède 300 l/mm et est utilisé entre 1,1 et 2,5 μm . Sa longueur d'onde d'efficacité optimale est située à 1,7 μm (voir Figure 4-19 (b)). Le deuxième réseau (74031) qui possède 150 l/mm, est utilisé entre 3,5 et 13 μm et son pic d'efficacité est situé à 5,5 μm (voir Figure 4-19 (c)). En sortie de monochromateur, le signal est de nouveau focalisé grâce à un deuxième miroir parabolique en or ($f=50,8$ mm) sur le détecteur MCT (Hamamatsu P3412-02) refroidi à l'azote liquide dont la gamme de détection s'étend de 1 à 13 μm (Figure 4-19 (a)). Le signal du détecteur est extrait grâce à un "Boxcar" (Averager SRS SR250) affiché en temps réel sur un oscilloscope. Une interface LabView nous permet d'effectuer un balayage sur la gamme de longueurs d'ondes disponibles avec les réseaux du monochromateur et d'enregistrer ces scans. Pour éliminer les ordres supérieurs de diffraction des réseaux, nous insérons des filtres passe-haut en longueur d'onde de manière à ne jamais avoir le double d'une longueur d'onde dans un seul scan. Par exemple, nous faisons un premier scan de 1,5 à 2,99 μm , puis un deuxième de 2 à 3,99 μm afin d'avoir un recouvrement entre 2 et 2,99 μm , etc. Nous insérons donc les filtres LP 1500, 2000, 3000, 5000 et 8000 nm qui laisse passer le signal au-dessus de 1500, 2000, 3000, 5000 et 8000 nm respectivement. Ensuite, le spectre total du supercontinuum est reconstitué en assemblant les différents scans sur un même spectre. Le schéma du dispositif est présenté en Figure 4-18.

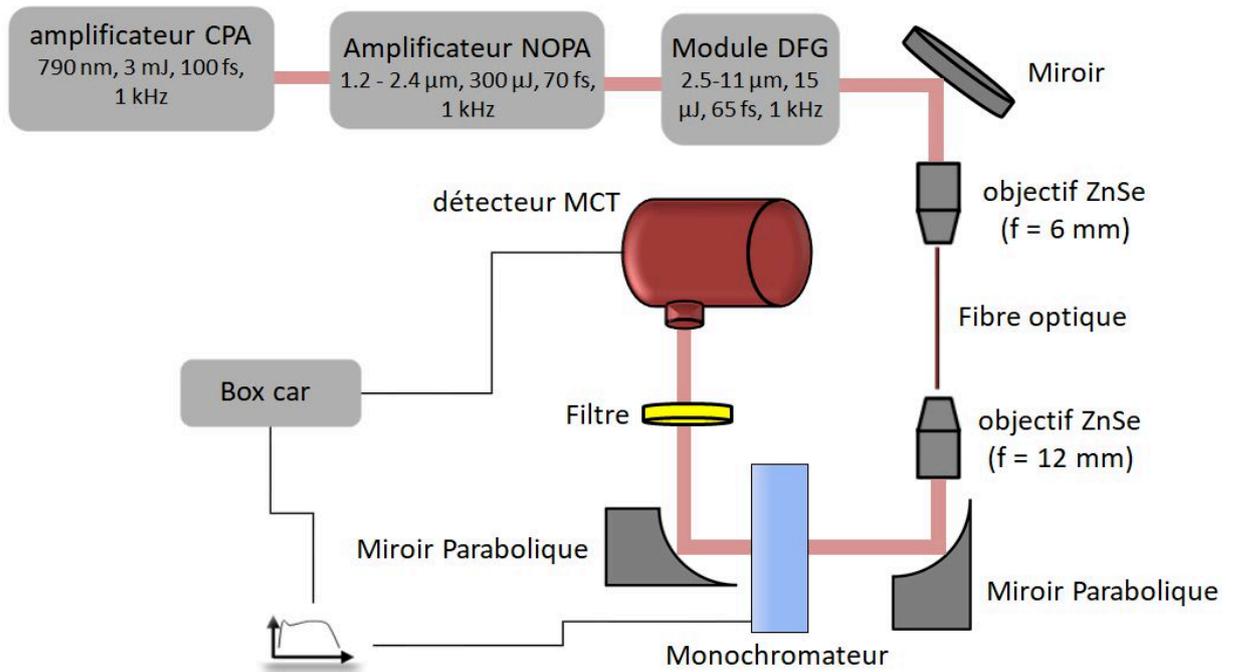


Figure 4-18 : Schéma de l'expérience de génération de supercontinuum dans les fibres chalcogénures

5.2. Résultats

5.2.1. Calibration de l'expérience

Avant de procéder à l'acquisition des spectres de supercontinuum, nous avons calibré l'efficacité de notre système de détection. En effet, le détecteur MCT possède une plage de longueurs d'ondes dans laquelle il est plus ou moins sensible, mais son efficacité n'est pas la même à chaque longueur d'onde, tout comme pour les réseaux utilisés dans le monochromateur. La Figure 4-19 présente les performances de sensibilités spectrales des différents éléments composant notre système de détection, délivrées par les constructeurs.

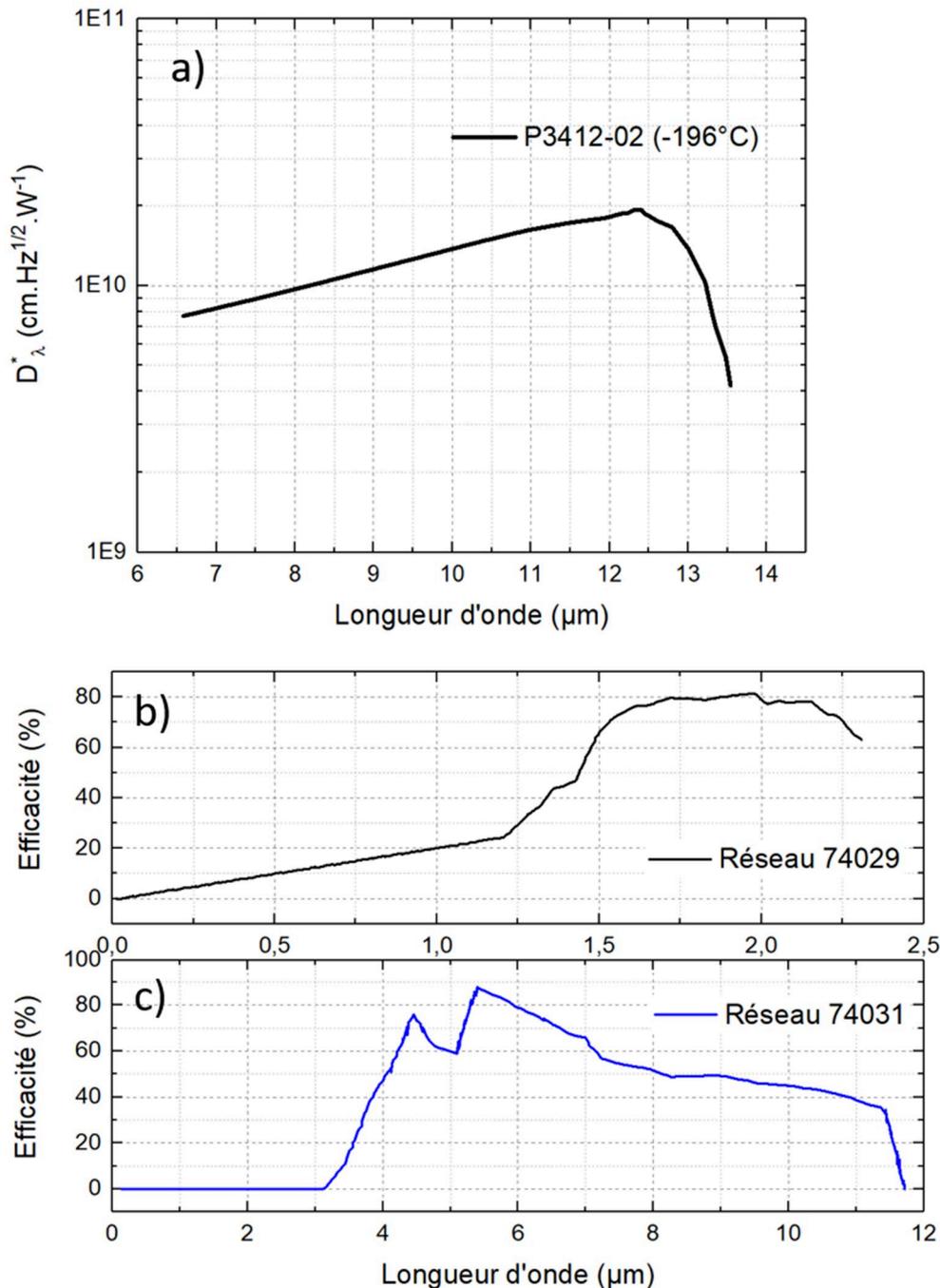


Figure 4-19 : a) Courbe de détection du détecteur MCT b) efficacité spectrale du réseau courtes longueurs d'onde et c) efficacité spectrale du réseau grandes longueurs d'ondes.

Les courbes de la Figure 4-19 montrent que l'efficacité du système de détection varie d'une longueur d'onde à l'autre. En 1^{er} lieu, le détecteur MCT (Figure 4-19 (a)) voit sa sensibilité chuter à partir de 12 μm . De plus, l'efficacité du réseau utilisé dans le cas des courtes longueurs d'onde (Figure 4-19 (b)) chute à partir de 1,5 μm , ce qui peut nous empêcher de détecter un faible signal en-dessous de cette longueur d'onde. Enfin, le réseau dédié aux grandes longueurs d'onde (Figure 4-19 (c)) chute brutalement à partir de 11 μm . La forme de la courbe s'arrêtant abruptement semble étrange et laisse supposer que l'efficacité du réseau ne s'arrête pas aussi brutalement. C'est aussi ce que nous voulons vérifier avec la calibration du système de détection. Il est important de signaler que nous ne connaissons pas non plus exactement quelle est la meilleure longueur d'onde pour effectuer le changement de réseau lors des scans puisque les deux courbes d'efficacité des réseaux ne se croisent

pas (Figure 4-19 (b) et (c)). En effet, il n'y a pas de données constructeur de l'efficacité du réseau courte longueur d'onde au-delà de 2.3 μm et l'efficacité du réseau grande longueur d'onde chute en dessous de 3 μm. Pour connaître l'efficacité globale de notre système de détection, nous avons utilisé une lampe commercialisée par Arcoptix (ArcLight IR) possédant un spectre s'étalant de 1 à 25 μm grâce à un Global de carbure de silicium dont la forme du spectre lumineux correspond à celle d'un corps noir porté à la température de 1400 K. La luminance spectrale d'un corps noir exprimée en $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot nm^{-1}$ est donnée par la relation :

$$L_{\lambda} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{\left[e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right]} \quad (4.8)$$

Cette lampe a été placée à l'entrée du monochromateur (cf. schéma Figure 4-18) en amont du miroir parabolique puis son spectre a été mesuré par le détecteur MCT. La Figure 4-20 présente les spectres enregistrés pour chaque filtre utilisé. Les couleurs bleue et rouge sont utilisées pour discerner les acquisitions entre deux filtres passe haut. La courbe du corps noir calculée pour 1400 K (Violet) y est superposée.

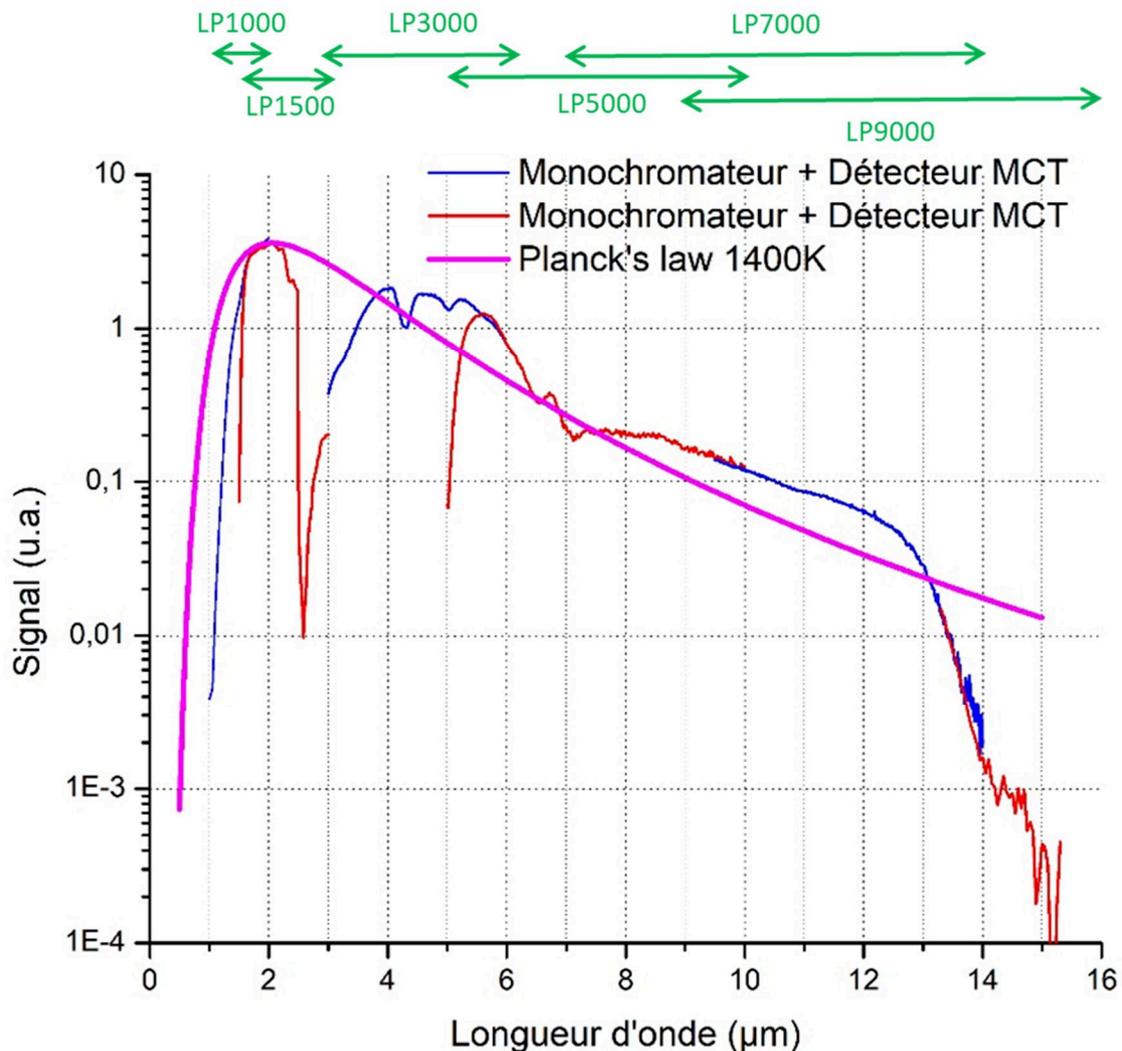


Figure 4-20 : Courbe de Planck à 1400 K (en Violet) et spectres enregistrés par le système de détection de la lampe Arcoptix (en bleu et rouge). Les gammes spectrales d'utilisation des filtres sont indiqués en vert.

La tendance générale du spectre enregistré suit la loi de Planck en violet mais on observe des variations d'efficacité très prononcées du système de détection pour certaines longueurs d'onde. Tout d'abord, en dessous de 1,5 μm , la courbe enregistrée est très inférieure à la courbe donnée par la loi de Planck, ce qui est cohérent avec les courbes des constructeurs. Ensuite un trou apparaît entre 2,5 et 3,5 μm . Il s'agit ici de la gamme de longueur d'onde pour laquelle nous n'avons pas les courbes d'efficacité des deux réseaux (Figure 4-19 (b) et (c)). Cette mesure permet de déterminer la longueur d'onde de changement de réseau optimale, soit 2,5 μm . Enfin, on observe que l'efficacité de notre système de détection chute à partir de 13 μm , ce qui est plus loin dans l'IR que ce que laissait supposer la courbe du réseau 74031 utilisé dans cette gamme (Figure 4-19 (c)).

Les différentes acquisitions réalisées ont été rassemblées et mises bout à bout, puis un facteur correctif entre le spectre enregistré et la loi de Planck calculée a été déterminé pour chaque longueur d'onde. Ce facteur correctif sera appliqué aux acquisitions des SCs générés dans les fibres. Nous obtenons alors des spectres corrigés de l'efficacité du système de détection dans sa gamme spectrale de sensibilité. Cette correction permet en outre d'améliorer l'accord entre les SCs expérimentaux et ceux obtenus par la modélisation.

5.2.2. Fibre mono et double indice

Les spectres des impulsions utilisées pour pomper les fibres GST ont été enregistrées et sont présentées en **Figure 4-21** selon leur longueur d'onde.

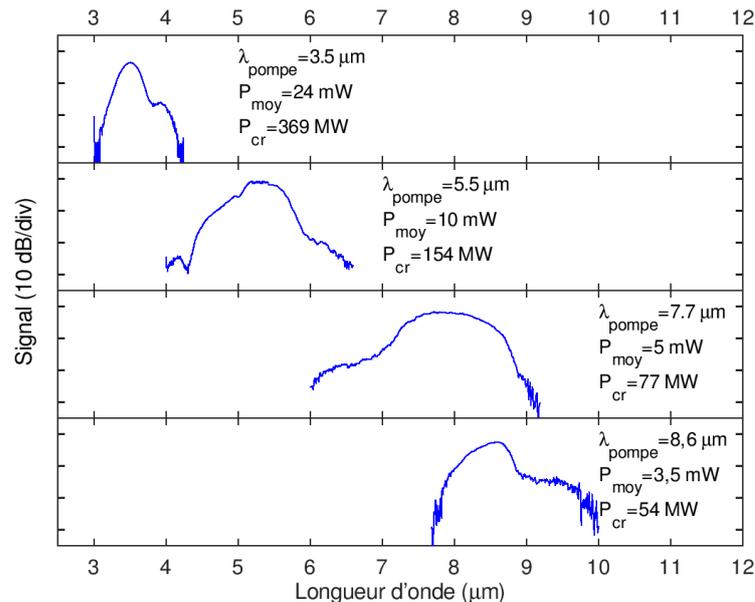


Figure 4-21 : Spectres des pompes utilisées pour générer les SCs dans les fibres chalcogénures

En raison de la faible durée d'impulsion (65 fs) les pompes ont une grande largeur spectrale (plusieurs microns de large). Les puissances moyennes P_{moy} renseignées sont mesurées avant passage dans la fibre en raison de l'impossibilité de mesurer la puissance en sortie de fibre. En effet un taux de répétition de 1 kHz rend la puissance moyenne trop faible pour qu'on puisse la mesurer en sortie de fibre : environ 10^{-6} W selon les simulations numériques présentées plus bas pour une limite de détection à 100 μW avec la tête de puissance-mètre (S302C) disponible à ces longueurs d'onde. La puissance crête P_{cr} est calculée à partir de la puissance moyenne mesurée. De plus, nous n'étions pas en mesure pour des raisons techniques d'égaliser les puissances à chaque longueur d'onde (pas de densité à notre disposition au-delà de 3,5 μm), ce qui complique la comparaison directe entre les différents SCs générés.

Nous avons dans un premier temps généré des SCs sur une fibre monoindice de GST60 de diamètre 210 μm . Les SCs enregistrés pour chaque longueur d'onde de pompe sont présentés en **Figure 4-22**.

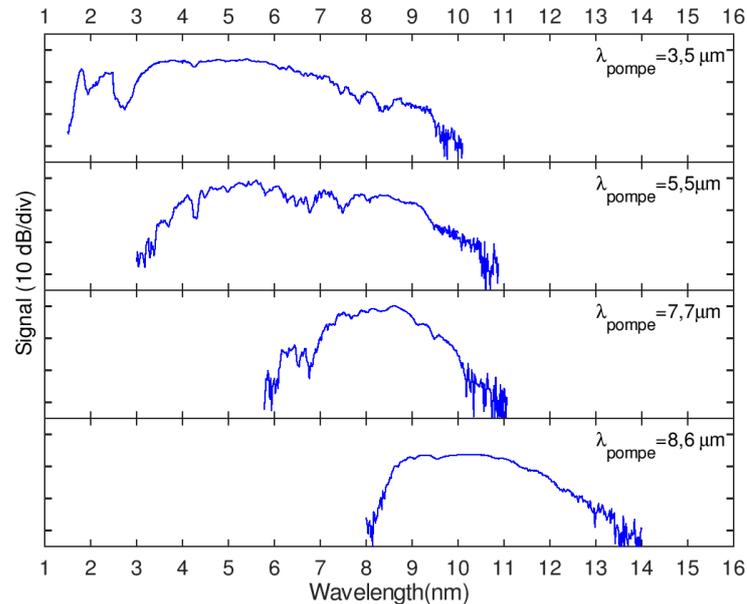


Figure 4-22 : SCs expérimentaux obtenus pour différentes longueurs d'onde de pompe dans une fibre monoindice GST60 de 4 cm de long et de 210 μm de diamètre.

La première chose que nous constatons est que plus on se décale vers les hautes longueurs d'onde, moins le supercontinuum est large. Dans le même temps, plus on augmente la longueur d'onde, plus la puissance de pompe diminue. La puissance de pompe ayant un impact tout aussi important que la longueur d'onde de pompe [29], nous ne pouvons pas déterminer quel effet est limitant dans la génération de SC. Néanmoins, un SC s'élargissant de 8 à 14 μm est obtenu en pompant à 8,6 μm avec une puissance de 3,5 mW en entrée de fibre. Un SC entre 6 et 11 μm est obtenu en pompant à 7,7 μm , puis les SCs générés s'agrandissent (3 - 11 μm et 1,5 - 10 μm) lorsqu'on augmente la puissance de pompe en décalant la longueur d'onde de pompe vers les basses longueurs d'onde (5,5 et 3,5 μm).

Nous avons par la suite réalisé une étude de l'influence de la longueur d'onde pour une fibre double indice de diamètre de cœur 10 μm . Les SCs enregistrés sont présentés en Figure 4-23.

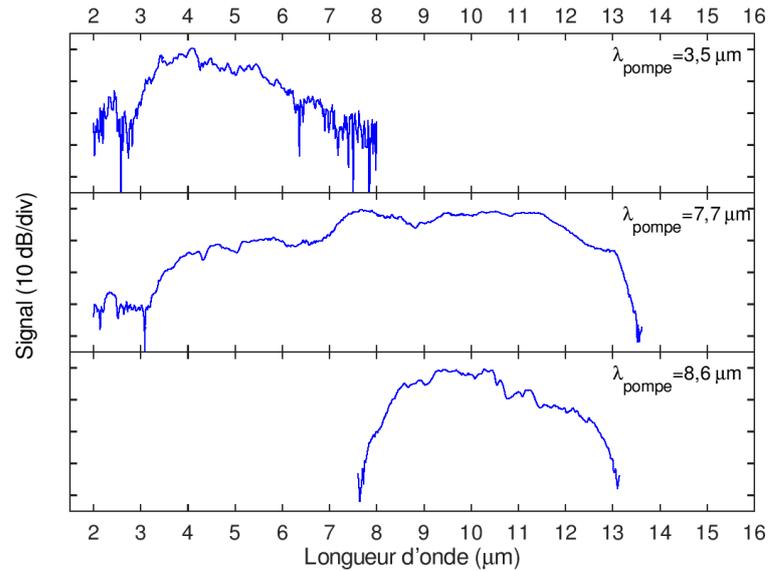


Figure 4-23 : SCs expérimentaux générés dans 4 cm d'une fibre double indice GST60/GST70 possédant un cœur de 10 μm .

Le SC obtenu en pompant la fibre double indice à 8,6 μm est similaire au SC issu de la fibre monoindice. On observe même une diminution de la largeur du SC dans la fibre double indice lorsque celle-ci est pompée à 3,5 μm alors que la fibre double indice tend à accentuer le confinement de la lumière et donc à exacerber les effets non linéaires. La non-reproductibilité des scans faits à 3,5 μm indique que le faisceau à 3,5 μm de 24 mW dégrade le cœur de la fibre optique et empêche l'élargissement spectral. La Figure 4-24 montre deux photographies de clive : en Figure 4-24 (a) une clive dégradée par les impulsions du laser et en Figure 4-24 (b) une clive de fibre optique propre.

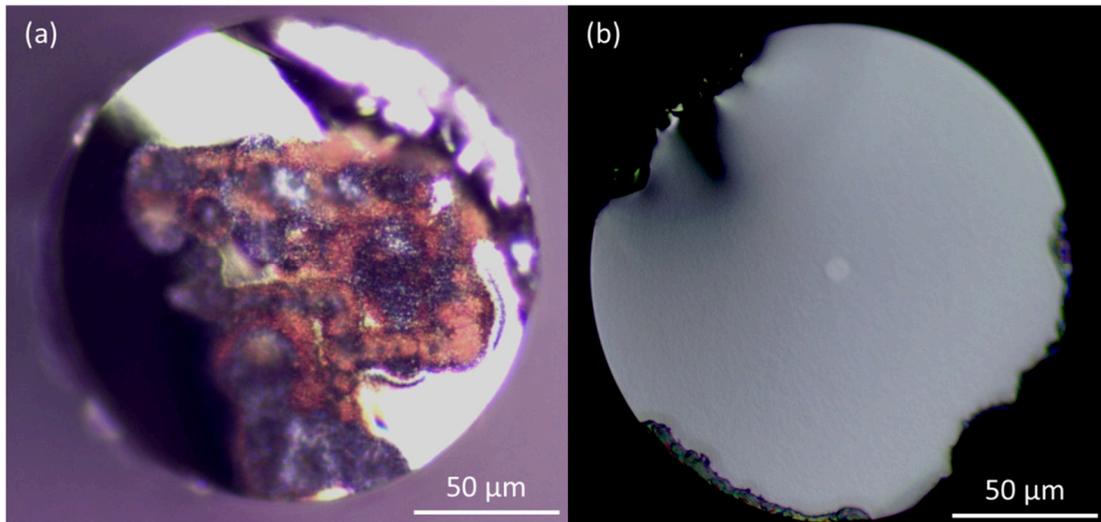


Figure 4-24 : (a) Photographie d'une clive de fibre optique ayant été dégradée par les impulsions laser et (b) photographie d'une clive de fibre optique propre.

Enfin le SC obtenu à 7,7 μm est particulièrement intéressant puisqu'il s'étend de 2 à 13,5 μm . Mis en relation avec les courbes de dispersion (Figure 4-16 (a) et Figure 4-25 (b)), on est dans le cas de figure le plus favorable pour pomper ces fibres, avec un régime de dispersion anormal possédant 2 ZDWs vers 6 et 10 μm . Une étude sur le diamètre du cœur a été ensuite réalisée en pompant la fibre à 7,7 μm pour étudier l'impact du profil de dispersion chromatique de la fibre (Figure 4-25).

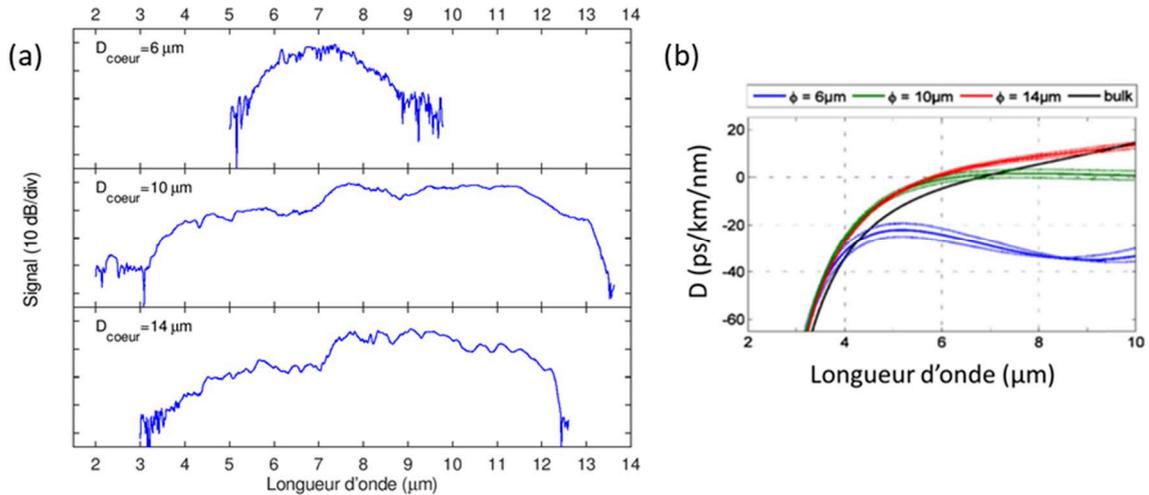


Figure 4-25 : (a) SCs expérimentaux générés dans une fibre double indice GST60/GST70 pompée à 7,7 μm pour différents diamètres de cœur. (b) Courbes de dispersion d'une fibre double indice en fonction du diamètre de cœur

La fibre de 6 μm de cœur pompée à 7,7 μm conduit à un faible élargissement (de 5 à 10 μm), ce qui est cohérent avec le régime de dispersion all-normal (Figure 4-25 (b)). La fibre de 14 μm de cœur génère un SC de 3 à 12,5 μm , ce qui est tout à fait intéressant et compétitif comparé aux SCs reportés dans la littérature (voir Tableau 2-9). Finalement, le meilleur SC est effectivement celui généré dans un diamètre de cœur de 10 μm possédant 2 ZDW. Il est intéressant de constater que le SC s'arrête à la même longueur d'onde que la fin de l'efficacité de notre système de détection ce qui laisse supposer que le SC s'étend probablement au-delà de 13,5 μm .

Comme les résultats dans les fibres double indice le montrent, les compositions GST développées au laboratoire sont très prometteuses en vue d'applications pour la génération de SC.

5.2.3. Fibre à cœur suspendu

Ayant réussi à percer une préforme de verre de gaine (GST70) de 3 trous, celle-ci a été fibrée et a pu être testée dans le temps encore disponible sur le laser. Les 1^{ers} résultats de génération de SC dans la fibre à cœur suspendu de diamètre de cœur 12 μm sont rapportés en Figure 4-26.

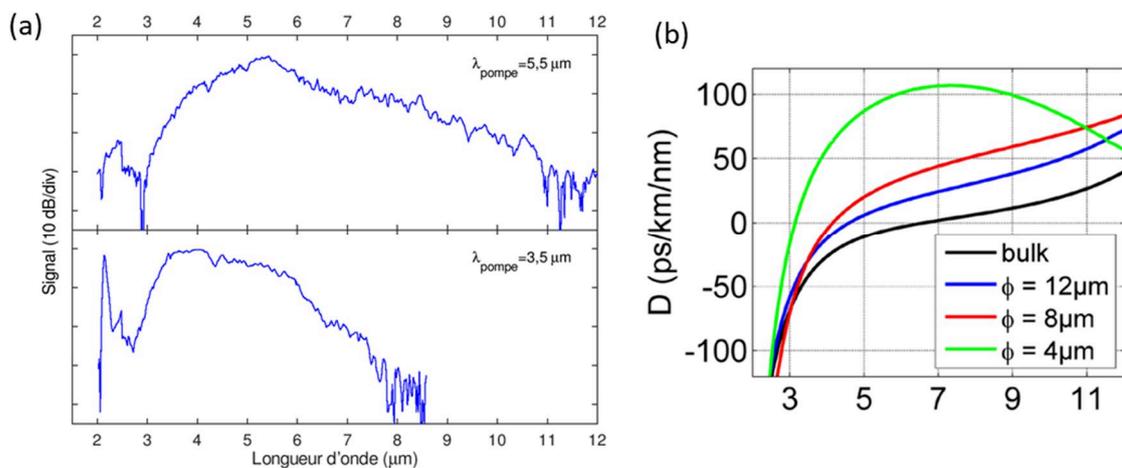


Figure 4-26 : (a) SCs expérimentaux générés dans une fibre à cœur suspendu GST60 de 4 cm de longueur et de 12,7 μm de diamètre de cœur. (b) Courbes de dispersion en fonction du diamètre de cœur.

La dispersion calculée de la fibre à cœur suspendu (Figure 4-26 (b)) montre un profil à 1 ZDW pour un diamètre de cœur de 12 μm . Le SC est donc généré en régime de dispersion anormal pour un pompage à 5,5 μm avec un ZDW situé à 4,6 μm , qui permet comme on l'a vu plus haut d'obtenir un SC plus large qu'en régime all normal sans pour autant atteindre l'élargissement maximal attendu pour un profil à deux ZDW, cas d'un diamètre de cœur de 4 μm . Pour un pompage à 3,5 μm , le SC s'étend de 2 à 8 μm et est totalement similaire au SC obtenu dans la fibre double indice. N'étant pas en mesure de travailler à puissance constante pour les différentes longueurs d'ondes de pompe, il est difficile de dire si l'aspect limitant de ce SC provient de la dégradation du matériau à l'injection ou de la longueur d'onde de pompe qui est trop basse pour pomper efficacement la fibre. Néanmoins, le SC généré en pompant la fibre à 5,5 μm qui s'étend de 2 à 11,5 μm se rapproche du SC généré dans la fibre double indice de 14 μm de cœur possédant un seul ZDW. Une étude plus complète sur le diamètre de cœur et la longueur d'onde de pompe a été réalisée lors d'une seconde campagne de manipulation sur le laser de l'équipe PFL. Cette étude est détaillée dans la section suivante.

5.3. Amélioration du supercontinuum dans les fibres à cœur suspendu

Pour donner suite aux précédents résultats ayant conduit à une publication [27], une étude plus poussée a été réalisée sur la fibre à cœur suspendu avec notamment une étude numérique sur les SCs générés dans cette fibre. Cette étude fait l'objet d'une publication scientifique [28]. Le dispositif expérimental est identique à l'expérience précédente. Les résultats des SCs générés sont présentés en Figure 4-27.

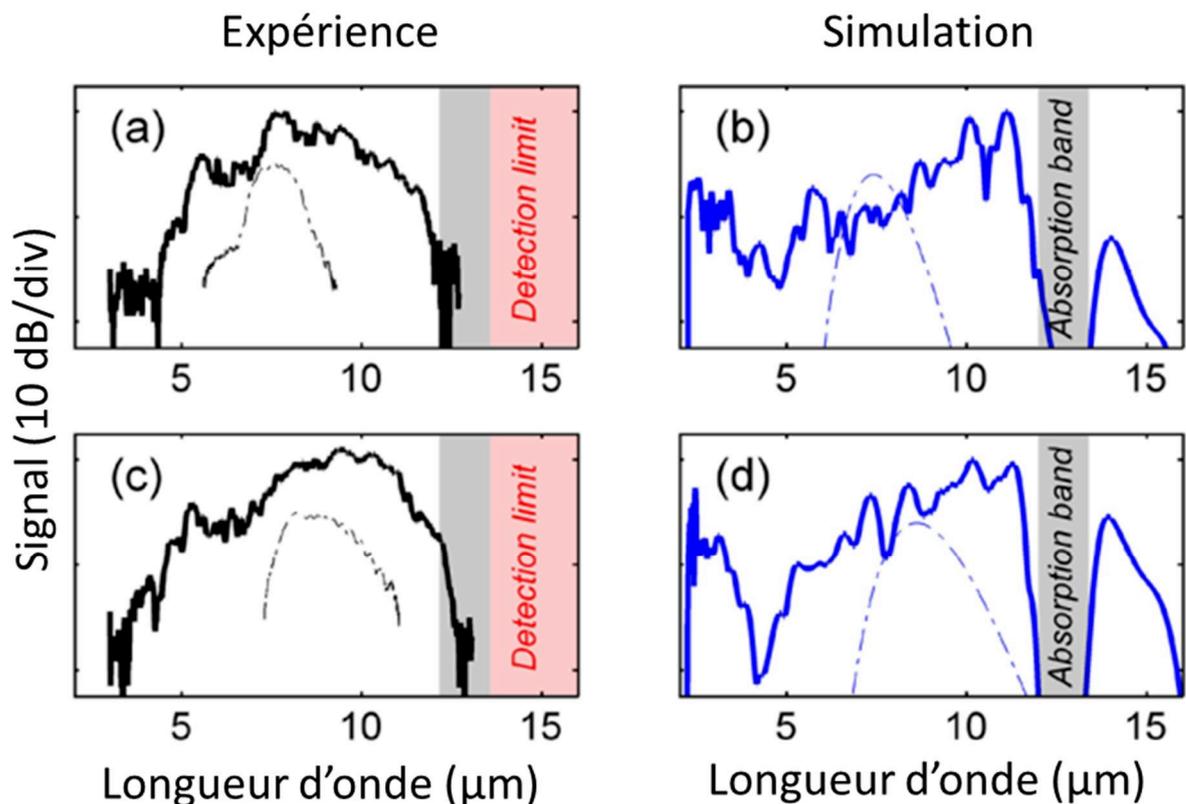


Figure 4-27 : SCs expérimentaux (à gauche) et calculés numériquement (à droite) dans une fibre à cœur suspendu de 4 cm de long et de 12 μm de diamètre de cœur. La fibre est pompée à a, b) 7,7 μm et c, d) 8,6 μm . La zone grise correspond à la zone d'absorption liée à la combinaison de Ge-O, Te-O et Se-O (voir Figure 4-17) et la zone rouge correspond à la limite de sensibilité du système de détection

Le SC généré à 8,6 μm est légèrement plus large que celui généré à 7,7 μm , mais il est intéressant de noter que la chute de signal à 13 μm est tout à fait normale au vu de l'absorption présente dans notre fibre (due aux oxydes de sélénium, tellure et germanium). Les SCs calculés, tenant compte de ces absorptions, présentent eux aussi une chute de signal entre 12 et 13 μm , mais le SC est sensé continuer au-delà de cette bande d'absorption, jusqu'à 16 μm . Malheureusement, le système de détection ne nous permet pas d'obtenir un signal jusqu'à cette longueur d'onde (**Figure 4-19**). Pour l'expérience à venir, il est prévu d'acheter un nouveau détecteur et de nouveaux réseaux afin d'étendre vers le MIR la gamme spectrale de la chaîne de détection.

5.4. Bilan des expériences

Une nouvelle composition de verre exempte d'éléments fortement toxiques a été étudiée et utilisée pour la génération de SC. Les résultats de SCG obtenus sont au niveau de l'état de l'art actuel dès les premiers tests de génération de supercontinuum.

Néanmoins, un certain nombre de facteurs peuvent influencer les résultats de cette expérience. Pour commencer, la longueur du trajet que parcourt le faisceau dans l'atmosphère (plus de 2 mètres avant la fibre puis environ 1 mètre après la fibre) génère des absorptions pour des longueurs d'onde en dehors des gammes 3-5 μm et 8-14 μm . De plus, effectuer un balayage en longueur d'onde pour chaque filtre à raison d'un point de mesure toutes les 0,5 secondes et tous les 20 nm (au minimum) pour assurer un temps de comptage correct et pour avoir une résolution spectrale suffisante rend l'opération coûteuse en temps : environ 6,5 min par acquisition sans compter le temps de manipulation lié aux changements de filtre. Ce qui conduit à une vingtaine de minutes pour acquérir un spectre complet de chaque SC. L'impossibilité d'observer le spectre dans son ensemble en direct oblige, lors de l'optimisation de l'injection, à sélectionner une longueur d'onde de travail à l'aide du monochromateur, visualiser l'intensité détectée à cette longueur d'onde sur l'oscilloscope grâce au signal provenant du box car et à l'optimiser manuellement. Cette opération doit être renouvelée de proche en proche en se décalant le plus loin possible dans l'IR en supposant que plus on va loin dans l'IR, plus le spectre va loin du côté des basses longueurs d'onde grâce à la génération des ondes dispersives associées aux solitons. En outre, à ces longueurs d'ondes il n'existe pas de moyens simples (comme des cartes, par exemple) pour suivre le faisceau. L'alignement prend donc beaucoup de temps et nécessite plusieurs jours d'installation et d'alignement.

Pour pallier à ces facteurs, un certain nombre d'améliorations ont été envisagées. Tout d'abord, l'expérience a été modifiée de manière à diminuer au maximum le chemin optique dans l'air. Dorénavant, le chemin optique en espace libre avant la fibre optique mesure environ 1 mètre. Un caisson a été ajouté, englobant tous les éléments depuis l'objectif d'injection jusqu'au détecteur. Ce caisson sera balayé par un flux d'azote pour limiter l'absorption liée à l'atmosphère, en particulier l'eau. L'alignement du faisceau d'entrée se fait maintenant par l'intermédiaire d'un laser HeNe et de 2 diaphragmes situés en aval de deux miroirs. Tous ces éléments d'amélioration doivent être testés prochainement.

6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu que des avancées concernant la génération de supercontinuum ont été réalisées. Tout d'abord, deux nouvelles compositions de verre (GST60 et GST70) exemptes de matériaux fortement toxiques ont été développées comme le demande la réglementation européenne REACH. Ces verres sont des compositions des deux verres connus GeSe_4 et GeTe_4 , ce qui a facilité par la suite la détermination des propriétés optiques des guides d'ondes issus de ces verres (détermination de l'indice et de la dispersion).

De plus, une étude est en cours concernant le procédé de purification optimal concernant ces verres. Actuellement, un procédé de purification permet d'éliminer, à l'exception de la SeH située à 4,5 μm , toutes les absorptions entre 1,5 et 11 μm . La SeH résiduelle est estimée à 8 ppm(at). Un fond continu résiduel d'environ 2 dB/m (\pm 1dB/m) entre 3 et 10 μm est atteint. Cette atténuation est suffisamment faible pour travailler avec des échantillons de fibre de quelques cm, suffisants à générer les effets non linéaires dans les fibres chalcogénures.

Enfin, deux campagnes d'expériences ont été réalisées afin de générer des SCs dans deux types de fibres : une fibre double indice ayant subi une purification lourde et une fibre à cœur suspendu ayant subi une purification légère. Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences sont encourageants. Des premiers SCs s'étendant de 2 à 13,5 μm sont obtenus dans le cas d'une fibre double indice et un premier SC dans le cas d'une fibre à cœur suspendu s'étend de 2 à 12 μm . Ce SC est par la suite amélioré pour obtenir un SC atteignant 13 μm grâce à un changement de la longueur d'onde de pompe.

Ces résultats sont obtenus alors que l'étude de ce matériau ne fait que commencer. Nous pouvons chercher à optimiser la purification du verre afin d'éliminer l'absorption restante de la SeH. Les incertitudes sur les calculs d'indice peuvent répercuter des incertitudes sur les courbes de dispersion et par conséquent sur la longueur d'onde du ZDW. L'injection difficile de l'OPA dans la fibre mauvaise (faible taux de couplage) peut être améliorée par l'utilisation d'un laser fibré arrivant sur le marché et délivrant des impulsions à 3,4 μm . Le système de détection utilisé lors des expériences n'était pas optimal pour enregistrer des SCs aussi loin dans l'IR. Autant de raisons qui offrent des marges de progression pour les expériences à venir concernant les fibres en verre de chalcogénures.

Bibliographie

- [1] https://ec.europa.eu/growth/sectors/chemicals/reach_en, "Reach," 2019.
- [2] C. Vigreux, M. V. Thi, G. Maulion, R. Kribich, and A. Pradel, "Te-ge-se thermally co-evaporated films: Elaboration, characterization and use for the manufacture of IR rib waveguides, basic elements of CO₂ microsensors," in *2013 15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*. IEEE, 2013, pp. 1–5.
- [3] C. Vigreux, M. V. Thi, G. Maulion, R. Kribich, M. Barillot, V. Kirschner, and A. Pradel, "Wide-range transmitting chalcogenide films and development of micro-components for infrared integrated optics applications," *Optical Materials Express*, vol. 4, no. 8, pp. 1617–1631, 2014.
- [4] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. Faber, X. Zhang, W. Geliesen, and J. Lucas, "Te-rich Ge-Te-Se glass for the CO₂ infrared detection at 15 μm ," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 355, no. 37-42, pp. 2074–2078, 2009.
- [5] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. Faber, P. Lucas, X. Zhang, and J. Lucas, "Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing," *Optical Materials*, vol. 33, no. 4, pp. 660–663, 2011.
- [6] J. Troles, V. Shiryayev, M. Churbanov, P. Houizot, L. Brilland, F. Désévéday, F. Charpentier, T. Pain, G. Snopatin, and J.-L. Adam, "GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR," *Optical Materials*, vol. 32, no. 1, pp. 212–215, 2009.
- [7] M. V. Thi, "Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te et fabrication de composants d'optique intégrée IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz," Ph.D. dissertation, UNIVERSITE MONTPELLIER 2, 2014.
- [8] X. Jiang and A. Jha, "Engineering of a Ge–Te–Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 206, pp. 159–169, 2015.
- [9] Z. Borisova, "Glassy semiconductors," 1981.
- [10] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2004, vol. 85.
- [11] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, P. Pureza, F. H. Kung, and I. D. Aggarwal, "Fabrication of arsenic selenide optical fiber with low hydrogen impurities," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 11, pp. 2849–2851, 2002. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00541.x>
- [12] L. Sun, F. Chen, Y. Xu, Y. Huang, S. Liu, Z. Zhao, X. Wang, P. Zhang, S. Dai, and X. Zhang, "Investigation of the third-order nonlinear property of Ge–Se–Te glasses at mid-infrared," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 9, p. 816, 2016.
- [13] M. Churbanov, I. Scripachev, G. Snopatin, V. Shiryayev, and V. Plotnichenko, "High-purity glasses based on arsenic chalcogenides," Russian Academy Of Sciences Moscow Institute Of Chemistry Of High Purity, Tech. Rep., 2001.
- [14] G. Snopatin, V. Shiryayev, V. Plotnichenko, E. Dianov, and M. Churbanov, "High-purity chalcogenide glasses for fiber optics," *Inorganic materials*, vol. 45, no. 13, p. 1439, 2009.
- [15] V. Shiryayev and M. Churbanov, "Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 475, pp. 1–9, 2017.
- [16] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, and W. Heitmann, "Analysis of OH absorption bands in synthetic silica," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 203, pp. 19–26, 1996.
- [17] O. Mouawad, F. Amrani, B. Kibler, J. Picot-Clémente, C. Strutynski, J. Fatome, F. Désévéday, G. Gadret, J. Jules, O. Heintz *et al.*, "Impact of optical and structural aging in As₂S₃ microstructured optical fibers on mid-infrared supercontinuum generation," *Optics express*, vol. 22, no. 20, pp. 23912–23919, 2014.
- [18] C. R. Petersen, R. D. Engelsholm, C. Markos, L. Brilland, C. Caillaud, J. Trolès, and O. Bang, "Increased mid-infrared supercontinuum bandwidth and average power by tapering large-mode-area chalcogenide photonic crystal fibers," *Optics express*, vol. 25, no. 13, pp. 15336–15348, 2017.

- [19] C. Strutynski, "Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [20] S. Maurugeon, C. Boussard-Plédel, J. Troles, A. Faber, P. Lucas, X. Zhang, J. Lucas, and B. Bureau, "Telluride glass step index fiber for the far infrared," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, no. 23, pp. 3358–3363, 2010.
- [21] P. Melman and R. Davies, "Application of the clausius-mossotti equation to dispersion calculations in optical fibers," *Journal of lightwave technology*, vol. 3, no. 5, pp. 1123–1124, 1985.
- [22] G. Chartier, *Manuel d'optique*. Hermes, 1997.
- [23] L. Aio, A. Efimov, and V. Kokorina, "Refractive index of chalcogenide glasses over a wide range of compositions," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 27, no. 3, pp. 299–307, 1978.
- [24] V. Mittal, J. S. Wilkinson, and G. S. Murugan, "High-contrast GeTe_4 waveguides for mid-infrared biomedical sensing applications," in *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XVIII*, vol. 8988. International Society for Optics and Photonics, 2014, p. 89881A.
- [25] S. Duval, J.-C. Gauthier, L.-R. Robichaud, P. Paradis, M. Olivier, V. Fortin, M. Bernier, M. Piché, and R. Vallée, "Watt-level fiber-based femtosecond laser source tunable from 2.8 to 3.6 μm ," *Optics letters*, vol. 41, no. 22, pp. 5294–5297, 2016.
- [26] (01-08-2019). [Online]. Available: <https://www.femtum.com/en/ultratune3400/>
- [27] A. Lemièrè, F. Désévéday, P. Mathey, P. Froidevaux, G. Gadret, J.-C. Jules, C. Aquilina, B. Kibler, P. Béjot, F. Billard *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum generation from 2 to 14 μm in arsenic- and antimony-free chalcogenide glass fibers," *JOSA B*, vol. 36, no. 2, pp. A183–A192, 2019.
- [28] A. Lemièrè, F. Désévéday, B. Kibler, P. Mathey, G. Gadret, J.-C. Jules, C. Aquilina, P. Béjot, F. Billard, O. Faucher *et al.*, "Mid-infrared two-octave spanning supercontinuum generation in a Ge–Se–Te glass suspended core fiber," *Laser Physics Letters*, vol. 16, no. 7, p. 075402, 2019.
- [29] Z. Zhao, B. Wu, X. Wang, Z. Pan, Z. Liu, P. Zhang, X. Shen, Q. Nie, S. Dai, and R. Wang, "Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 11, no. 2, p. 1700005, 2017.

Conclusion générale

Durant cette thèse, nous avons identifié et synthétisé deux matériaux intéressants pour générer des SCs dans le moyen infrarouge et réaliser des expériences de SAS : les verres de tellurite et les verres de chalcogénures. A l'aide de ces verres, nous avons pu, d'une part, améliorer la génération de SC, en particulier avec des fibres en verre de chalcogénures exemptes d'éléments fortement toxiques comme l'arsenic, et d'autre part nous avons étudié la SCG dans des fibres tellurite en condition de pompage basse puissance et avec un nouveau système de pompage compact à 2 μm .

Concernant l'axe tellurite de ma thèse, un procédé de purification des verres a été exploré mais n'a pas pu être entièrement mis à profit pour la génération de SC, dans le temps imparti de ma thèse. Néanmoins, un gain substantiel sur l'atténuation d'une fibre monoindice a été obtenu, en abaissant à environ 2 ppm le taux résiduel de groupements hydroxyles dans un verre de gaine particulièrement adapté à la fabrication de fibres à fortes ouvertures numériques, même si, pour l'instant, un niveau de qualité optique équivalent à celui du cœur (environ 0.5 ppm résiduels) n'a pas encore été atteint. Des fibres optiques petit cœur obtenues à la fois à partir d'un verre de cœur purifié et d'un verre de gaine également purifié sont encore à réaliser.

Les expériences de SCG réalisées dans les fibres tellurite à cœur purifié ont été de deux natures : étude des SCs dans le cas d'un pompage basse puissance et étude de SCs dans le cas d'un pompage par laser compact fibré femtoseconde. La SCG basse puissance réalisée au Toyota Technological Institute au Japon nous a conduits à déterminer des conditions de pompage adaptées à l'obtention d'un SC cohérent : un nombre de solitons inférieur à 10 est nécessaire dans le SC afin de maintenir la cohérence sur tout le spectre. Ceci est possible en régime de dispersion normale, et nous avons établi que cette cohérence peut être maintenue dans des régimes de dispersion anormale à la condition d'avoir une très faible puissance crête dans la fibre (environ 1 kW). Il a été montré que cette cohérence peut aussi être améliorée en augmentant la longueur d'onde de pompe, dans la mesure du possible, car nous perdons alors l'avantage d'un pompage proche de la longueur d'onde de dispersion nulle.

Une deuxième série d'expériences de SCG réalisée au sein de l'entreprise Novae (Limoges) a permis de démontrer la pertinence d'un système de pompage compact par rapport au système de pompage complexe utilisé jusqu'à maintenant (OPO). Des SCs ont été obtenus dans deux régimes de pompage différents : all-normal et anormal. La dispersion all-normal obtenue grâce à la petite taille de cœur de la fibre (environ 3,3 μm) a permis d'obtenir un SC allant de 1,3 à 3,5 μm , alors que la fibre présentant une dispersion anormale (diamètre de cœur d'environ 3,5 μm) a permis la génération d'un SC s'élargissant de 1 à 4,5 μm . Ces résultats sont compétitifs en comparaison avec les résultats obtenus à l'aide de systèmes de pompage complexes. En particulier le pompage en dispersion all-normal offre une gamme de longueur d'onde suffisante pour effectuer des caractérisations de SAS entre 2 et 3,5 μm avec une grande cohérence et une forte puissance de couplage.

La SAS a également été étudiée durant des missions au Toyota Technological Institute au Japon en utilisant une cellule multi-passage dédiée à l'analyse de gaz. Nous avons au préalable étudié les causes de la faible transmission entre 2,6 et 3,6 μm d'une première cellule multi-passage ayant permis néanmoins d'effectuer des expériences SAS vers 2 μm . Ceci nous a conduit à rechercher un autre type de cellule, permettant de réaliser des analyses entre 3 et 5 μm . Nous nous sommes orientés vers une cellule présentant un faible nombre de réflexions sur ses miroirs internes mais offrant cependant un chemin optique tout aussi important. Cette cellule est réalisée par l'entreprise IRSweep (Suisse). Nous avons caractérisé cette cellule en mesurant sa transmittance dans l'IR : celle-ci est d'environ 10%, notamment dans la zone spectrale d'absorption des groupements hydroxyles, entre 2,6 et 3,6 μm . Cette cellule a donc été acquise et utilisée au Japon lors d'une seconde

campagne d'expériences de SAS. Ainsi, l'absorption du méthane a été étudiée entre 2 et 4 μm et comparée aux prédictions HITRAN via le logiciel XTDS. Une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience est obtenue, même si la faible puissance disponible durant l'expérience de SAS a dégradé le rapport signal sur bruit. Des progrès substantiels seraient atteignables en utilisant un système de pompage compact tel que celui proposé par Novae.

Enfin, une étude de l'effet Brillouin a été menée. Alors que la plupart des lasers Brillouin émettent à 1,55 μm , nos fibres ont permis de développer un laser Brillouin à 2 μm avec une valeur de puissance seuil très basse (98 mW) comparativement aux lasers Brillouin à fibres silice émettant à 1,55 μm .

Concernant l'axe chalcogénures de ma thèse, nous avons cherché à définir un cahier des charges compatible autant que possible avec la réglementation REACH concernant de nouvelles compositions de verre à développer. Le verre ne doit contenir aucun élément de forte toxicité, mais doit rester suffisamment non linéaire pour effectuer de la SCG jusqu'à au moins 13 μm , ce qui correspond environ aux meilleurs résultats de SCG obtenues à l'aide de fibres de chalcogénures dans la littérature. Ainsi, des compositions basées sur le pseudo-binaire GeSe_4 et GeTe_4 ont été développées. La composition $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ est utilisée en tant que verre de cœur et la composition $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ est utilisée en tant que verre de gaine. Les fibres correspondantes sont caractérisées et présentent les absorptions classiques liées aux liaisons OH, SeH, H_2O , GeO, TeO. Un procédé de purification est mis en place en utilisant des guetteurs d'oxygène et d'hydrogène et finalement, une fibre ne présentant plus qu'une absorption liée à la liaison SeH est obtenue avec un fond continu de 2 dB/m ($\pm 1\text{dB/m}$) entre 3 et 9 μm .

Des verres purifiés sont ensuite utilisés pour réaliser des fibres par la méthode Rod In Tube. Ces fibres sont pompées à l'aide d'un laser haute puissance disponible à l'ICB afin de générer des SCs. Des études des SCs obtenus sont menées en fonction de la longueur d'onde de pompe et du diamètre de cœur des fibres. Finalement, un SC s'élargissant de 2 à 13,5 μm est obtenu dans une fibre de 10 μm de cœur grâce à un pompage à 7,7 μm . De la même manière, une fibre à cœur suspendu de 12 μm de diamètre de cœur est testée et conduit lors d'une première campagne de mesures à un SC s'élargissant de 2 à 12 μm par pompage à 5,5 μm . Lors d'une deuxième campagne de mesure, ce résultat est amélioré en modifiant la longueur d'onde de pompe : un SC s'élargissant de 2 à 13 μm est obtenu en pompant à 8,6 μm . Cependant il a été mis en évidence que le SC est limité par nos conditions expérimentales. Les simulations numériques laissent espérer une génération de SC jusqu'à 16 μm . Un nouveau système de détection a été acquis mais n'a pas encore pu être utilisé pour confirmer ces résultats numériques.

Au final, les travaux réalisés durant ma thèse apportent une contribution au développement de sources large bande dans le moyen infrarouge, que ce soit avec des fibres tellurite par rapport à la caractérisation des SCs générés dans des conditions particulières ou que ce soit avec les fibres chalcogénures pour lesquelles nous avons développé une nouvelle composition fibrable et effectué des premières expériences concluantes sur leur capacité de SCG. Ma thèse a aussi apporté une contribution au développement de capteurs optiques par méthode de SAS en atteignant la fenêtre 3-5 μm du spectre atmosphérique pour détecter du méthane par exemple. Ces travaux offrent plusieurs perspectives. Concernant l'axe tellurite, la purification du verre de gaine apporterait un gain concernant la génération de supercontinuum dans ces fibres. L'amélioration des expériences de SAS, notamment avec la nouvelle source compacte femtoseconde de Novae, est aussi une piste en régime de dispersion normal, afin de maintenir la cohérence du SC. Concernant l'axe chalcogénure, en premier lieu il est nécessaire de poursuivre les expériences de SCG dans les fibres chalcogénures en utilisant un nouveau détecteur sensible jusqu'à 20 μm , permettant ainsi de confirmer la pertinence de nos fibres du point de vue de la SCG. Nous pouvons également mettre en œuvre des expériences de SAS avec les fibres chalcogénures, dans la fenêtre 3-5 μm et dans la fenêtre 8-12 μm . Une

expérience de ce type nécessite une atmosphère particulière sur la table d'expérience pour éviter les absorptions liées à l'air. Un dispositif expérimental a été pensé et en partie mis en place au laboratoire. De plus la SAS actuellement réalisée avec du CH₄ peut aussi bien être réalisée avec d'autres gaz comme le CO₂ et évoluer ensuite vers l'analyse de mélanges de gaz. Notons aussi que nous envisageons de remplacer la cellule multi-passage de IRSweep par une nouvelle cellule disponible et mise en vente par Thorlabs. Cette nouvelle cellule propose des conditions d'alignement et de connectivité des fibres qui faciliteraient grandement son utilisation, tout en offrant un long chemin optique (10,4 m) et un nombre de réflexions sur les miroirs encore plus faible (25 réflexions). De plus, toutes ces expériences de SAS nécessitant jusqu'à présent un système de pompage complexe pourraient dorénavant être menées avec les nouvelles sources fibrées compactes arrivant sur le marché à 2 μm et 3,4 μm.