



**HAL**  
open science

# Elaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques

Anthony Maldonado

► **To cite this version:**

Anthony Maldonado. Elaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté; Université Laval (Québec, Canada), 2022. Français. NNT : 2022UBFCK032 . tel-03860095

**HAL Id: tel-03860095**

**<https://theses.hal.science/tel-03860095>**

Submitted on 18 Nov 2022

**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.



**THESE DE DOCTORAT**

**DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE**

**PREPAREE AU LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE**

École doctorale n°553  
Carnot-Pasteur

Doctorat en Sciences des Matériaux

Par

**M. Anthony Maldonado**

# **Elaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques**

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 12 Juillet 2022,

## Composition du Jury :

DELAIZIR Gaëlle	Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
VALLEE Réal	Professeur, Université Laval (Québec, Canada)	Rapporteur
PIARRISTEGUY Andréa	Maitre de conférences, Institut Charles Gerhardt Montpellier	Examineur
GRELU Philippe	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté	Examineur
MESSADDEQ Younès	Professeur, Université Laval (Québec, Canada)	Directeur de thèse
SMEKTALA Frédéric	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté	Directeur de thèse

# **Élaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques**

**Thèse en cotutelle  
Doctorat en Chimie**

**Anthony Maldonado**

Sous la direction de :

Younès Messaddeq, directeur de recherche, Université Laval  
Frédéric Smektala, directeur de cotutelle, Université de Bourgogne Franche-Comté

# Résumé

L'émergence des fibres optiques multimatériaux présente un intérêt technologique considérable en photonique pour combiner les propriétés remarquables des verres avec celles d'autres matériaux tels que les métaux ou les polymères afin de former un système fibré tout intégré avec de multiples fonctionnalités. Parmi ces fibres hybrides, le développement de fibres combinant simultanément une fonction de propagation d'un signal optique et une fonction de transport électrique pourrait apporter une solution alternative intéressante dans de nombreux domaines tels que les télécommunications, la médecine ou la détection. Une fibre avec une architecture conjuguant des caractéristiques électriques et optiques dans une structure de guidage d'onde unique et étirée permettra de développer des fonctionnalités électro-optiques de manière indépendantes ou simultanées afin de modifier les propriétés de l'onde optique.

Nous rapportons, ici, la conception de deux fibres hybrides verre-métal différentes : une première à base de verre de tellurite  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$  et une deuxième à partir de verre de chalcogénure  $\text{Ge} - \text{Se} - \text{Te}$  avec une approche Rod-in-Tube et co-fibrage. Les verres de tellurite et les verres de chalcogénure ont été choisis pour leur large fenêtre de transmission dans le domaine de l'infrarouge moyen, leurs fortes propriétés d'optique non-linéaire et leur faible température de transition vitreuse ( $T_g$ ) compatible avec de nombreux métaux et polymères par rapport aux verres de silice. Dans cette thèse, nous nous sommes focalisés sur la qualité de l'interface verre-métal, la continuité des électrodes le long de la fibre et le développement de techniques afin de connecter les électrodes à un circuit électrique externe.

De plus, des simulations par éléments finis ont également été réalisées afin de déterminer les meilleurs paramètres pour la fibre : tension appliquée, distances électrode-électrode et cœur-électrode. En effet, il est important de trouver un compromis entre une proximité des deux électrodes pour maximiser le champ électrique vu par le cœur de la fibre optique et une distance cœur-électrode suffisamment grande pour ne pas induire des pertes optiques supplémentaires.

Enfin, nous avons également mis en place un montage pour mesurer l'effet Kerr électro-optique qui correspond à une rotation de la polarisation de la lumière induite par un matériau diélectrique transparent soumis à un champ électrique externe. La constante Kerr de chaque composition tellurite a été mesurée afin de comprendre son évolution en fonction de la concentration de chaque composé.

**Mots clés :** Verre de tellurite, Verre de chalcogénure, Fibres optiques multimatériaux, Fonctionnalités électro-optiques, Infrarouge, Effet Kerr

# Abstract

The emergence of multimaterials optical fibers is of tremendous technological interest in photonics to combine the remarkable properties of glasses with those of other materials such as metals or polymers in order to form a fully integrated fiber optical system with multiple functionalities. Among these hybrid fibers, the development of fibers combining both optical signal and simultaneous electrical transport function could bring alternative interesting solution in many fields such as telecommunications, medicine or sensing. The drawing of architectures merging electrical and optical features in a unique elongated wave-guiding structure will enable to develop electro-optical functionalities independently or simultaneously by modifying the optic wave properties.

Here, we report the engineering of two different glass-metal hybrid fibers based on tellurite glasses ( $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$ ) then chalcogenide glasses ( $\text{Ge} - \text{Se} - \text{Te}$ ) with a Rod-in-Tube and co-drawing approach. Tellurite glasses and chalcogenide glasses have been chosen for their wide transmission window in the mid-infrared range, their strong non-linear optical properties and their low glass transition temperature ( $T_g$ ) compatible with many metals and polymers compared to silica glasses. In this PhD, we focused on the quality of the glass-metal interface, the continuity of the electrodes along the fiber and the development of techniques in order to connect the electrodes to an external electrical circuit.

In addition, finite element simulations were also performed to determine the best parameters for the fiber: applied voltage, electrode-electrode and core-electrode distances. Indeed, it is important to find a compromise between a proximity of the two electrodes to maximize the electric field seen by the core of the optical fiber and a core-distance large enough to avoid inducing additional optical losses.

Finally, we also implemented a setup to measure the electro-optical Kerr effect which corresponds to a light polarization rotation induced by a transparent dielectric material under an external field. The Kerr constant of each tellurite composition was measured in order to understand its evolution as a function of the concentration of each compound.

**Key words:** Tellurite glasses, Chalcogenide glasses, Multimaterial optical fibers, Electro-optical functionalities, Infrared, Kerr effect.

# Table des matières

Résumé.....	ii
Abstract .....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des figures, tableaux, illustrations.....	ix
Remerciements .....	xxii
Introduction.....	1
<b>Chapitre 1 – Du verre aux fibre optiques .....</b>	<b>4</b>
I. Généralités sur les verres .....	4
I.1. Un peu d'histoire .....	4
I.2. Définition .....	8
I.3. Conditions de vitrification .....	11
<i>I.3.1. Concepts structuraux.....</i>	<i>11</i>
<i>I.3.2. Concepts cinétiques.....</i>	<i>13</i>
I.4. Les différentes techniques de fabrication d'un verre.....	17
I.5. Polarisation dans les verres et introduction à l'optique non-linéaire.....	19
<i>I.5.1. Polarisation linéaire et non-linéaire .....</i>	<i>19</i>
<i>I.5.2. Indice de réfraction linéaire et non-linéaire.....</i>	<i>21</i>
<i>I.5.3. Dispersion chromatique.....</i>	<i>23</i>
I.6. Transparence des verres .....	25
<i>I.6.1. Absorption intrinsèque .....</i>	<i>26</i>
<i>I.6.2. Absorption extrinsèque.....</i>	<i>28</i>
<i>I.6.3. Pertes par réflexion et diffusion élastique .....</i>	<i>29</i>
<i>I.6.4. Coefficients d'absorption.....</i>	<i>31</i>
II. Matériaux vitreux pour transmettre dans l'infrarouge .....	32
II.1. Pourquoi cibler dans le domaine de l'infrarouge ? .....	32
II.2. Les tellurites .....	35
<i>II.2.1. Structure des verres tellurites .....</i>	<i>35</i>
<i>II.2.2. Paramètres thermiques .....</i>	<i>37</i>
<i>II.2.3. Paramètres optiques .....</i>	<i>38</i>
II.3. Les chalcogénures .....	40
<i>II.3.1. Paramètres thermiques .....</i>	<i>41</i>
<i>II.3.2. Paramètres optiques .....</i>	<i>41</i>
III. Les fibres optiques.....	42
III.1. Contexte historique du développement des fibres optiques.....	42

III.2. Fonctionnement de base de la fibre optique .....	45
III.2.1. Principe de propagation .....	45
III.2.2. Dispersion du guide .....	46
III.2.3. Pertes dans les fibres optiques .....	47
III.3. Différents types de fibres optiques .....	48
<b>Chapitre 2 - Le développement de fibres hybrides à fonctionnalités électro-optiques .....</b>	<b>50</b>
I. Introduction .....	50
II. Les fibres multimatériaux .....	53
II.1. Le procédé de fibrage .....	53
II.2. Contraintes dans le choix des matériaux pour la réalisation d'un co-fibrage .....	56
II.2. Les différentes approches pour fabriquer une préforme hybride.....	58
II.2.1. Rod-in-Tube .....	58
II.2.2. Extrusion .....	59
II.2.3. Stack-and-Draw .....	60
II.2.4. Enroulement de couches minces .....	60
II.3. Les fibres hybrides rapportées dans la littérature .....	61
III. Les fibres optiques hybrides verre/métal.....	65
III.1. Bilan chronologique des fibres hybrides verre/métal rapportées dans la littérature : avantages et inconvénients .....	65
III.2. Applications envisageables .....	68
III.2.1. Télécommunications : Modulateurs, Commutateurs électro-optiques & Doubleurs de fréquence.....	68
III.2.2. Santé : Sonde pour l'enregistrement de l'activité neuronale.....	72
III.2.3. Santé : Electroperméabilisation.....	73
III.2.4. Détection : Spectroscopie Raman anti-Stokes (CARS) assistée avec un champ électrique 74	
IV. Effets électro-optiques dans les matériaux .....	76
IV.1. Principe et origine des effets électro-optiques .....	76
IV.2. Les effets électro-optiques : Pockels et Kerr .....	78
IV.2.1. Déformation de l'ellipsoïde des indices sous l'effet d'un champ électrique .....	78
IV.2.2. Biréfringence induite linéaire : effet Pockels .....	80
IV.2.3. Biréfringence quadratique : effet Kerr.....	81
IV.3. Effets électro-optiques indirects par effet élasto-optique .....	83
<b>Chapitre 3 – Préparation et Caractérisation d'une fibre optique hybride tellurite/métal .....</b>	<b>85</b>
I. Introduction .....	85
II. Synthèse et Techniques de caractérisation des verres et fibres tellurites.....	86
II.1. Préparation des verres et préformes tellurites .....	86

II.1.1. Synthèse des verres tellurites .....	86
II.1.2. Les techniques de fabrication d'une préforme double indice .....	89
II.2. Techniques de caractérisation .....	93
II.2.1. Mesure de DSC.....	93
II.2.2. Dilatométrie.....	94
II.2.3. Viscosité.....	96
II.2.4. Mesure de masse volumique .....	97
II.2.5. Propriétés structurales : DRX et Spectroscopie Raman .....	98
II.2.6. Propriétés optiques : Transmission, Mesure d'indice & Pertes optiques .....	99
II.2.7. Conductivité électrique ionique .....	100
II.2.8. Électrique : Mesure de tension de claquage.....	102
II.2.9. Mécanique : Mesure de microdureté Vickers & Résistance à la traction .....	104
III. Exploration du système ternaire $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$ et comparaison avec la composition $80\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{O}$ .....	105
III.1. Détermination du domaine vitreux du système ternaire TZL.....	105
III.1.1. Propriétés thermiques .....	106
III.1.2. Propriétés optiques.....	109
III.1.3. Étude de l'évolution de l'indice de réfraction des verres TZL en fonction de $\text{TeO}_2$ et $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	112
III.2. Choix des compositions de cœur et de gaine pour la fabrication d'une fibre double indice .....	117
IV. Influence de $\text{Na}_2\text{O}$ dans la composition TZL 70-25-05 .....	120
IV.1. Propriétés thermiques.....	120
IV.2. Propriétés structurales.....	121
IV.3. Propriétés optiques.....	123
IV.4. Conductivité ionique électrique des verres TZLN .....	127
V. Synthèse des fibres hybrides tellurite/métal .....	128
V.1. Choix des matériaux.....	128
V.2. Préparation de la préforme multimatériaux.....	129
V.3. Fibrage des fibres tellurite/métal et amélioration de l'interface verre/métal avec TZL .....	129
V.4. Vérification de la continuité des électrodes et mesure de résistivité.....	133
V.5. Techniques mises en place pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe.....	134
VI. Simulation numérique par éléments finis de la fibre hybride tellurite/métal .....	136
VI.1. Modélisation 2D de la section de la fibre .....	136
VI.2. Simulation de l'évolution du champ électrique au sein de la fibre.....	138
VI.3. Évolution des pertes optiques en fonction de la distance électrode-cœur.....	142
<b>Chapitre 4 – Mesure de l'effet Kerr électro-optique des verres tellurites TZL et TZLN.....</b>	<b>144</b>



I. Introduction .....	144
II. Conception et réalisation d'un banc de mesure de l'effet Kerr électro-optique .....	147
II.1. Description du setup et des équipements utilisés .....	147
II.2. Fabrication de la cellule Kerr.....	149
III. Mesure de la référence $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$ à 633 nm .....	151
III.1. Synthèse et caractérisation de $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$ .....	152
III.2. Synthèse et préparation des échantillons vitreux.....	153
III.3. Mesure de la constante Kerr : Méthode n°1 .....	155
III.4. Mesure de la constante Kerr : Méthode n°2 .....	156
III.5. Influence des couches minces déposées.....	159
IV. Étude de la constante Kerr électro-optique des compositions TZL et TZLN à 633 nm.....	161
IV.1. Vérification de la composition élémentaire par EDX.....	161
IV.2. Évolution de K en fonction de la teneur en $\text{TeO}_2$ .....	162
IV.2. Évolution de K en fonction de la teneur en $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	166
IV.3. Évolution de K en fonction de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}$ .....	170
IV.4. Perspectives .....	172
<b>Chapitre 5 – Préparation et caractérisation des fibres optiques hybrides chalcogénures</b>	
<b>Ge-Se-Te .....</b>	<b>174</b>
I. Introduction .....	174
II. Synthèse & Caractérisation des verres et fibres de chalcogénure Ge-Se-Te .....	175
II.1. Choix de la composition Ge-Se-Te (GST).....	175
II.2. Synthèse en atmosphère contrôlée.....	176
II.3. Caractérisation .....	178
II.3.1. Propriétés thermiques et physiques .....	178
II.3.2. Propriétés optiques.....	179
III. Fibre hybride GST/InSb/PES .....	180
III.1. Choix du métal .....	180
III.2. Préparation de la préforme multimatériaux .....	180
III.3. Fibrage des fibres hybrides chalcogénures.....	184
III.4. Vérification de la continuité & Mesure de résistivité .....	185
III.5. Techniques pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe : immersion dans le dichlorométhane.....	186
IV. Ajout de $\text{Na}_2\text{S}$ ou $\text{NaCl}$ dans la composition 20Ge-60Se-20Te .....	187
V. Mesure de la constante Kerr électro-optique de la composition 20Ge-60Se-20Te à $3.39 \mu\text{m}$ .....	191
V.1. Synthèse et Procédé de purification .....	191

V.2. Préparation de l'échantillon Kerr.....	192
V.3. Mesure de la constante Kerr de $^{20}\text{Ge}$ - $^{60}\text{Se}$ - $^{20}\text{Te}$ à $3.39\ \mu\text{m}$ .....	193
<b>Conclusion .....</b>	<b>195</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>196</b>

# Liste des figures, tableaux, illustrations

## Introduction - Figures

Figure 1. Diagramme récapitulatif de la structure de la thèse .....	3
---	---

## Chapitre 1 - Figures

Fig. I. 1. Pointes de flèches en obsidienne, verre naturel d'origine volcanique .....	4
Fig. I. 2. Objets en verre fabriqués au Moyen Age. La couleur verdâtre est due aux impuretés d'oxyde de fer présents dans la silice. Artisan soufflant le verre en fusion à l'aide d'une canne.....	6
Fig. I. 3. Soufflage en manchon (haut) : Formation d'un cylindre, puis découpage des extrémités et ouverture dans la longueur pour obtenir une plaque rectangulaire (issue d'une vidéo de Musée de Cluny). Soufflage en couronne (bas) : formation d'une poire avec une extrémité aplatie, puis obtention d'un plateau circulaire à l'aide de la force centrifuge [16] .....	6
Fig. I. 4. Procédé "float" pour la fabrication en série de verre plat [glassalia.com] .....	8
Fig. I. 5. a) Schéma d'une structure cristalline en 2D telle que le quartz $\text{SiO}_2$ , en opposition b) à la structure amorphe avec la silice vitreuse. c,d) Image expérimentale ADF-STEM de la silice cristalline et amorphe en 2D, supportées par du graphène [20]. Échelle : 5Å .....	8
Fig. I. 6. Évolution du volume spécifique d'un système en fonction de la température [21].....	10
Fig. I. 7. Illustration de l'effet d'un oxyde modificateur de réseau ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) à l'intérieur du réseau vitreux de la silice [35].....	13
Fig. I. 8. Illustration de l'effet d'un oxyde intermédiaire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à l'intérieur du réseau vitreux de la silice en présence d'un oxyde modificateur ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) [35] .....	13
Fig. I. 9. a) Contribution d'énergies volumiques et surfaciques pour la formation d'un germe cristallin [36]. b) Variation de l'enthalpie de formation d'un germe cristallin en fonction de son rayon [35, 37].....	14
Fig. I. 10. Vitesse de nucléation $I(T)$ et vitesse de croissance $C(T)$ en fonction de la température [36].....	15
Fig. I. 11. Évolution de la viscosité en fonction de la température avec la position de certains points ou domaines de viscosité connus [19].....	17
Fig. I. 12. a) Fusion des précurseurs dans un creuset afin d'obtenir un bain en fusion. (b) Trempe du verre en coulant le bain liquide obtenu dans un moule [39]. (c) Schéma explicatif du procédé MCVD [custom systems and controls, inc].....	18
Fig. I. 13. Effet d'un champ électrique sur le nuage électronique d'un atome et formation d'un dipôle [41].....	19
Fig. I. 14. Échelle représentant l'ordre de grandeur de la susceptibilité électrique $\chi^{(3)}$ des différentes familles de verre comparée à la silice [47] .....	21

<b>Fig. I. 15.</b> Evolution de l'indice de réfraction linéaire en fonction de la nature du modificateur alcalin dans un verre de silice [18].....	22
<b>Fig. I. 16.</b> Evolution de l'indice de réfraction non-linéaire $n_2$ des différentes familles de verre en fonction de leur indice de réfraction linéaire [50].....	23
<b>Fig. I. 17.</b> Courbe de dispersion chromatique d'une fibre optique de télécommunication standard (type SMF28) et illustration des phénomènes de dispersion normale et anormale [52] .....	24
<b>Fig. I. 18.</b> Fenêtre de transmission de différentes familles de verre (en considérant une épaisseur identique pour chaque verre) [54].....	26
<b>Fig. I. 19.</b> Schéma illustrant la notion de band-gap dans les verres .....	27
<b>Fig. I. 20.</b> Réfraction et réflexion d'un faisceau lors de son passage d'un milieu 1 à un milieu 2, tous deux transparents [26].....	30
<b>Fig. I. 21.</b> Les différents domaines du spectre électromagnétique [60] .....	32
<b>Fig. I. 22.</b> Loi de Planck et évolution du maximum de l'émission spectrale d'un corps noir en fonction de sa température [56] .....	33
<b>Fig. I. 23.</b> Transmission de l'atmosphère terrestre .....	34
<b>Fig. I. 24.</b> Représentation des différentes entités structurales que l'on peut retrouver dans les verres tellurites et leur évolution en fonction de l'ajout d'oxyde modificateur [80].....	37
<b>Fig. I. 25.</b> Viscosité de différents verres : 1. Verre tellurite ( $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}05\text{Na}_2\text{O}$ ), 2. Verre Schott SF59 ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , $\text{PbO} > 60\%$ mol.), 3. Verre GLS ( $65\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}32\text{La}_2\text{S}_3\text{-}03\text{La}_2\text{O}_3$ ) et 4. Verre $\text{SiO}_2$ pure [81].....	38
<b>Fig. I. 26.</b> Réduction de la fenêtre de transparence par ajout de $\text{WO}_3$ dans la matrice tellurite : a) Evolution du band gap aux basses longueurs d'onde et b) Evolution de l'absorption multiphonon aux hautes longueurs d'onde [78].....	39
<b>Fig. I. 27.</b> Fenêtres de transmission des différents verres chalcogénures : sulfures (rouge), sélénieux (orange) et tellurés (noir) .....	42
<b>Fig. I. 28.</b> a) Expérience de J-D. Colladon en 1841 [34]. b) Evolution de la qualité de la transmission des verres au cours de l'Histoire [111].....	44
<b>Fig. I. 29.</b> Schéma détaillant le mécanisme de propagation de la lumière dans une fibre optique par réflexion totale interne .....	45
<b>Fig. I. 30.</b> Les différentes sources de pertes dans les fibres optiques [56].....	48
<b>Fig. I. 31.</b> Différents types de fibres optiques conventionnelles : a) Multimodes saut d'indice, b) Multimodes gradient d'indices, c) Monomode saut d'indice [114].....	49

## Chapitre 1 - Tables

<b>Table. I. 1.</b> Exemples de différents systèmes vitreux existant [21].....	11
<b>Table. I. 2.</b> Quelques exemples d'effets optiques non-linéaires et leurs applications [45, 46].....	21

<b>Table. I. 3.</b> Tableau regroupant l'indice de réfraction linéaire $n_0$ , l'indice de réfraction non-linéaire $n_2$ et le ZDW de plusieurs types de verres différents [53] .....	25
<b>Table. I. 4.</b> Tableau récapitulant les positions des bandes d'absorption de certaines impuretés que l'on va retrouver au cours de cette thèse [56] .....	29
<b>Table. I. 5.</b> Contribution des différents éléments de $\text{TeO}_2$ sur les paramètres de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité (résultats issus de calcul ab initio effectués par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité) [85] .....	40

## Chapitre 2 - Figures

<b>Fig. II. 1.</b> Schéma du concept d'une fibre hybride multimatériaux montrant les nombreux éléments et/ou matériaux qui peuvent être intégrés dans une fibre afin d'avoir un dispositif multifonctionnel et compact [1] .....	51
<b>Fig. II. 2.</b> Concept de développement de fibres multimatériaux plurifonctionnelles par l'association de différents matériaux présentant chacun des propriétés différentes .....	52
<b>Fig. II. 3.</b> Procédé d'étirage d'une préforme macroscopique par une tour de fibrage – a) Partie haute la préforme installée en haut de la tour au sein du four, b) Fibre obtenue avec une section identique à la préforme, c) Bas de la préforme ou goutte formée qui a chuté par gravité entraînant la formation d'une fibre, d) et e) Photo et schéma respectivement de la tour de fibrage avec l'ensemble de ses composants, f) Tambour sur lequel est enroulé la fibre [39] .....	55
<b>Fig. II. 4.</b> a), b) et c) Comparaison de la viscosité dynamique de plusieurs matériaux (verres, métaux, polymères, semi-conducteurs) en fonction de la température. d) Comparaison du coefficient d'expansion thermique (CET) de différents matériaux [3].....	57
<b>Fig. II. 5.</b> Préparation d'une préforme hybride multimatériaux par la technique Rod-in-Tube.....	59
<b>Fig. II. 6.</b> a) Procédé d'extrusion [3]. b) Obtention de tiges et tubes avec des profils complexes et variés par extrusion [127].....	59
<b>Fig. II. 7.</b> a) Préparation d'une préforme hybride par la technique stack-and-draw [3]. b) Exemple d'une fibre hybride Al/verre soda-lime avec réalisée par stack-and-draw [129].....	60
<b>Fig. II. 8.</b> a) Préparation d'une préforme hybride par enroulement de couches minces [3]. b) Fibre hybride PBG avec un trou central obtenue par la technique d'enroulement de couches minces [131].....	61
<b>Fig. II. 9.</b> Liste non exhaustive de certaines fibres hybride multimatériaux avec les matériaux employés, les techniques utilisées et les applications visées [131], [132], [133], [134], [135], [136], [137].....	63
<b>Fig. II. 10.</b> Quelques exemples de fibres multimatériaux électroniques (schéma repris de la Review de W. Yan et al. (2020) [122]) : .....	64
<b>Fig. II. 11.</b> Schéma simplifié d'une fibre hybride verre/métal .....	65

<b>Fig. II. 12.</b> Technique d'injection d'un métal liquide dans une fibre post-fibrage pour obtenir une fibre hybride verre/métal [4].....	66
<b>Fig. II. 13.</b> Bilan chronologique des fibres hybrides verre/métal avec les matériaux utilisés et les techniques employées [4–7], [142–147].....	67
<b>Fig. II. 14.</b> Modulateur électro-optique d'amplitude assimilable à un interféromètre de type Mach-Zehnder [148].....	69
<b>Fig. II. 15.</b> Schéma de la conversion d'une onde incidente en SHG à l'aide d'un matériau optique non-linéaire [149] .....	70
<b>Fig. II. 16.</b> Procédé de polarisation thermique : a) Montage, b) Profil de température et application du champ électrique au cours de la méthode [151], c) Schéma des modifications structurales de l'échantillon résultant de la polarisation thermique.....	71
<b>Fig. II. 17.</b> Image d'une clive de fibre hybride verre/métal après polarisation thermique et gravure au HF par Graziosi et al. témoignant de la formation d'une zone de déplétion autour des électrodes métalliques [152] .....	71
<b>Fig. II. 18.</b> Sonde multifonctionnelle électro-optique pour l'enregistrement de l'activité neuronale [157]....	73
<b>Fig. II. 19.</b> a) Les différents états de perméabilisation d'une membrane cellulaire en fonction de l'amplitude et de la durée de l'impulsion du champ électrique appliqué [162]. b) Schéma reproduit de Sersa et al. [163] expliquant le processus d'électroperméabilisation dans le cadre de l'électrochimiothérapie.....	74
<b>Fig. II. 20.</b> Diagramme d'énergie détaillant les mécanismes de diffusion Raman spontané Stokes et Anti-Stokes et diffusion Raman stimulée Anti-Stokes cohérente (CARS) .....	75
<b>Fig. II. 21.</b> Représentation de l'ellipsoïde des indices [174].....	79
<b>Fig. II. 22.</b> Effets électro-optiques directs d'origine électronique et indirects d'origine mécanique .....	84

### Chapitre 3 – Figures

<b>Fig. III. 1.</b> Verres de tellurite de composition 70TeO <sub>2</sub> - 25ZnO - 05La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol. %) préparés respectivement à partir d'un creuset a) purement platine avec une teinte orangée (poli) et b) 95% Pt – 5% Au avec une teinte légèrement jaunâtre (non poli) .....	87
<b>Fig. III. 2.</b> Analyse élémentaire par EDX de la composition TZL 70-25-05 (mol. %) pour montrer qu'il n'y a aucune perte avec ou sans couvercle en platine lors de la synthèse .....	88
<b>Fig. III. 3.</b> Photo prise devant le système polariseur-analyseur croisé. En haut, le verre est parfaitement recuit tandis qu'en bas, le recuit n'a pas été bien effectué et le verre présente encore des contraintes mécaniques .....	88
<b>Fig. III. 4.</b> Ensemble des étapes de synthèse du verre 80TeO <sub>2</sub> - 10ZnO - 10Na <sub>2</sub> O (mol. %). Pour des compositions TZL, le profil thermique est identique avec une rampe directe jusqu'à 850°C sans étape de décarbonatation .....	89

<b>Fig. III. 5.</b> Ensemble des étapes de la préparation d'une préforme double indice par les techniques Built-in-Casting et Rod-in-Tube (1 trou normalement contrairement à la photo).....	91
<b>Fig. III. 6.</b> Optimisation du temps d'attente après la coulée de la gaine pendant l'étape de Built-in-Casting .....	92
<b>Fig. III. 7.</b> Photos prises au microscope respectivement d'une clive de fibre a) réalisée à partir uniquement de l'étape de BiC et b) réalisée à partir de l'association BiC + RiT .....	93
<b>Fig. III. 8.</b> a) Schéma détaillant le principe de fonctionnement d'une DSC, ici à flux de chaleur ou ATD [186]. b) Courbe idéale de DSC représentant les évènements thermiques possibles que l'on peut apercevoir chez un matériau .....	94
<b>Fig. III. 9.</b> Courbe classique de dilatométrie d'un verre tellurite .....	96
<b>Fig. III. 10.</b> Schéma d'un viscosimètre à plateaux parallèles et photo d'un échantillon après mesure de viscosité [186].....	97
<b>Fig. III. 11.</b> Schéma pour illustrer le principe de cutback pour mesurer les pertes optiques d'une fibre [39, 47].....	100
<b>Fig. III. 12.</b> Diagramme de Nyquist pour une configuration où la résistance et la capacitance sont en parallèle .....	101
<b>Fig. III. 13.</b> Ensemble du setup utilisé pour la caractérisation des propriétés électriques et de conduction des échantillons TZLN par spectroscopie d'impédance complexe [35] .....	102
<b>Fig. III. 14.</b> Montage mis en place pour la mesure de tension de claquage et rigidité diélectriques des verres étudiés. a) Générateur de haute tension + four. b) Porte-échantillon et contact électrique réalisé avec deux vis en laiton. c) Préparation de l'échantillon.....	103
<b>Fig. III. 15.</b> Image de la surface d'un échantillon prise au microscope montrant l'empreinte laissée après une indentation lors de la mesure de microdureté .....	104
<b>Fig. III. 16.</b> Diagramme ternaire du système $\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ et son domaine vitreux.....	106
<b>Fig. III. 17.</b> Diffractogramme des rayons X des échantillons TZL en faisant varier respectivement a) la teneur en $\text{La}_2\text{O}_3$ ( $\text{TeO}_2$ mol. % fixe) et b) la teneur en $\text{TeO}_2$ . Les deux compositions symbolisées en gras rouge et noir sont celles retenues pour la conception d'une fibre double indice .....	106
<b>Fig. III. 18.</b> Diagramme ternaire du système TZL illustrant l'évolution de la $T_g$ en fonction de la composition .....	107
<b>Fig. III. 19.</b> Graphes de DSC de plusieurs verres TZL avec respectivement une variation de a) la teneur en $\text{La}_2\text{O}_3$ et b) la teneur en $\text{TeO}_2$ . Les thermogrammes ont été volontairement décalés en ordonnée pour plus de clarté. Les deux compositions symbolisées en gras rouge.....	109
<b>Fig. III. 20.</b> Photo d'un verre massif de TZL 70-25-05 (mol. %) après polissage.....	110
<b>Fig. III. 21.</b> Spectres de coefficient d'absorption de l'UV-visible à infrarouge des échantillons de verre TZL en fonction de a) leur teneur en $\text{La}_2\text{O}_3$ et b) leur teneur en $\text{TeO}_2$ . Les deux compositions symbolisées en gras rouge et noir sont celles retenues pour la conception d'une fibre double indice.....	110

<b>Fig. III. 22.</b> Evolution de l'indice de réfraction en fonction de a) la concentration en $\text{La}_2\text{O}_3$ pour 70% de $\text{TeO}_2$ et b) la concentration en $\text{TeO}_2$ pour 5 % de $\text{La}_2\text{O}_3$ . Dépendance de l'indice de réfraction en longueur d'onde en fonction de c) la concentration en $\text{La}_2\text{O}_3$ et d) la concentration en $\text{TeO}_2$ .....	112
<b>Fig. III. 23.</b> Évolution du Volume molaire et de l'OPD des verres TZL étudiés en fonction de a) la concentration en $\text{La}_2\text{O}_3$ et b) la concentration en $\text{TeO}_2$ .....	114
<b>Fig. III. 24.</b> Évolution de l'indice de réfraction à 1.55 $\mu\text{m}$ et de la polarisabilité électronique des verres TZL étudiés en fonction de a) la concentration en $\text{La}_2\text{O}_3$ et b) la concentration en $\text{TeO}_2$ .....	115
<b>Fig. III. 25.</b> Évolution de l'indice de réfraction à 1.55 $\mu\text{m}$ et de la basicité optique des verres TZL étudiés en fonction de a) la concentration en $\text{La}_2\text{O}_3$ et b) la concentration en $\text{TeO}_2$ .....	116
<b>Fig. III. 26.</b> a) et b) Graphique récapitulant l'évolution de l'ensemble des paramètres étudiés tels que l'indice de réfraction à 1.55 $\mu\text{m}$ , le volume molaire, l'OPD, la basicité optique et la polarisabilité électronique en faisant varier respectivement la concentration de $\text{La}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2$ dans les verres TZL. c) et d) Evolution de l'indice de réfraction en fonction respectivement du taux spatial de remplissage optique $R_m/V_m$ et du produit $R_m \times \text{OPD}$ .....	117
<b>Fig. III. 27.</b> a) Spectres d'absorption des compositions TZL 70-25-05 et TZN 80-10-10 réalisées en atmosphère libre et en boîte à gants. b) Comparaison des pertes obtenues sur fibre monoindice pour ces mêmes compositions .....	119
<b>Fig. III. 28.</b> Évolution de la $T_g$ des verres TZLN .....	121
<b>Fig. III. 29.</b> Spectres Raman des verres TZLN normalisés à partir de l'aire sous la courbe .....	122
<b>Fig. III. 30.</b> a) Fitting, déconvolution et attribution des pics du spectre TZLN 0%, b) Ration $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ en fonction de l'ajout de $\text{Na}_2\text{O}$ et Tableau représentant l'ensemble des bandes caractéristiques d'un verre de tellurite avec leur attribution et leur intensité pour chaque composition [198], [200] .....	123
<b>Fig. III. 31.</b> Spectre d'absorption dans l'infrarouge des verres TZLN .....	124
<b>Fig. III. 32.</b> Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en $\text{Na}_2\text{O}$ et dépendance de l'indice de réfraction en longueur d'onde en fonction de la concentration en $\text{Na}_2\text{O}$ .....	125
<b>Fig. III. 33.</b> Évolution de l'indice de réfraction et de l'OPD en fonction de la teneur en $\text{Na}_2\text{O}$ et en fonction du taux $R_m/V_m$ .....	127
<b>Fig. III. 34.</b> Conductivité des verres TZLN et Évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en $\text{Na}_2\text{O}$ .....	127
<b>Fig. III. 35.</b> Diagramme binaire Or-Etain .....	128
<b>Fig. III. 36.</b> Préparation de la préforme multimatériaux avec l'insertion des fils métalliques et profil de température de l'étape de recuit avant fibrage .....	129
<b>Fig. III. 37.</b> a) Image de la section de la fibre hybride TZN/métal prise au microscope. b) Image de la tranche de la fibre prise à la binoculaire témoignant de l'apparition de bourrelets et des irrégularités de diamètre des électrodes métalliques. c) Présence de bulles à l'interface verre/métal observé au MEB .....	130



<b>Fig. III. 38.</b> a) Image de la section de la fibre hybride TZL/métal prise au microscope. b) Image de la tranche de la fibre prise au binoculaire. c) Image de la section de la fibre hybride TZL/métal vu au MEB pour vérifier la qualité de l'interface verre/métal .....	131
<b>Fig. III. 39.</b> a) Images topographiques et de phase de la fibre par AFM pour vérifier la qualité de l'interface verre/métal (zoom progressif) .....	132
<b>Fig. III. 40.</b> a) Profil choisi pour l'analyse élémentaire par EDX (trait rouge) passant par les deux électrodes et le cœur de la fibre. b) Évolution élémentaire le long de ce profil .....	132
<b>Fig. III. 41.</b> Vérification de la continuité des électrodes le long de la fibre hybride en mesurant la résistance électrique à l'aide d'un multimètre et $R = f(L)$ afin de comparer la résistivité expérimentale en noire avec la valeur théorique en rouge .....	134
<b>Fig. III. 42.</b> Apposition de micro-pontes en tungstène en sortie de fibre pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe .....	135
<b>Fig. III. 43.</b> a) Système mis en place pour polir mécaniquement la tranche d'une fibre afin d'accéder aux électrodes métalliques. b) Zoom sur la roulette où est déposée le papier de SiC et sur lequel la fibre est polie par rotation. c) Travaux de K. Guo et al. : polissage pour exposer le cœur de la fibre .....	136
<b>Fig. III. 44.</b> Modélisation 2D et maillage de la section transversale de la fibre hybride. Tableau récapitulatif de l'ensemble des propriétés matériaux demandées et renseignées par le logiciel .....	137
<b>Fig. III. 45.</b> Condition limite avec mise à la terre de la surface externe de la fibre : a) Simulation de l'évolution du potentiel électrique au sein de la fibre après application d'une tension $V_0 = 100V$ . b) Travaux de polarisation thermique de N. Myrén et al. [143] où on peut voir une région de déplétion autour d'une des électrodes pour une configuration Anode $+V_0$ et Cathode $0V$ . c) Simulation de l'évolution du champ électrique avec ses lignes de champ dans les mêmes conditions .....	139
<b>Fig. III. 46.</b> Sans condition limite à la surface de la fibre : Simulation de l'évolution du potentiel électrique au sein de la fibre après application d'une tension $V_0 = 100V$ a) pour une distance électrode-électrode centre à centre de $40\mu m$ et b) pour une distance de $100\mu m$ . Simulation de l'évolution du champ électrique avec ses lignes de champ dans les mêmes conditions c) pour une distance de $40\mu m$ et d) pour une distance de $100\mu m$ .....	140
<b>Fig. III. 47.</b> Évolution du champ électrique au sein des conducteurs .....	140
<b>Fig. III. 48.</b> Évolution du champ électrique en fonction de la distance électrode-électrode le long du diamètre passant par le cœur de la fibre et les deux électrodes ( $100\mu m$ correspond au centre de la fibre) .....	141
<b>Fig. III. 49.</b> a) Evolution de la norme du champ électrique au centre de la fibre ( $x = 0 ; y = 0$ ) en fonction de la distance inter-électrode et de la tension appliquée. La rigidité diélectrique des verres TZL est symbolisée en rouge en pointillé. b) Comparaison de l'évolution de la norme du champ électrique dans les mêmes conditions pour des valeurs obtenues par la simulation et par la théorie. c) Evolution de la norme du champ électrique pour un point proche du conducteur. d) Cartographie de la norme du champ électrique dans l'ensemble du cœur de la fibre à $y=0$ .....	142

**Fig. III. 50.** Simulation de la perturbation du champ électrique de l'onde optique dans le cœur due à la proximité des électrodes métalliques. Aspiration progressive du mode qui se déforme pour devenir de forme elliptique..... 143

**Fig. III. 51.** a) Evolution des pertes optiques suite à l'application d'un fort champ électrique en fonction de la distance cœur-électrode. b) Même évolution en échelle logarithmique ..... 143

### Chapitre 3 - Tables

**Table. III. 1.** Tableau récapitulatif de l'ensemble des précurseurs utilisés à l'ICB et au COPL en fonction de leur pureté et de leur fabricant.....87

**Table. III. 2.** Tableau récapitulatif de l'ensemble des propriétés thermiques des verres TZL (en gras, les compositions réunissant aisément les critères de vitrification et de stabilité thermique pour le fibrage)... 108

**Table. III. 3.** Tableau récapitulatif de l'ensemble des indices de réfraction des verres TZL ..... 111

**Table. III. 4.** Tableau rassemblant l'ensemble des coefficients de Sellmeier A, B et C des compositions TZL étudiées ..... 111

**Table. III. 5.** Tableau réunissant pour les différentes séries de verre TZL étudiées des paramètres tels que leur densité  $\rho$ , leur masse molaire M, leur volume molaire  $V_m$ , leur réfraction molaire  $R_m$ , leur indice de réfraction n, leur polarisabilité  $\alpha$ , leur OPD et leur basicité optique  $\Lambda_{th}$  ..... 113

**Table. III. 6.** Tableau récapitulatif des propriétés thermiques et optiques des deux compositions TZL sélectionnées pour la fabrication de notre fibre optique double indice ..... 118

**Table. III. 7.** Tableau comparatif des propriétés mécaniques des compositions TZL 70-25-05 et TZN 80-10-10 mesurées sur massif pour la microdureté Vickers et sur fibre pour la résistance maximale à la traction ..... 120

**Table. III. 8.** Tableau récapitulatif de l'ensemble des indices de réfraction des verres TZLN..... 124

**Table. III. 9.** Tableau rassemblant l'ensemble des coefficients de Sellmeier A, B et C des compositions TZLN étudiées ..... 125

**Table. III. 10.** Tableau réunissant des paramètres tels que la densité  $\rho$ , la masse molaire M, le volume molaire  $V_m$ , la réfraction molaire  $R_m$ , l'indice de réfraction n, la polarisabilité  $\alpha$ , l'OPD et la basicité optique de l'ensemble des verres TZLN ..... 126

### Chapitre 4 – Figures

**Fig. IV. 1.** a) Constante Kerr, notée ici B, de plusieurs verres commerciaux et compositions étudiées dans la littérature [210] (H-series : Compositions riches en métaux lourds de type  $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ ), (S-series :  $Na_2O - K_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$ ). b) Evolution de la constante Kerr pour un système  $(66-x)SiO_2 - xNb_2O_5 -$

19L <sub>12</sub> O – 11K <sub>2</sub> O – 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2CdO en fonction de la concentration en Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [214]. c) Evolution de la constante Kerr en fonction du temps de traitement thermique amenant à la formation d'une vitrocéramique [210].	146
<b>Fig. IV. 2.</b> Schéma du montage optique conçu pour évaluer l'effet Kerr électro-optique de nos échantillons à 632 nm.....	147
<b>Fig. IV. 3.</b> Partie électrique du setup : Générateur haute tension et Sonde haute tension relié à un multimètre en parallèle de la cellule Kerr.....	148
<b>Fig. IV. 4.</b> Schéma du setup pour évaluer la dispersion chromatique de la constante Kerr électro-optique .....	148
<b>Fig. IV. 5.</b> Cellule Kerr n°1 : Etai en PLA imprimé en 3D dans lequel on vient serrer l'échantillon vitreux. La tension est appliquée à l'aide de pinces crocodiles connectées à des rubans adhésifs en cuivre apposés sur des couches minces Pt-Pd déposées sur les deux.....	149
<b>Fig. IV. 6.</b> Cellule Kerr n°2 : Bloc en PLA imprimé en 3D composé de deux barrettes de cuivre jouant le rôle d'électrodes et d'un couvercle.....	150
<b>Fig. IV. 7.</b> Cellule Kerr n°3 : Immersion de l'ensemble du système dans de l'huile de silicone.....	151
<b>Fig. IV. 8.</b> Analyse élémentaire de la composition 90TeO <sub>2</sub> - 10NbO <sub>2.5</sub> (94.74TeO <sub>2</sub> - 5.26Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	152
<b>Fig. IV. 9.</b> Synthèse des échantillons de verre de tellurite pour la mesure d'effet Kerr : barrettes "1 étage" et "2 étages" .....	153
<b>Fig. IV. 10.</b> Méthode de polissage des barrettes tellurites pour la mesure d'effet Kerr.....	154
<b>Fig. IV. 11.</b> Dépôt des couches minces Pt-Pd par sputtering à l'aide d'un masque conçu spécifiquement (ci-haut).....	154
<b>Fig. IV. 12.</b> Méthode n°1 : mesure de l'effet Kerr par détermination de la position de l'analyseur où on obtient un minimum d'intensité .....	156
<b>Fig. IV. 13.</b> Méthode n°2 : Détermination de la valeur de la constante Kerr en étudiant l'évolution du déphasage induit en fonction du carré du champ électrique appliqué .....	158
<b>Fig. IV. 14.</b> Détermination de la tension demi-onde de la céramique PLZT en traçant le ratio I/I <sub>0</sub> en fonction de la tension appliquée [222].....	159
<b>Fig. IV. 15.</b> a) Evolution du déphasage induit dans l'échantillon référence 90TeO <sub>2</sub> – 10NbO <sub>2.5</sub> en fonction du carré du champ électrique appliqué avec ou sans couches minces déposées. b) Simulation de la norme du champ électrique et de ses lignes de champ via Comsol en prenant en considération les couches d'air et les couches minces.....	160
<b>Fig. IV. 16.</b> Vérification de la composition élémentaire des verres TZL et TZLN par EDX .....	161
<b>Fig. IV. 17.</b> a) Evolution de la constante Kerr en fonction de la concentration en TeO <sub>2</sub> avec une teneur en La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fixe. b) Confirmation de l'effet Kerr avec une évolution quadratique du déphasage induit en fonction du champ électrique appliqué .....	163
<b>Fig. IV. 18.</b> Photo de l'échantillon TZL 62.5 - 32.5 - 05 en polariseur/analyseur croisé montrant la présence de microcristaux au sein du volume et diffractogramme obtenu par DRX de cette même composition ne présentant aucun pic de cristallisation .....	164

<b>Fig. IV. 19.</b> Spectre Raman de la série TZL (95-y) TeO <sub>2</sub> – x ZnO – 05 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Mesures et analyses réalisées par M. Evrard et al. ....	165
<b>Fig. IV. 20.</b> Evolution de la constante Kerr en fonction de la concentration en La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec une teneur en TeO <sub>2</sub> fixe.....	167
<b>Fig. IV. 21.</b> Evolution de la constante Kerr en fonction de la concentration en Na <sub>2</sub> O dans les verres TZLN .....	170
<b>Fig. IV. 22.</b> Evolution non linéaire du déphasage induit en fonction du champ électrique appliqué montrant que lors de notre étude, nous mesurons bien l'effet Kerr malgré vraisemblablement la formation de motif cristallin.....	172
<b>Fig. IV. 23.</b> Dynamique d'évolution du signal lors de l'application d'un champ électrique .....	173

## Chapitre 4 - Tables

<b>Table. IV. 1.</b> Propriétés thermiques et physiques de la composition 94.74 TeO <sub>2</sub> - 5.26 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	153
<b>Table. IV. 2.</b> Tableau confirmant les compositions élémentaires des barrettes TZL et TZLN synthétisées (mesures prises sur 3 sites).....	162
<b>Table. IV. 3.</b> Tableau récapitulatif des mesures de l'effet Kerr pour les différentes séries des verres TZL avec l'évolution de paramètres tels que la constante Kerr, le coefficient Kerr S, la biréfringence induite et la tension demi-onde .....	169
<b>Table. IV. 4.</b> Tableau récapitulatif de la mesure de l'effet Kerr pour la série des verres TZLN avec l'évolution de paramètres tels que la constante Kerr, le coefficient Kerr S, la biréfringence induite et la tension demi-onde.....	171

## Chapitre 5 - Figures

<b>Fig. V. 1.</b> Diagramme ternaire du système Ge - Se – Te montrant le domaine vitreux des compositions riches en tellure (droite) et riches en sélénium (gauche) [240] .....	176
<b>Fig. V. 2.</b> a) Pesée des précurseurs en boîte à gants. b) Four à bascule pour la synthèse. c) Ampoule de silice sous vide et scellée contenant l'ensemble des précurseurs. d) Barreau de chalcogénure de composition GST synthétisé .....	177
<b>Fig. V. 3.</b> a) Perçage du barreau de gaine pour insérer la tige de cœur et former la préforme double indice. b) Clive prise au MEB de la fibre chalcogénure GST double indice [240].....	178
<b>Fig. V. 4.</b> Indice de réfraction calculé en fonction de la longueur d'onde des compositions GST de cœur et de gaine [111].....	179

<b>Fig. V. 5.</b> a) Spectres de transmission des compositions GST de cœur et gaine purifiées avec une épaisseur respective de 5.9 mm et 3.8 mm. b) Spectre d'atténuation des fibres monoindice purifiés de même composition [111], [240].....	180
<b>Fig. V. 6.</b> Tiges GST cœur/gaine préparées par fibrage.....	182
<b>Fig. V. 7.</b> Perçage de la préforme PES avec trois trous tangents pour l'insertion de la structure double indice GST et des électrodes InSn.....	182
<b>Fig. V. 8.</b> Schéma de la conception de la fibre hybride GST/InSn/PES dans le but d'obtenir un diamètre de cœur de 10 $\mu\text{m}$ (jaune = PES, gris = InSn, rouge = GST gaine et rose = GST cœur) .....	183
<b>Fig. V. 9.</b> Influence du dégazage du PES avant fibrage, à gauche avec étape préalable de dégazage à droite sans dégazage.....	183
<b>Fig. V. 10.</b> Préforme multimatériaux GST / InSn / PES par Rod-in-Tube .....	184
<b>Fig. V. 11.</b> a) Clive de la fibre hybride GST / InSn / PES prise au microscope. b) Photo de la tranche de la fibre prise à la binoculaire .....	185
<b>Fig. V. 12.</b> DSC de la fibre multimatériaux GST / InSn / PES.....	185
<b>Fig. V. 13.</b> Mesure de la résistance électrique en fonction de la longueur des fibres hybrides GST / InSn / PES et comparaison des valeurs de résistivité théoriques et expérimentales .....	186
<b>Fig. V. 14.</b> Connection des électrodes de la fibre à un circuit électrique externe par immersion et dissolution du PES dans le dichlorométhane.....	187
<b>Fig. V. 15.</b> Spectres de transmission des échantillons GSTNS présentant des épaisseurs de 1 mm.....	189
<b>Fig. V. 16.</b> Spectres de transmission des verres GSTNC (épaisseur : 1 mm).....	189
<b>Fig. V. 17.</b> Mise en évidence de la formation de nanocristaux de NaCl dans les verres GSTNS à l'aide a & b) d'images prises au MEB et c & d) d'une cartographie élémentaire par EDX respectivement des éléments Na et Cl.....	190
<b>Fig. V. 18.</b> Courbes de conductivité des verres GSTNS. b) Evolution de leur énergie d'activation ( $E_a$ ) en fonction de la concentration en $\text{Na}_2\text{S}$ .....	191
<b>Fig. V. 19.</b> 2 <sup>nd</sup> étape de purification du verre GST par distillation en série du verre .....	192
<b>Fig. V. 20.</b> Barreau de GST purifié de 16 mm de diamètre et 6.8 cm de long pour la mesure d'effet Kerr .....	192
<b>Fig. V. 21.</b> a) Polissage du barreau purifié à l'aide de patins en acier inox. b) Obtention d'une lame Kerr GST de 2.35 mm d'épaisseur et 6.8 cm de long.....	193
<b>Fig. V. 22.</b> Vérification de la transparence et de la qualité de la barrette GST préparée à l'aide d'une caméra IR.....	193
<b>Fig. V. 23.</b> Effet Kerr 20Ge-60Se-20Te : Evolution linéaire du déphasage induit en fonction du carré du champ électrique appliqué.....	194

## Chapitre 5 - Tables

<b>Table. V. 1.</b> Ensemble des précurseurs et leurs propriétés utilisés pour la synthèse des verres GST.....	176
<b>Table. V. 2.</b> Tableau réunissant les propriétés thermiques et physiques des compositions GST de coeur et de gaine telles que leur Tg, leur température de fibrage et leur densité .....	178
<b>Table. V. 3.</b> Valeurs de Tg et densité des verres GSTNS et GSTNC.....	188

*La plus grande gloire n'est pas de ne  
jamais tomber, mais de se relever à  
chaque chute. – Nelson Mandela.*

# Remerciements

J'ai pu m'apercevoir que mener à bien une thèse n'est pas un long fleuve tranquille. Il faut pour cela surmonter les nombreux obstacles et difficultés qui se présentent et y faire face avec un mental et une positivité sans faille. Cependant, l'accomplissement de ce doctorat n'aurait pas pu aboutir sans l'encadrement, les précieux conseils, la patience et la bonne humeur de nombreuses personnes que j'ai côtoyées pendant toutes ces années.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mes deux directeurs de thèse le Pr. **Frédéric Smektala** à l'Université de Bourgogne Franche-Comté et le Pr. **Younès Messaddeq** à l'Université Laval pour m'avoir accepté et accueilli dans leur équipe de recherche respective mais également pour leur encadrement et leur enthousiasme qui ont fortement contribué au bon déroulement de la thèse.

Je souhaite également adresser mes remerciements aux Pr. **Gaëlle Delaizir** de l'Université de Limoges et Pr. **Réal Vallée** de l'Université Laval, tous deux rapporteurs et au maître de conférences **Andréa Piarristeguy** de l'Université de Montpellier et au Pr. **Philippe Grelu** de l'Université de Bourgogne Franche-Comté, tous deux examinateurs d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et pour l'intérêt qu'il y porte.

Je remercie aussi chaleureusement toutes les personnes que j'ai pu rencontrer et avec qui j'ai pu échanger pendant toutes ces années dans les deux laboratoires.

A Dijon, je remercie **Frédéric Désévéday, Jean-Charles Jules, Grégory Gadret, Claire-Hélène Brachais, Pierre Mathey, Clément Strutynski, Olivier Bidault, Bertrand Kibler et Christophe Aquilina** pour leur aide au quotidien, leur partage de connaissances et leur bonne humeur communicative.

A Québec, je remercie **Yannick Ledemi** pour ses précieux conseils lors de la première année, **Julie Fréchette** et **Jean-Luc Delarosbil**. Je pense aussi aux techniciens **Steeve Morency, Patrick Larochelle, Stéphane Gagnon** qui ont su trouver des solutions à la plupart de mes problèmes.

Enfin, une cotutelle peut être difficile à gérer que cela soit professionnelle mais surtout personnelle et émotionnelle avec la distance établie avec ses proches sur de longs mois. C'est pourquoi, je remercie vivement les nombreux doctorants et post-doctorants avec qui j'ai pu fonder une relation indescriptible :

A Dijon, **Marianne Evrard, Rémi Bizot, M. DFCO Jérémie Girardot, Coach Saïd Hamdi, Arnaud Lemièrre, Estéban Serrano et Damien Bailleul**.

A Québec, **Nathaly Colmenares, Thomas Meyneng & Maude-Elise Saint-Germain, Brice Bellanger, Théo Guérineau, Simon Kaiser, Geoffrey Louvet, Rodrigo Ferreira Falci**. Il manque une personne... Comment oublier Monsieur **Wagner Correr** pour qui je suis fortement reconnaissant et à qui je dois



beaucoup pendant ces années pour sa persévérance, sa patience et les nombreuses connaissances qu'il a su me transmettre. On aura su venir à bout de cet effet Kerr ! Une mention aussi pour la coloc' du 123 rue Fraser, **Agathe Léonard, Camille Ryo et Raphaël Pereira** avec qui j'ai passé des moments inoubliables.

J'adresse également mes remerciements à l'Agence Nationale de la Recherche en France (ANR-17-CE08-0042-04, projet PROTEus), le Programme de Chaire d'Excellence en Recherche du Canada (CERC) en Innovation Photonique, le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Ingénierie du Canada (NSERC), le Conseil de la Région française Bourgogne Franche-Comté, le programme européen FEDER et EIPHI Graduate School (ANR-17-EURE-0002) pour leur soutien financier tout au long de ce doctorat.

Enfin, il me tient à cœur de remercier ma famille pour m'avoir supporté et encouragé depuis le début. Je pense à mon père pour son sens du sacrifice envers ses fils, mes deux frères, mes grands-parents, ma marraine, Mitch, mon parrain et Caroline.

# Introduction

Pour répondre aux besoins croissants de la société ou atteindre des nouvelles prouesses technologiques, il y a toujours eu cette nécessité dans la communauté scientifique de pousser les limites technologiques. Dans le domaine des matériaux, nous sommes toujours à la recherche de nouveaux matériaux ou composants plus performants, compacts, multifonctionnels et idéalement biodégradables ou recyclables. De nos jours, le meilleur moyen pour répondre à cette demande est le développement de systèmes hybrides multimatériaux où on associe différents matériaux non-miscibles apportant des propriétés diverses afin d'atteindre une structure finale avec des fonctionnalités uniques et inatteignables avec un monomatériau [1]. Par exemple, le béton armé réalisé à partir de béton dans lequel on vient insérer une armature en acier permet d'obtenir un matériau final avec des propriétés mécaniques renforcées. Ainsi, les systèmes multimatériaux suscitent un grand intérêt dans la recherche et l'industrie en raison des nombreuses perspectives et applications qu'ils peuvent offrir dans des secteurs tels que la médecine, l'aéronautique et l'environnement. Un des meilleurs exemples pour témoigner de cet intérêt est l'émergence des matériaux composites constitués de renforts (ex : fibres de carbone, verre ou aramide) résistants aux contraintes mécaniques et une matrice (ex : résine polymérique) conçue pour transmettre les efforts mécaniques subis par le matériau aux renforts. Par ailleurs, ces matériaux ont pris un essor considérable dans le domaine de l'aéronautique et l'aérospatial afin de remplacer les structures en acier, réduisant ainsi le poids des appareils et par conséquent la consommation de kérosène en vol.

Parmi ces systèmes multimatériaux et avec les importants progrès réalisés dans les procédés de fibrage avec l'essor des fibres optiques pour les télécommunications, la communauté scientifique s'intéressa à la possibilité de concevoir des fibres hybrides, c'est-à-dire des structures miniatures, compactes, multifonctionnelles et flexibles à haute déformation mécanique [2, 3]. En effet, basé sur la technique traditionnelle de fibrage, il est envisageable par étirage thermique de passer d'une architecture macroscopique appelée « préforme » à des kilomètres de longueur de fibres d'un diamètre de l'ordre de la centaine de micromètres tout en conservant par homothétie la géométrie transversale de la préforme. Ces fibres hybrides multimatériaux représentent un fort potentiel et des solutions prometteuses dans de nombreux secteurs tels que l'optoélectronique, l'intelligence artificielle, la robotique, la médecine ou la défense. De plus, ce concept intéresse également le domaine de la photonique dans le but d'allier les propriétés remarquables des verres (transparence, guidage de la lumière) avec celles d'autres matériaux tels que les métaux, les semiconducteurs ou les polymères.

C'est dans la poursuite de cet intérêt que s'inscrit ce projet de doctorat avec la volonté et l'objectif de rechercher à élaborer des fibres hybrides multimatériaux verre/métal afin de combiner une fonction de propagation d'un signal optique large bande dans le moyen infrarouge et une fonction de transport électrique. Une fibre avec une architecture conjuguant des caractéristiques électriques et optiques dans une

structure de guidage d'onde unique et étirée permettra de développer des fonctionnalités électro-optiques de manière indépendantes ou simultanées. Au cours des dernières années, de nombreux designs et techniques ont été mis en œuvre pour obtenir des électrodes métalliques continues le long d'une fibre optique : le remplissage de trous par du métal fondu post-fibrage [4], l'alimentation de la préforme avec une bobine de fil pendant le procédé de fibrage [5], la technique Stack-and-draw [6] ou l'insertion manuelle de fils métalliques avant fibrage [7]. Dans la littérature, ces fibres varient donc selon le choix des matériaux sélectionnés, les techniques de fabrication employées et les géométries visées. Cependant, un point commun subsiste : elles sont toutes majoritairement à base de verres de silice  $\text{SiO}_2$ . Une des particularités de ce projet de doctorat est donc le choix de se tourner vers des matrices vitreuses différentes telles que les verres de tellurite et les verres de chalcogénure en raison de leur large fenêtre de transmission dans le moyen-infrarouge, des fortes propriétés d'optique non-linéaire et des températures de transition vitreuse relativement basses compatibles avec de nombreux métaux et polymères dans la perspective de concevoir des fibres optiques multimatériaux. L'utilisation de matériaux transparents dans le domaine de l'infrarouge moyen suscite un fort intérêt pour la réalisation de lasers chirurgicaux ou de capteurs car c'est dans cette gamme spectrale que l'on peut identifier la signature chimique de nombreuses molécules d'intérêt [8].

Outre le domaine médical et de la détection, une telle fibre pourrait être une solution prometteuse dans le secteur des télécommunications en tant que modulateur électro-optique. En effet, par application d'un fort champ électrique externe, il est possible de venir modifier les propriétés d'une onde optique telles que son amplitude, sa phase, son état de polarisation ou sa direction de propagation. C'est pourquoi, dans cette thèse, nous nous sommes intéressés également à l'étude de l'effet Kerr électro-optique qui est à l'origine de cette modification dans les verres et qui représente une rotation de la polarisation de la lumière lorsqu'un matériau diélectrique transparent est soumis à un champ électrique.

Cette thèse s'inscrit dans le projet ANR PROTEus (Printing of exotic multimaterials fibers) et est une cotutelle dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) à l'Université de Bourgogne Franche-Comté à Dijon (France) et le Centre d'Optique, Photonique et Laser à l'Université Laval à Québec (Canada). Ainsi, les travaux de thèse se sont appuyés sur les expertises et ressources des deux équipes de la manière suivante :

**ICB** : La synthèse et la caractérisation des verres de tellurite et de chalcogénure et la conception et l'optimisation des fibres optiques multimatériaux.

**COPL** : La caractérisation des fibres optiques multimatériaux réalisées à l'ICB, la préparation des échantillons et la mise en place d'un banc de mesure pour l'effet Kerr électro-optique et les simulations numériques réalisées via le logiciel Comsol afin de cartographier le champ électrique au sein de la fibre en fonction de la distance électrode-électrode.

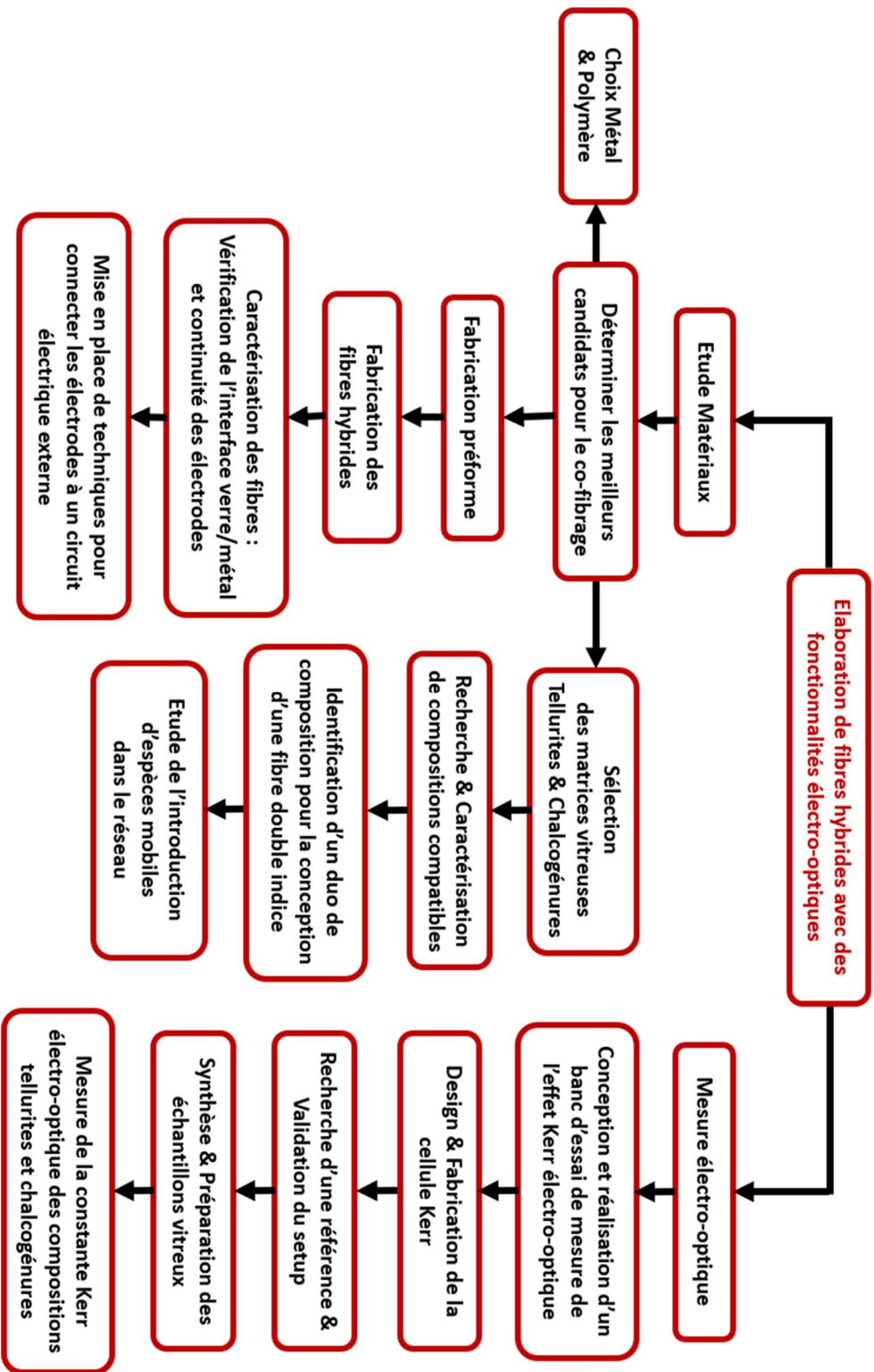


Figure 1. Diagramme récapitulatif de la structure de la thèse

# Chapitre 1 – Du verre aux fibre optiques

## I. Généralités sur les verres

### I.1. Un peu d'histoire

Le verre est un des matériaux les plus anciens utilisé par l'Homme. Sa faculté à transmettre et à réfléchir la lumière sur une grande plage de longueur d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain, sa durabilité, son coût attractif et ses nombreuses possibilités de mise en forme font de ce matériau un élément essentiel dans notre vie de tous les jours. Le verre a révolutionné notre quotidien avec l'apport d'objets maintenant indispensables dans les domaines domestiques avec les vitres à nos fenêtres apportant un éclairage à partir de la lumière extérieure sans déperdition de chaleur, artistiques et scientifiques avec l'émergence de la physique optique.

Les premières traces de son utilisation remonte à la Préhistoire avec l'utilisation de l'obsidienne, verre naturel d'origine volcanique issu du refroidissement brutal de laves très riches en silice, comme pointes de flèches (Fig. I.1).



**Fig. I. 1.** Pointes de flèches en obsidienne, verre naturel d'origine volcanique

Les premiers verres fabriqués par l'Homme semblent dater d'environ 12000 ans avant J.-C. avec des glaçures ou émaux qui sont des enduits vitrifiables que l'on pose à la surface de céramiques afin de les durcir ou à l'époque de les décorer. La manière d'élaborer un verre quant à elle fut probablement découverte en Mésopotamie il y a environ 4500 ans avant J.-C. Selon l'historien romain Pliny l'Ancien dans son œuvre *Naturalis Historia* [9], le verre fut découvert accidentellement par des marchands phéniciens sur une plage. Ces derniers, n'ayant pas de pierres à portée de main pour réaliser le foyer leur permettant de cuire leurs aliments, ont utilisé des blocs de natron (carbonate de sodium naturel). Ils s'aperçurent qu'avec l'effet de la chaleur, le sable et le natron se sont transformés en un liquide visqueux inconnu qui s'écoulait du foyer. Cette histoire est présentée comme à l'origine du verre. Les premiers objets artisanaux en verre ont été découverts en Égypte 3000 ans avant J.-C. A cette époque, le verre était considéré comme un matériau précieux et utilisé principalement comme bijoux ou comme offrandes dans les tombes des Pharaons. Il

s'agissait de verres silico-sodo-calciques, proches des verres industriels actuels, obtenus en fondant ensemble de la silice (sable) qui est l'élément vitrifiant, un stabilisant tel que la chaux et des sels alcalins appelés « fondants » tels que la soude extraite des cendres de végétaux marins comme la salicorne (principalement au Proche-Orient et en Italie) ou la potasse extraite des cendres forestières à base de hêtres et de fougères qui vont venir abaisser la température de fusion de la silice [10].

Il existe plusieurs périodes dans l'histoire de la fabrication du verre. La première, celle du moulage qui fut la seule technique employée jusqu'au début de l'Empire Romain. Parmi les méthodes de moulage les plus répandues, on retrouve la technique « d'enduction sur noyau » qui consistait à venir apposer du verre en fusion autour d'un noyau en sable. Après refroidissement, celui-ci était enlevé afin d'obtenir les premières pièces en verre creuses telles que des bouteilles. A partir de la première moitié du I<sup>er</sup> siècle avant J.-C., les Phéniciens inventèrent la technique du soufflage qui permit d'améliorer considérablement la qualité des pièces en verre et de créer des objets plus grands en moins de temps. Cette technique qui ne diffère pas énormément de celle qu'on connaît de nos jours, s'est ensuite répandue dans toute l'Europe avec l'expansion de l'Empire Romain. Le soufflage s'effectue en plusieurs étapes. La première est le cueillage : elle consiste à prélever dans le four une boule de verre fondu à l'aide d'une canne creuse métallique. La boule de verre est ensuite roulée sur le marbre pendant l'étape de marbrage afin d'être centrée parfaitement pour le soufflage. L'artisan va ensuite introduire une première bulle d'air en soufflant à l'extrémité de la canne, puis va répéter des étapes successives de soufflage et de réchauffage afin de former et développer ce que l'on appelle la « paraison » jusqu'à ce qu'il obtienne le volume de verre creux qu'il désire pour sa pièce finale (Fig. I.2) [11, 12]. La fabrication de verre plat débute également vers la première moitié du I<sup>er</sup> siècle en coulant du verre fondu sur une plaque de pierre plate et en l'étalant autant que possible. Pour témoigner de cela, les archéologues retrouvèrent des débris de verre de fenêtres et de cadre dans les fouilles de Pompéi et d'Herculanum [13, 14]. A partir du III<sup>ème</sup> siècle, le verre incolore fit son apparition avec l'utilisation de bioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ) appelé aussi « savon des verriers » qui va venir jouer le rôle de purificateur afin de limiter la présence d'oxydes métalliques issus de la silice responsable de la teinte de certains verres. Avec cela, la fabrication de verre plat soufflé pour réaliser des vitres émergea avec notamment deux techniques : le soufflage en manchon et le soufflage en couronne qui apparaissent entre le II<sup>ème</sup> et le V<sup>ème</sup> siècle. Le soufflage en manchon fut développé dans l'Est de la France et en Europe centrale et consiste à réaliser une grande et longue bouteille par soufflage, puis d'enlever les deux extrémités afin d'obtenir un cylindre, de le découper dans la longueur et de l'ouvrir afin de produire une feuille de verre rectangulaire (Fig. I.3) [15, 16]. Le soufflage en couronne qui fut lui initié en Normandie et en Angleterre, consiste à former le verre sous forme de poire en soufflant et chauffant, puis d'aplatir son extrémité afin d'obtenir un disque plat par la force centrifuge (Fig. I.3) [15, 16].

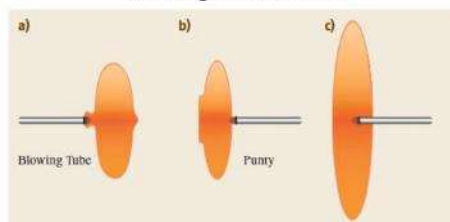


**Fig. I. 2.** Objets en verre fabriqués au Moyen Age. La couleur verdâtre est due aux impuretés d'oxyde de fer présents dans la silice. Artisan soufflant le verre en fusion à l'aide d'une canne  
(Issue d'un article de L'Express, 24/10/2018)

**Soufflage en manchon**



**Soufflage en couronne**



**Fig. I. 3.** Soufflage en manchon (haut) : Formation d'un cylindre, puis découpage des extrémités et ouverture dans la longueur pour obtenir une plaque rectangulaire (issue d'une vidéo de Musée de Cluny). Soufflage en couronne (bas) : formation d'une poire avec une extrémité aplatie, puis obtention d'un plateau circulaire à l'aide de la force centrifuge

[16]

Pendant la Renaissance, les verreries vénitiennes de Murano deviennent le centre de la fabrication du verre en parvenant notamment à éliminer, par lixiviation, les éléments colorants contenus dans les cendres végétales tels que les éléments alcalino-terreux insolubles et l'oxyde de fer. Ils furent capables, ainsi d'obtenir un verre clair qu'ils appelèrent « le cristallo » et qui permit aux verreries vénitiennes d'asseoir leur domination sur le marché du verre pendant des siècles. En France, c'est autour du milieu du XVIIème siècle, que Colbert décide de créer La Manufacture Royale de Saint-Gobain afin de concurrencer le monopole vénitien et de fabriquer les glaces et vitres du Château de Versailles pour Louis XIV. Les cristalleries de Baccarat sont fondées en 1765. En Amérique du Nord, la première fabrication de verre est tardive et remonte à 1608, mais la première véritable verrerie ne fut créée qu'en 1739. La fabrication du verre au Canada remonte quant à elle au XIXème siècle.

Ce ne fut qu'au XXème siècle, et principalement après la Seconde guerre mondiale que la technologie verrière et la recherche scientifique commencèrent à travailler en collaboration étroite et permirent l'émergence de nombreuses innovations. Dans les années 1930, le physicien William Zachariasen apporte une meilleure compréhension de la structure du verre et établit les règles de formation de celui-ci. Cette meilleure connaissance de la structure vitreuse amena notamment dans les années 1950 à l'apparition de la troisième phase majeure de l'histoire de la fabrication du verre. L'invention d'une technique de fabrication en série de verre plat à moindre coût révolutionna totalement l'industrie verrière et permit un essor de l'utilisation de ce matériau. Cette méthode d'étirage continu est permise grâce au procédé « float » qui signifie flotter ou nager à la surface en anglais. Lors du processus, un ruban de verre sort d'une cuve de fusion et est dirigé vers un bain d'étain liquide. La densité du verre permet à celui-ci de flotter sur l'étain qui a une surface lisse et confère ainsi au verre une planéité parfaite avec une épaisseur régulière. Le ruban de verre est ensuite refroidi lentement, puis recuit, et découpé suivant les dimensions désirées [17] (Fig. I.4).

Depuis, le verre est omniprésent dans notre environnement quotidien et est à l'origine de véritables prouesses technologiques et scientifiques dans de nombreux domaines comme dans le bâtiment et l'architecture avec notamment la réalisation de la plus grande tour du monde Burj Khalifa à Dubaï (828 m) avec 142 000 m<sup>2</sup> de verre utilisé, le développement des télécommunications et du transfert de données avec les fibres optiques, la médecine et la détection avec l'émergence de techniques spectroscopiques ou enfin le confinement de déchets radioactifs dans le nucléaire.



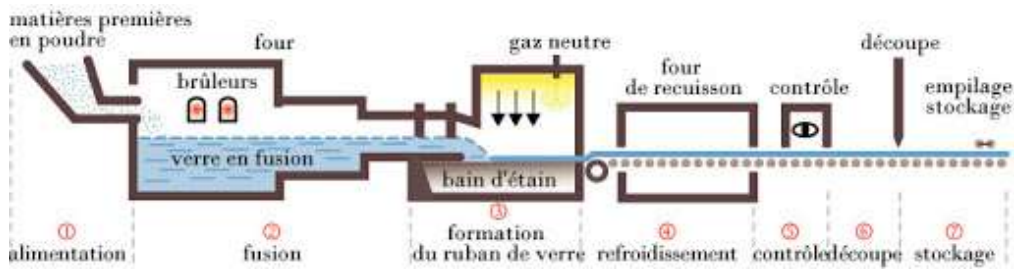


Fig. I. 4. Procédé "float" pour la fabrication en série de verre plat [glassalia.com]

## I.2. Définition

Il est possible de retrouver la matière sous divers états (solide, liquide ou gaz) en fonction de la pression et la température. Définir le verre ou l'état vitreux est complexe car celui-ci se situe entre ces différents états. Il se rapproche du solide de par sa très grande viscosité et sa grande résistance aux forces de cisaillement. Il est d'ailleurs défini de manière structurale comme un « solide non-cristallin » car celui-ci présente uniquement un ordre local limité aux proches voisins et non un ordre et une périodicité à longue distance comme on peut le voir pour le cristal (Fig. I.5) [10, 18, 19]. Il s'agit d'une version désordonnée du cristal avec des défauts de coordinence, d'empilement et un désordre angulaire. Cependant, cette définition structurale n'est pas assez spécifique et englobe aussi des solides non cristallins qui ne sont pas forcément des verres comme les gels par exemple [10].

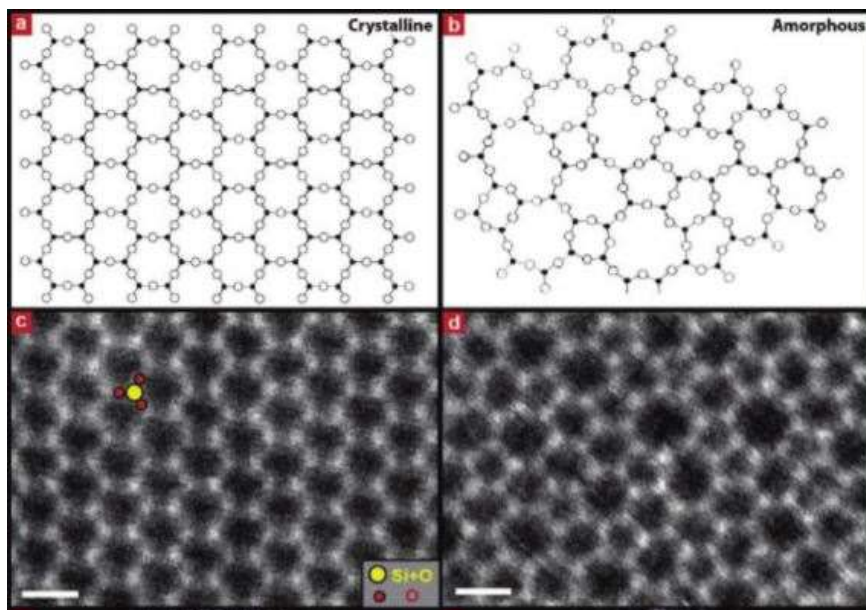


Fig. I. 5. a) Schéma d'une structure cristalline en 2D telle que le quartz  $\text{SiO}_2$ , en opposition b) à la structure amorphe avec la silice vitreuse. c,d) Image expérimentale ADF-STEM de la silice cristalline et amorphe en 2D, supportées par du graphène [20]. Échelle : 5 Å

D'autre part, le verre peut aussi s'apparenter à un liquide du fait qu'il soit amorphe avec une structure désordonnée. Si on refroidit très rapidement un liquide stable thermodynamiquement en dessous de sa température de fusion ( $T_F$ ) par un procédé appelé « trempe », le processus de nucléation-croissance n'a pas le temps de se produire et il est possible d'obtenir un liquide métastable ou surfondu avec une très grande viscosité qui empêche le phénomène de cristallisation. Ce dernier peut être figé en dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et ainsi obtenir un verre [10, 16, 18]. Ce processus est illustré Fig. 1.6 en observant l'évolution du volume spécifique en fonction de la température [21]. D'un point de vue volumique, quand un liquide est refroidi à température élevée, il y a une contraction linéaire du volume jusqu'à la  $T_F$ . Après cette étape, deux voies sont possibles. Soit le refroidissement est suffisamment lent, permettant ainsi un arrangement local des atomes qui se traduit par un changement de phase de liquide à solide avec une contraction brusque du volume symbolisée par une discontinuité de la courbe et conduisant ainsi à un état stable thermodynamiquement qui est le cristal. Soit le refroidissement est rapide, ce qui empêche le réarrangement local des atomes et on obtient ce liquide surfondu qui se contracte toujours de manière linéaire avec le même coefficient d'expansion thermique que le liquide en fusion [22]. Dans cette dernière voie, la viscosité du liquide surfondu augmente de manière significative. Quand celle-ci atteint  $10^{13}$  Poises [23], la mobilité à l'échelle microscopique est quasi nulle, le mélange se fige et s'apparente à un solide. C'est pourquoi, en 2007, C. B. Carter et M. G. Norton [24] assimile le verre comme « un liquide ayant perdu sa capacité à couler ». Ce changement se traduit sur le graphique par une variation brutale de la pente de la courbe  $V(T)$  et conduit à la formation d'un verre lorsque le refroidissement est poursuivi. Ce passage d'un liquide surfondu viscoélastique à un état solide correspond à la transition vitreuse évoquée ci-dessus. Celle-ci survient dans un domaine de température car elle peut varier suivant la nature du verre et la cinétique avec la vitesse de refroidissement [10, 19, 25]. La  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Thermodynamiquement, le verre est dans un état hors équilibre avec un excès d'énergie tandis que son cristal correspondant est à son état d'équilibre. Ainsi, Zarzycki en 1991 propose de définir le verre comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [10]. Malgré des opinions relativement proches dans la communauté scientifique, la complexité de la description de l'état vitreux et les nombreuses exceptions qui existent créent encore de légers désaccords sur l'établissement d'une définition exacte et concise du verre. Toutefois, la définition de Zarzycki est celle qui fait le plus l'unanimité car elle n'impose aucune restriction sur la méthode d'obtention des matériaux vitreux.

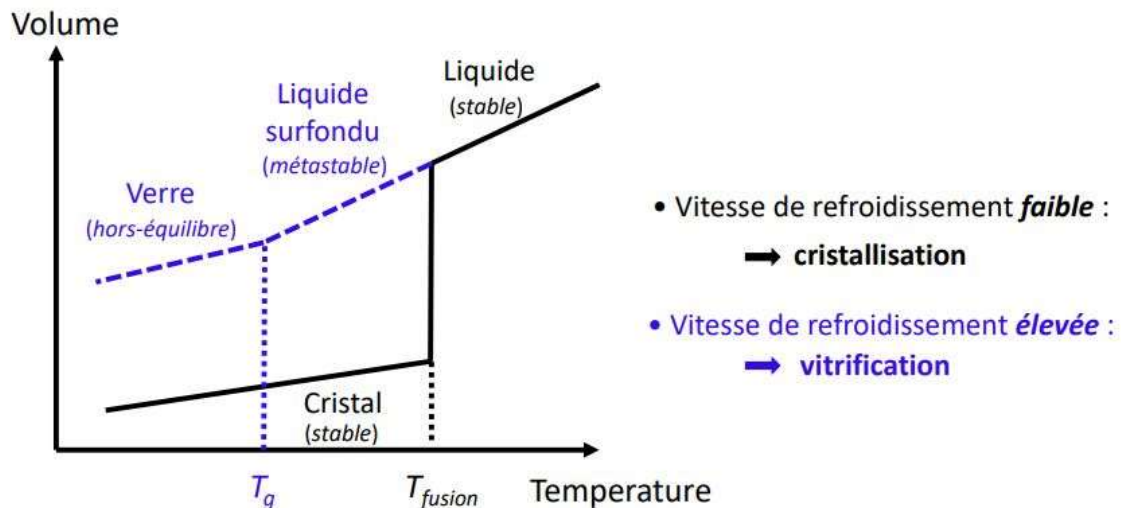


Fig. I. 6. Évolution du volume spécifique d'un système en fonction de la température [21]

De très nombreux systèmes sont susceptibles de vitrifier si la vitesse critique de la trempe est suffisamment rapide pour éviter la cristallisation. Selon les matériaux, cette vitesse critique peut varier de plusieurs ordres de grandeurs. C'est pourquoi, il est plus simple d'obtenir la vitrification avec certains matériaux qu'avec d'autres. On peut trouver des matériaux vitreux avec tous types de liaisons (covalentes, métalliques, ioniques...). La Table. I.1 présente certains de ces systèmes vitrifiables avec leur température de transition vitreuse correspondante. On peut noter que les systèmes vitreux constitués avec des liaisons interatomiques ou intermoléculaires fortes (ex : liaisons covalentes) sont ceux qui présentent une  $T_g$  la plus élevée [26]. Ainsi, les verres peuvent être regroupés en trois grandes familles [10, 27] :

- **Les verres inorganiques** parmi lesquels on peut retrouver :
  - Les verres d'oxyde (ex :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TeO}_2$ ) qui possèdent une bonne stabilité chimique et d'excellentes propriétés optiques dans le visible et proche infrarouge.
  - Les verres d'halogénures (chlorures et fluorures, ex : ZBLAN) présentant des énergies de phonon faibles et donc une transmission plus loin dans le moyen infrarouge.
  - Les verres de chalcogénures (ex :  $\text{As}_2\text{S}_3$ , GeSeTe) formés à partir des éléments chalcogènes (S, Se, Te, excepté O et Po) et associés à différents éléments comme ceux des groupes IV (Ge, Si), V (Sb, As) ou des halogènes (F, Cl, Br, ou I). Ces verres possèdent une transmission très loin dans l'infrarouge pouvant atteindre jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  suivant la composition chimique du verre.
- **Les verres métalliques** obtenus par une hypertrempe des alliages en fusion.
- **Les verres organiques** à partir de matériaux polymères.

**Table. I. 1.** Exemples de différents systèmes vitreux existant [21]

Système	Liaisons	T <sub>fusion</sub> (K)	T <sub>g</sub> (K)
SiO <sub>2</sub>	Covalentes	1996	1473
GeO <sub>2</sub>	Covalentes	1386	900
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Covalentes	723	521
BeF <sub>2</sub>	Ioniques	1076	580
ZnCl <sub>2</sub>	Ioniques	591	375
Au <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	Métalliques	723	521
Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>	Métalliques	804	572
PES	Polymériques	-	493
PC	Polymériques	-	423

### 1.3. Conditions de vitrification

Comme il a été dit au paragraphe précédent, il est possible, en théorie, de former un verre avec presque tous types de matériaux. Cependant, dans la réalité, la formation d'un verre peut être complexe car elle dépend de nombreux facteurs. C'est pourquoi, dans la communauté scientifique, plusieurs ont établi des théories ou concepts permettant d'expliquer le phénomène de formation des verres et les conditions de vitrification. Ces derniers peuvent être classés suivant deux catégories [10, 18, 19] : les concepts structuraux basés sur un arrangement particulier du réseau et les concepts cinétiques qui se basent sur l'obtention d'un verre à partir de vitesse de trempe suffisamment rapide et du processus de nucléation-croissance.

#### *1.3.1. Concepts structuraux*

Plusieurs scientifiques ont essayé de comprendre et/ou prédire comment certains éléments ou leurs associations conduisaient à leur vitrification. Pour cela, ils ont essayé d'établir des concepts structuraux empiriques à partir de critères énergétiques ou géométriques. Parmi eux, il y a le critère de Goldschmidt qui a observé que les conditions de vitrification étaient favorisées quand le ratio  $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$  se situait dans l'intervalle 0.2-0.4 pour un oxyde  $R_mO_n$ . Cependant, ce critère ne concerne que les structures en coordination tétraédrique [28]. Il existe d'autres travaux basés sur la mixité des liaisons (Smekal), le degré de covalence et l'ionicté des liaisons (Stanworth), la force des liaisons chimiques et la température de fusion (Sun et Rawson) [10, 29, 30]. Tous ces critères empiriques ont une utilité pratique mais ne sont pas généralisables à tous les systèmes vitreux [31].

Les travaux les plus connus et les plus utilisés sont ceux du cristallographe norvégien William Zachariasen déjà évoqué dans la partie historique ci-dessus. Il établit un ensemble de règles empiriques à partir de ses

observations et publia l'article « The atomic arrangement in glass » [32] qui apportèrent une meilleure compréhension de la structure vitreuse. Selon lui, la vitrification est permise si lors de la synthèse, un réseau tridimensionnel est créé avec aucune périodicité et dont le comportement moyen est isotrope. Pour lui, dans une matrice vitreuse, aucun atome n'est structuralement équivalent. Par exemple, pour la silice vitreuse, le réseau est basé sur des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  désordonnés que l'on retrouve dans la silice cristalline (le quartz). Ainsi, pour Zachariasen, pour former un réseau vitreux, un verre d'oxyde simple de formule  $\text{R}_m\text{O}_n$  doit satisfaire les conditions suivantes [32, 33] :

- ✓ Le nombre d'oxygène autour du cation R doit être petit (3 ou 4).
- ✓ Chaque oxygène ne peut pas être lié à plus de deux cations.
- ✓ Les polyèdres doivent partager leurs sommets mais pas leurs arêtes ou leurs faces.
- ✓ Un nombre suffisant de polyèdres doivent partager au moins trois de ses sommets pour construire un réseau tridimensionnel de connexions.

Ce désordre structural au sein du réseau permet d'atteindre une grande liberté en termes de stœchiométrie permettant l'élaboration de nombreuses compositions vitrifiables qui auront des propriétés physiques et chimiques différentes. A partir de toutes ces règles et en fonction du nombre de coordination, de la charge et du rayon du cation, il est possible de classer les oxydes responsables de la formation vitreuse suivant trois catégories :

- **Les formateurs de réseau** : ce sont les oxydes qui sont responsables de la formation du réseau vitreux et qui répondent aux règles de Zachariasen. Ils sont majoritaires dans le verre et c'est eux qui déterminent les propriétés physiques du verre. Les cations forment des liaisons iono-covalentes avec les atomes d'oxygène, créant des polyèdres de faible coordination (3 ou 4) formant ainsi le réseau tridimensionnel du verre [34]. Dans des verres constitués uniquement d'oxydes formateurs de réseau, tous les oxygènes sont pontants, par exemple :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TeO}_2$ .
- **Les modificateurs de réseau** : ces oxydes ne sont pas responsables de la formation vitreuse mais viennent s'insérer dans la matrice afin de venir en modifier les propriétés. Généralement, ce sont des oxydes alcalins (ex :  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , ...) ou des oxydes alcalino-terreux (ex :  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ). Ils vont venir dépolymériser le réseau d'oxydes formateurs en provoquant la rupture de certaines liaisons entre le cation formateur et l'oxygène, créant ainsi des oxygènes non-pontants [10, 34]. Les oxygènes ayant une charge électronique excédentaire ne vont plus établir de liaisons avec le tétraèdre voisin et vont former une liaison ionique avec les ions provenant de l'oxyde modificateur comme l'ion  $\text{Na}^+$  par exemple avec l'introduction de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig. 1.7) [35]. Chaque oxyde modificateur peut apporter une propriété différente au verre. Les alcalins vont venir abaisser la température de

transition vitreuse des verres en réduisant la viscosité ce qui va favoriser leur élaboration à des températures plus basses. CaO, quant à lui va améliorer la résistance chimique du verre.

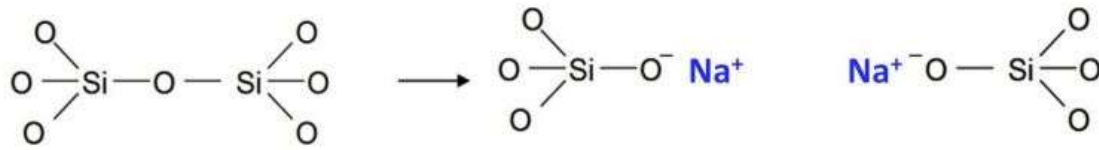


Fig. I. 7. Illustration de l'effet d'un oxyde modificateur de réseau ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) à l'intérieur du réseau vitreux de la silice [35]

- **Les intermédiaires** : ce sont des oxydes qui selon la composition peuvent agir soit comme des formateurs soit comme des modificateurs. Ils peuvent notamment jouer le rôle de formateur si certains modificateurs sont présents. Par exemple, en ajoutant de l'alumine dans une matrice silice avec la présence d'un modificateur comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aura un rôle de formateur. En effet, comme  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  ont des rayons ioniques relativement proches, l'aluminium va s'insérer dans la matrice et ainsi permettre la reconnexion du réseau perturbé par l'ion  $\text{Na}^+$ . Ce dernier servira d'ion compensateur de charge pour l'atome d'aluminium (Fig. I.8) [35]. Parmi les oxydes intermédiaires les plus répandus, on retrouve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{PbO}$ . Ces oxydes peuvent aussi modifier les propriétés physiques du verre.

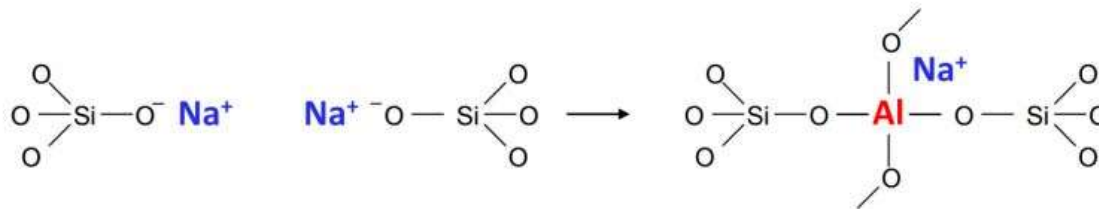


Fig. I. 8. Illustration de l'effet d'un oxyde intermédiaire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à l'intérieur du réseau vitreux de la silice en présence d'un oxyde modificateur ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) [35]

### 1.3.2. Concepts cinétiques

Pour permettre la vitrification, nous avons vu qu'il était nécessaire d'effectuer un refroidissement brutal et rapide du système pour éviter la formation de germes ou nuclei et leur croissance qui amèneraient à la cristallisation partielle ou complète de ce dernier. Thermodynamiquement, à partir d'un état métastable, si des germes apparaissent dans le milieu alors un cristal stable apparaît [25]. La transition d'un état liquide à un état cristallin est complexe car elle fait intervenir des propriétés thermodynamiques et cinétiques. Elle n'intervient pas directement sur l'ensemble du volume mais est initiée par l'apparition aléatoire de germes due à certaines fluctuations comme l'agitation thermique qui va permettre la diffusion des atomes du système et ainsi conduire à la formation de structures ordonnées dont la composition est la même que celle

du bain liquide. Deux étapes se succèdent dans le phénomène de cristallisation : la germination ou nucléation et la croissance qui s'expliquent grâce aux théories de nucléation-croissance (CNT). La nucléation peut être soit homogène avec l'apparition de nuclei directement dans le bain liquide soit hétérogène avec la formation de nuclei à partir de défauts de surface, à l'interface verre-crochet ou tout simplement à partir d'impuretés provenant des matières premières ou de l'environnement extérieur [10, 19, 26].

Dans le cas de la nucléation homogène, on peut supposer que les germes auront une forte probabilité d'être de forme sphérique de rayon  $r$  car celle-ci minimise l'énergie interfaciale [26]. Ils peuvent se former s'ils arrivent à franchir deux barrières existantes (Fig. I.9a) : une barrière thermodynamique qui nécessite un changement d'énergie libre dans le système et une barrière cinétique qui nécessite un mouvement des atomes et leur réarrangement dans l'espace. Si ces deux barrières énergétiques sont franchies, la croissance cristalline est permise. Le travail nécessaire à la formation d'un nucléi  $\Delta G$  (ou enthalpie de formation) peut s'exprimer comme la contribution de deux termes énergétiques qui s'opposent (Fig. 9a) (Eq. I.1) : un terme d'énergie volumique qui est négatif et qui favorise la cristallisation ( $\Delta G_v$  qui correspond à l'enthalpie libre de cristallisation par unité de volume) et un terme d'énergie surfacique qui est positif et qui empêche la cristallisation ( $\gamma$  qui correspond à l'énergie libre de la surface spécifique de l'interface critique germe-liquide) [10, 19, 26].

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{Eq. I. 1})$$

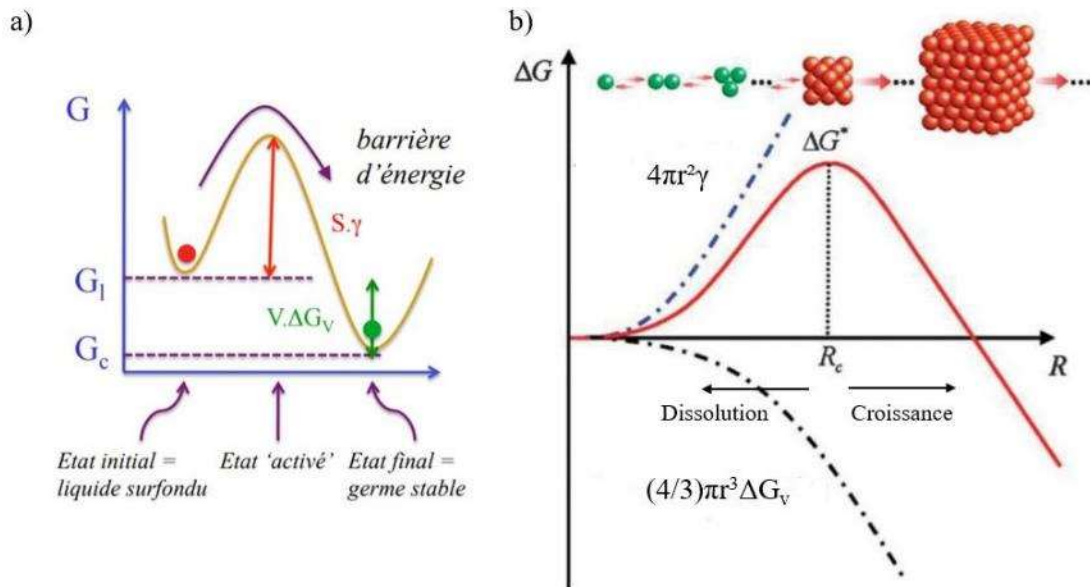


Fig. I. 9. a) Contribution d'énergies volumiques et surfaciques pour la formation d'un germe cristallin [36]. b) Variation de l'enthalpie de formation d'un germe cristallin en fonction de son rayon [35, 37]

Le premier terme illustre le changement dans l'énergie libre de volume. Il réduit le travail  $\Delta G$  nécessaire à la formation d'un nucléi pour un volume de matériau car, comme évoqué précédemment, le cristal est un état stable thermodynamiquement avec une énergie interne inférieure à celle du verre. En revanche, cette diminution d'énergie libre du système est contrée par l'augmentation de l'énergie de surface issue du deuxième terme qui représente une barrière thermodynamique à la formation d'un germe cristallin et à la réorganisation des atomes dans le liquide (Fig. I.10a). Ainsi, en regardant la variation de l'enthalpie de formation d'un germe cristallin en fonction de son rayon (Fig. I.10b), on peut voir que pour des germes de très petites tailles, c'est le terme d'énergie de surface qui prédomine. Ces derniers sont instables et on assiste à leur dissolution. En revanche,  $\Delta G$  croît quand le rayon augmente jusqu'à atteindre un rayon critique  $R_c$  qui correspond au maximum de la courbe de l'enthalpie de formation du germe cristallin. Ce dernier est atteint lorsque l'équation Eq. I.2 est vérifiée :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{r=R_c} = 0 \leftrightarrow R_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \text{ et } \Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad (\text{Eq. I. 2})$$

$\Delta G^*$  est la valeur de l'enthalpie de formation du germe lorsque le rayon critique est atteint et correspond à la hauteur de la barrière thermodynamique à franchir pour permettre la nucléation. Quand ce rayon critique est dépassé, c'est le terme d'énergie volumique qui prédomine ( $\Delta G$  diminue lorsque  $r$  augmente). Les germes vont devenir stables, continuer à grandir et entraîner la croissance de la phase cristalline.

Afin de mieux comprendre le phénomène de cristallisation, il est important également de regarder la cinétique associée à ces deux étapes : la vitesse de nucléation  $I(T)$  (ou taux de nucléation) et la vitesse de croissance  $C(T)$  (ou taux de croissance) en fonction de la température. L'évolution de ces deux grandeurs est montrée Fig. I.10.

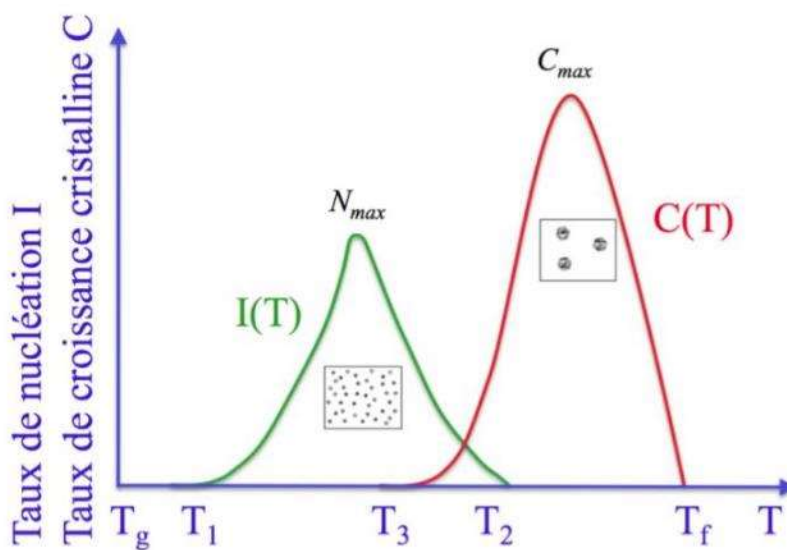


Fig. I. 10. Vitesse de nucléation  $I(T)$  et vitesse de croissance  $C(T)$  en fonction de la température [36]



Avant d'analyser la Fig. I.10, regardons les équations associées (Eq. I.3 et Eq. I.4) à ces courbes et analysons les paramètres qui interviennent.

$$I(T) = \frac{A}{\eta} \exp\left(\frac{B\gamma^3}{\Delta G_v T}\right) \quad (\text{Eq. I. 3})$$

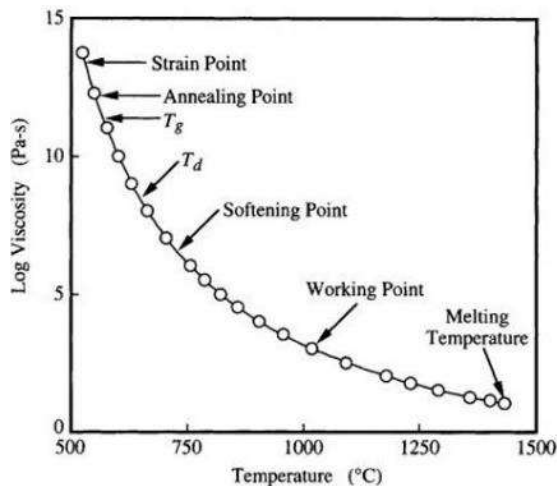
$$C(T) = \frac{CT}{\eta} \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G_v}{\kappa T}\right)\right) \quad (\text{Eq. I. 4})$$

Avec A, B et C des constantes,  $\kappa$  la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $\eta$  la viscosité du liquide. On peut voir ici que la viscosité du liquide joue un rôle important dans la vitesse de nucléation et de croissance : quand celle-ci augmente,  $I(T)$  et  $C(T)$  diminuent. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité quand la température diminue (cf. Fig. I.11 [19]), représentant ainsi une barrière cinétique au phénomène de cristallisation. Par conséquent, un matériau présentant une très grande viscosité à  $T_F$  conduira facilement à la formation d'un verre (ex :  $\text{SiO}_2$ ,  $\sim 10^7$  Poises) tandis qu'un matériau avec une faible viscosité sera difficilement vitrifiable excepté dans des conditions de refroidissement extrêmes (ex : l'eau  $\sim 10^{-2}$  Poises qui se forme en glace avec une structure cristalline).

Si on revient enfin sur l'analyse des courbes de vitesse de nucléation et de croissance (Fig. I.10), on peut observer :

- Si on trempe très vite à  $T < T_1$ , le processus de nucléation ne peut avoir lieu et le phénomène de cristallisation est impossible.
- Si on trempe à  $T < T_3$ , la nucléation est possible mais la croissance des nucléi n'est pas permise. Ils deviennent instables et se dissolvent comme il a été expliqué auparavant.
- Si l'intervalle  $[T_3 ; T_2]$  est faible, les deux maximums des courbes sont suffisamment éloignés. La nucléation n'a pas le temps de se faire, la croissance ne peut donc avoir lieu et le phénomène de cristallisation est impossible.
- En revanche, si l'intervalle  $[T_3 ; T_2]$  est grand, les courbes se chevauchent fortement et les deux maximums sont suffisamment proches. Ainsi, les nucléi qui se formeront, vont croître rapidement et le phénomène de cristallisation aura lieu.

Par conséquent, pour former un verre, il est nécessaire de tremper brutalement le liquide à des températures inférieures au processus de nucléation ou dans une zone où ces derniers vont se former mais devenir instables et se dissoudre. Pour cela, le choix de la composition, des températures de synthèse et de la vitesse de refroidissement seront des paramètres essentiels qui feront l'objet d'une étude approfondie au préalable.



Name of Reference Temperature	Viscosity (Pa s)
Practical Melting Temperature	$\approx 1$ to $10$
Working Point	$10^7$
Littleton Softening Point	$10^{6.6}$
Dilatometric Softening Temperature	$10^8$ to $10^9$
Glass Transformation Temperature	$\approx 10^{11.3}$
Annealing Point	$10^{12}$ or $10^{12.4}$
Strain Point	$10^{13.5}$

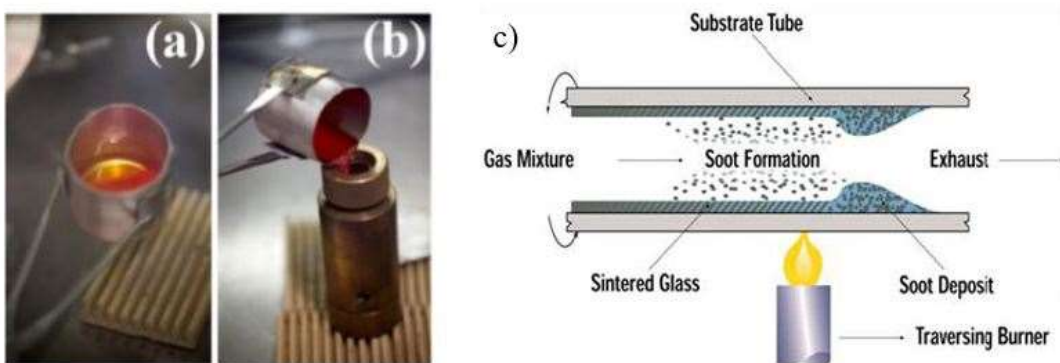
Fig. I. 11. Évolution de la viscosité en fonction de la température avec la position de certains points ou domaines de viscosité connus [19]

#### I.4. Les différentes techniques de fabrication d'un verre

Comme nous venons de le voir, le procédé de fabrication le plus courant pour former un verre est de figer un liquide surfondu via un refroidissement rapide et brutal du liquide en fusion. Ce procédé est appelé plus couramment : la fusion-coulée. Elle consiste à fondre à haute température les précurseurs dans un creuset, puis tremper le verre en coulant le bain obtenu dans un moule (Fig. I.12a). Ce mode de fabrication est le plus utilisé car il est facile à réaliser, peu onéreux et la mise en forme est aisée. L'inconvénient de cette technique est le risque de contamination lors de la synthèse qui est important mais qui peut être réduit en jouant sur la pureté des précurseurs, la nature du creuset et l'atmosphère de synthèse. Cependant, d'autres procédés de fabrication existent [10, 26] :

- **Formation d'un verre à partir d'un état gazeux** : la technique consiste à venir condenser sur un substrat froid des espèces qui ont été vaporisées. En procédant de cette manière, il est possible d'obtenir des couches minces vitreuses [26]. Les deux techniques principales pour obtenir ces films minces sont :
  - **L'évaporation sous vide** : la cible est vaporisée soit par effet Joule, soit par laser, soit par bombardement électronique.
  - **La pulvérisation cathodique (ou sputtering)** : la source à vaporiser représente la cathode et le substrat correspond à l'anode. La forte tension qui va être appliquée dans l'enceinte contenant un gaz inerte va transformer ce dernier en plasma. Les ions du plasma vont ainsi venir bombarder la surface de la cathode et éjecter des particules qui vont venir se déposer sur le substrat.

- Une dernière technique consiste à provoquer une réaction hétérogène entre des vapeurs d'halogénures (ex :  $\text{SiCl}_4$ ) et l'oxygène au voisinage d'un substrat ( $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ ). Au contact d'une surface chaude, il y aura formation d'un dépôt ou d'une suie d'oxyde. Ce procédé est appelé CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Ce procédé est particulièrement utilisé dans l'industrie de la fibre optique pour les télécommunications car les verres doivent avoir une très haute pureté. Pour former ces préformes de qualité optique, le procédé de MCVD (*Modified Chemical Vapour Deposition*, Fig. I.12b) est employé afin de venir déposer de la silice sous forme de suie sur les parois internes d'un tube également en silice. Après séchage, le tube est fritté pour obtenir une densité élevée et une structure uniforme.
- **Amorphisation du cristal** : il est également possible d'obtenir un verre à partir d'un solide cristallin en venant briser l'ordre et la périodicité à grande échelle. Pour cela, plusieurs techniques existent :
  - Par irradiation avec le bombardement de particules à haute énergie ou de neutrons qui vont venir provoquer des déplacements atomiques ou créer des défauts au sein du cristal.
  - Par action mécanique en broyant le cristal
  - Par l'application de microondes.
- **Par procédé sol-gel** [38] : cette méthode consiste à venir solubiliser un précurseur (ex : alcoxyde de silicium) dans un solvant. Le principe repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation afin de former des réseaux d'oxydes. Le sol se transforme en gel avec l'expansion du réseau d'oxyde qui est gonflé par le solvant et conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. Un verre est finalement obtenu après séchage de ce gel. L'avantage principal de cette technique est que celle-ci se fait à des températures relativement basses.



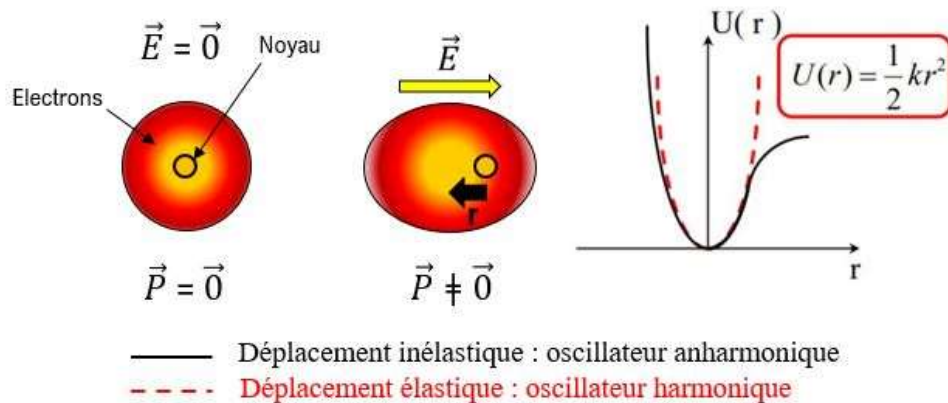
**Fig. I. 12.** a) Fusion des précurseurs dans un creuset afin d'obtenir un bain en fusion. (b) Trempe du verre en coulant le bain liquide obtenu dans un moule [39]. (c) Schéma explicatif du procédé MCVD [custom systems and controls, inc]

Le choix d'une technique de fabrication plutôt qu'une autre dépend principalement de l'application qui est visée et des besoins nécessaires pour répondre à cette application (haute ou basse pureté, rapidité d'obtention, prix alloué, etc...). La méthode qui a été utilisée lors de cette thèse pour l'ensemble des verres synthétisés est la fusion-coulée.

## I.5. Polarisation dans les verres et introduction à l'optique non-linéaire

### *I.5.1. Polarisation linéaire et non-linéaire*

Une onde optique est une onde électromagnétique constituée de deux champs sinusoïdaux (électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$ ) orthogonaux entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation. Quand l'onde traverse un milieu matériel,  $\vec{E}$  interagit avec les électrons de valence faiblement liés aux atomes du milieu qui quittent leur position d'équilibre pour former des dipôles avec le noyau et ainsi polariser le milieu. A l'échelle microscopique, on parle de déformation du nuage électronique de l'atome (Fig. I.13). On appelle ainsi « polarisabilité » l'aptitude d'un matériau à créer ces dipôles. Par conséquent, les électrons sont alors soumis à deux forces, la première provenant du champ électromagnétique local vu par les électrons, la seconde étant la force de rappel induite par le noyau [40].



**Fig. I. 13.** Effet d'un champ électrique sur le nuage électronique d'un atome et formation d'un dipôle [41]

Quand le matériau est soumis à une onde optique de faible intensité ( $\vec{E}$  faible), les électrons subissent de petits déplacements pouvant être décrits par un modèle d'oscillateur harmonique (déplacement élastique). La polarisation induite dans le milieu est proportionnelle au champ  $\vec{E}$ . En revanche, quand l'onde optique est intense ( $\vec{E}$  fort), les déplacements électroniques sont plus importants et suivent alors un modèle de type oscillateur anharmonique (déplacement inélastique) et la réponse du milieu devient non-linéaire (Fig. I.13). L'optique non-linéaire décrit donc les phénomènes qui résultent de l'interaction entre une onde électromagnétique de forte intensité et un matériau non-linéaire. Cette interaction peut engendrer une modification de l'onde incidente (déviation géométrique, absorption, changement de polarisation) et/ou une modification de certaines propriétés du matériau (variation de l'indice).

On peut décrire la polarisation ( $\vec{P}$ ) à l'aide de l'expression suivante [40] :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (\text{Eq. I.5})$$

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (\text{Eq. I.6})$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\chi^{(n)}$  la susceptibilité électrique d'ordre n du milieu,  $\vec{P}_L$  la polarisation linéaire et  $\vec{P}_{NL}$  la polarisation non-linéaire.

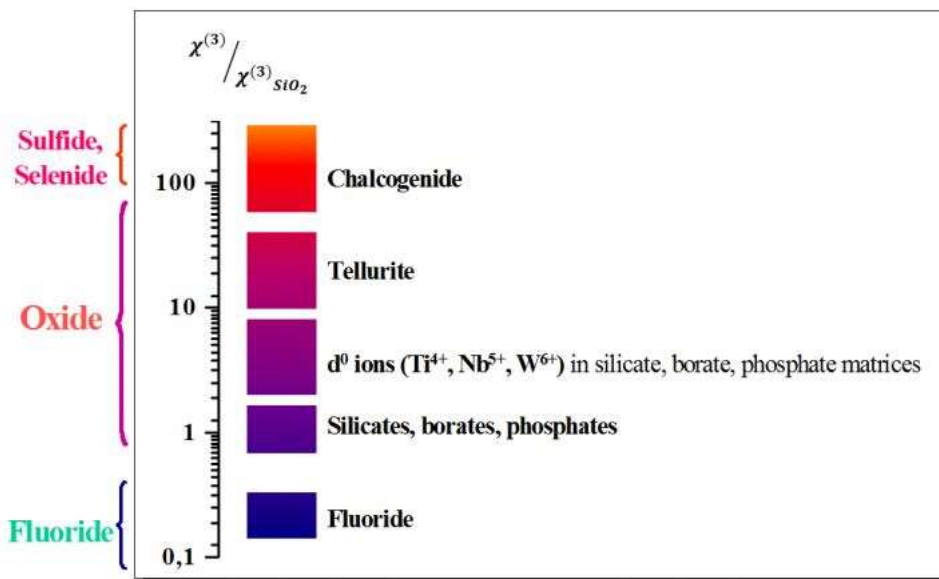
C'est après la découverte de l'effet laser par Maiman et Collins en 1960 [42], [43] que les premiers effets d'optique non-linéaire dans les matériaux furent observés. En 1961, Franken, en irradiant un cristal de quartz avec un laser à rubis émettant à 694.3 nm [44], visualisa à la sortie du matériau un rayonnement ultraviolet avec une pulsation  $2\omega$  correspondant à un doublage de la fréquence de l'onde laser utilisée (génération de second harmonique). Cette réponse non-linéaire provenant du matériau a intrigué et fut à l'origine de nombreuses études scientifiques sur les effets optiques non-linéaires dans les matériaux. La Table I.2 répertorie quelques exemples d'effets d'optique non-linéaire parmi les plus répandus et exploités dans diverses applications. Certains de ces effets non-linéaires seront présentés et détaillés dans le prochain chapitre.

Les matériaux centrosymétriques, comme les verres (milieux isotropes) ont les ordres pairs de la susceptibilité électrique qui s'annulent (principe de Neumann). Ainsi, les effets optiques non-linéaires qui interviennent dans les verres sont dus majoritairement au  $\chi^{(3)}$ . Cependant, il est possible de briser la centrosymétrie intrinsèque des verres afin d'obtenir des effets du second ordre en appliquant des contraintes extérieures (ex : procédé du thermal poling). Certains verres présentent des effets non-linéaires plus élevés car ils possèdent une susceptibilité électrique d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ) bien plus grande par exemple que celle de la silice (Fig. I.14). Les verres de chalcogénures présentent un  $\chi^{(3)}$  100 à 1000 fois plus élevé, selon leur composition, que celui de la silice. De la même façon, les verres d'oxyde de métaux lourds comme les verres tellurites ont un  $\chi^{(3)}$  10 fois plus élevé que celui de la silice.

**Table. I. 2.** Quelques exemples d'effets optiques non-linéaires et leurs applications [45, 46]

Ordre	Tenseur et notation	Effet physique	Applications
2	$\chi_{ijk}^{(2)}(2w; w; w)$	Génération de second harmonique (SHG)	Doubleur de fréquence
	$\chi_{ijk}^{(2)}(w; w; 0)$	Effet Pockels	Modulateur et commutateur électro-optique
	$\chi_{ijk}^{(2)}(0; w; -w)$	Rectification optique	Lecture, Ecriture hyperfréquence
	$\chi_{ijk}^{(2)}(w_1; -w_2; w_3)$	Générateur paramétrique	Oscillateur paramétrique optique
	$\chi_{ijk}^{(2)}(w_3; w_1; \pm w_2)$	Transposition de fréquence	Amplificateur paramétrique
3	$\chi_{ijk}^{(3)}(3w; w; w)$	Génération de troisième harmonique (THG)	Tripleur de fréquence
	$\chi_{ijk}^{(3)}(w; w; 0; 0)$	Effet Kerr	Commutateur électro-optique
	$\chi_{ijk}^{(3)}(w; w; -w; w)$	Effet Kerr optique	Conjugaison de phase, Bistabilité optique, Porte optiques ultra-rapides
	$\chi_{ijk}^{(3)}(w_4; w_1; \pm w_2; \pm w_3)$	Mélangeur à quatre ondes	Mélangeur optique, Effet Raman stimulé

### Measured at 1.5 $\mu\text{m}$



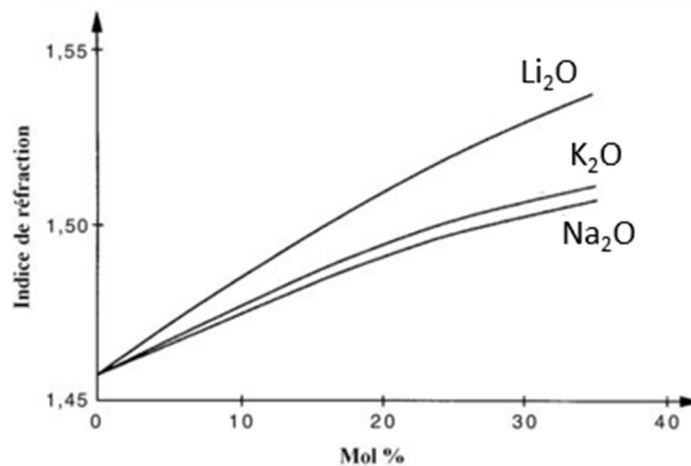
**Fig. I. 14.** Échelle représentant l'ordre de grandeur de la susceptibilité électrique  $\chi^{(3)}$  des différentes familles de verre comparé à la silice [47]

#### 1.5.2. Indice de réfraction linéaire et non-linéaire

L'indice de réfraction  $n$  est un paramètre intrinsèque au matériau qui permet de représenter le changement de vitesse d'une onde électromagnétique lors de son arrivée à l'interface d'un nouveau milieu. Il est défini comme le rapport entre la célérité de la lumière dans le vide ( $c = 3 \times 10^8$  m/s) avec la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau  $v$  pour une longueur d'onde définie (Eq. I.7) [26].

$$n = \frac{c}{g} \quad (\text{Eq. I. 7})$$

L'indice de réfraction est donc lié à la composition chimique du matériau et donc à la polarisabilité et l'environnement des atomes et ions présents [10, 19], ainsi qu'à leurs densités volumique respectives. Or, en première approximation, la polarisabilité totale d'un verre est régie par les anions en raison de leur présence majoritaire et de leur plus grande polarisabilité [19, 48]. La présence de modificateurs dans les verres a tendance à augmenter l'indice de réfraction car ces derniers provoquent la dépolymérisation du réseau d'oxydes et créent des oxygènes non-pontants qui sont des entités plus polarisables que les oxygènes pontants. La Fig. I.15 montre l'évolution de l'indice de réfraction linéaire en fonction de la nature de l'oxyde modificateur dans un verre de silice. Pour la famille des verres d'oxydes de métaux lourds comme les tellurites, la situation est plus complexe et le fort indice de réfraction linéaire est lié à la plus grande polarisabilité des anions mais aussi à la contribution de la paire électronique libre présente sur le cation [49]. Un autre paramètre qui a un impact sur l'indice de réfraction est la densité du matériau, une densité plus élevée a tendance à augmenter l'indice de réfraction, même si en l'occurrence le volume molaire du verre ( $M/\rho$ ) est un paramètre plus pertinent.



**Fig. I. 15.** Évolution de l'indice de réfraction linéaire en fonction de la nature du modificateur alcalin dans un verre de silice [18]

Cependant, lors de l'interaction entre une onde électromagnétique et un matériau, des phénomènes d'absorption que l'on évoquera plus tard interviennent. On écrit donc habituellement l'indice de réfraction comme un nombre complexe en faisant intervenir la partie imaginaire  $k$  liée au coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau par la longueur d'onde (Eq. I.8).

$$\bar{n} = n + ik \quad \text{avec } k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{Eq. I. 8})$$

Dans le paragraphe précédent, on a vu que si l'onde incidente était suffisamment intense, une polarisation non-linéaire pouvait être induite dans le matériau. On a vu également que les verres présentaient uniquement des effets non-linéaires d'ordre impair car ces derniers étaient isotropes et possédaient une centrosymétrie qui les privait des effets d'ordre pair. Ainsi, dans le cadre de l'optique non-linéaire, l'indice de réfraction est gouverné par la susceptibilité électrique d'ordre 3 et on peut le définir à l'aide de l'expression suivante avec  $n_0$  l'indice de réfraction linéaire défini précédemment,  $n_2$  l'indice de réfraction non-linéaire en  $m^2/W$  et  $I$  l'intensité de l'onde électromagnétique (Eq. I.9) [10].

$$n = n_0 + n_2 I \quad (Eq. I.9)$$

La Fig. I.16 montre l'évolution de l'indice de réfraction non linéaire des différentes familles de verre en fonction de leur indice de réfraction linéaire. En parallèle à la Fig. I.14 qui montrait l'évolution de la susceptibilité électrique d'ordre 3, on constate que les chalcogénures et les verres d'oxyde de métaux lourds présentent des indices de réfraction linéaires et non-linéaires élevés.

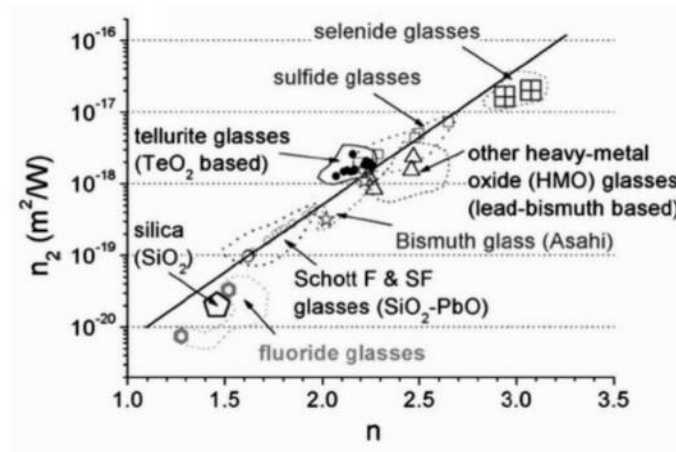


Fig. I. 16. Évolution de l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  des différentes familles de verre en fonction de leur indice de réfraction linéaire [50]

### 1.5.3. Dispersion chromatique

Il existe une dépendance de l'indice de réfraction à la longueur d'onde, qui peut s'exprimer avec la formule semi-empirique de Sellmeier [51] (Eq. I.10), où  $C_i$  et  $B_i$  sont des paramètres qui représentent respectivement les longueurs d'onde auxquelles se produisent des résonances avec les dipôles et l'amplitude de ces résonances. Généralement, l'indice de réfraction décroît quand la longueur d'onde augmente.

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i^2} \quad (Eq. I.10)$$

Ainsi, lors de sa propagation dans un milieu dispersif, une impulsion polychromatique verra ses différentes composantes spectrales se déplacer à des vitesses différentes créant ainsi un étalement temporel de



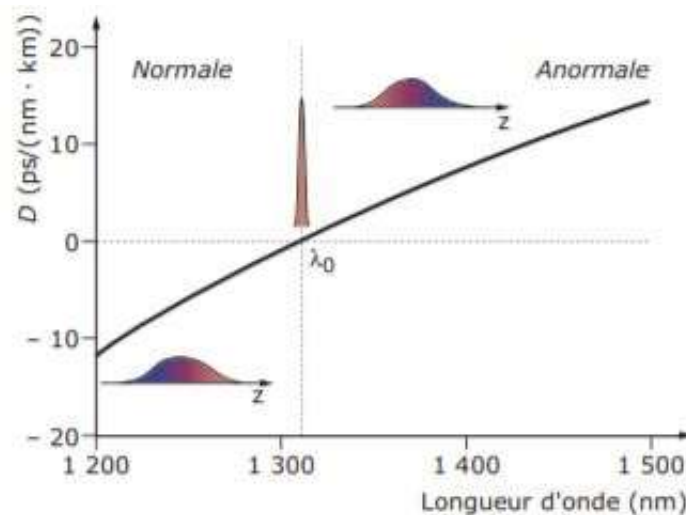
l'impulsion. On appelle ce phénomène physique la dispersion chromatique. La dispersion chromatique d'un matériau  $D_m$  peut s'exprimer à l'aide de l'indice linéaire approché par l'équation de Sellmeier (Eq. I.10) et est une fonction continue sur l'ensemble de la fenêtre de transparence du matériau (Eq. I.11).

$$D_m = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (\text{Eq. I. 11})$$

Plusieurs régimes de dispersion existent :

- **La dispersion normale lorsque  $D_m < 0$**  : les hautes longueurs d'onde voyagent plus vite que les plus courtes. (Ex : pour la lumière blanche, le rouge voyage plus vite que le bleu).
- **La dispersion anormale lorsque  $D_m > 0$**  : c'est l'inverse, les courtes longueurs d'onde voyagent plus vite que les plus hautes. (Ex : pour la lumière blanche, le bleu voyage plus vite que le rouge).
- **Le zéro de dispersion lorsque  $D_m = 0$**  : noté ZDW (pour « Zero Dispersion Wavelength »), c'est une valeur caractéristique intrinsèque au matériau.

La Fig. I.17 montre la courbe de dispersion chromatique d'une fibre optique de télécommunication standard (type SMF28) et illustre les phénomènes de dispersion normale et anormale [52]. On observe également qu'il existe une longueur d'onde  $\lambda_0$  pour laquelle la dispersion chromatique est nulle ( $\lambda_0 = 1310$  nm pour les fibres SMF28).



**Fig. I. 17.** Courbe de dispersion chromatique d'une fibre optique de télécommunication standard (type SMF28) et illustration des phénomènes de dispersion normale et anormale [52]

Enfin, il existe généralement une relation directe entre la dispersion chromatique et l'indice de réfraction d'un matériau. Ainsi, un matériau présentant un fort indice de réfraction aura une dispersion chromatique

élevée [53]. La Table. I.3 regroupe les propriétés optiques que l'on vient d'aborder pour plusieurs types de verre (indice de réfraction linéaire  $n_0$ , indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  et zéro de dispersion (ZDW).

**Table. I. 3.** Tableau regroupant l'indice de réfraction linéaire  $n_0$ , l'indice de réfraction non-linéaire  $n_2$  et le ZDW de plusieurs types de verres différents [53]

Type	Composition	$n_0$	$n_2$ ( $10^{-20}$ m <sup>2</sup> /W)	ZDW ( $\mu$ m)
Silice	SiO <sub>2</sub>	1,45	2,7	1,26
	PbO-SiO <sub>2</sub>	1,81	41	2,0
Fluorure	ZBLAN	1,5	3,3	1,62
Oxyde de métaux lourds	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	32	2,29
	PbO-GeO <sub>2</sub>	1,8	22	1,78
	TeO <sub>2</sub> -ZnO	2,03	51	2,24
Chalcogénure	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,44	597	4,81
	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	2,81	1100-2400	~6

### I.6. Transparence des verres

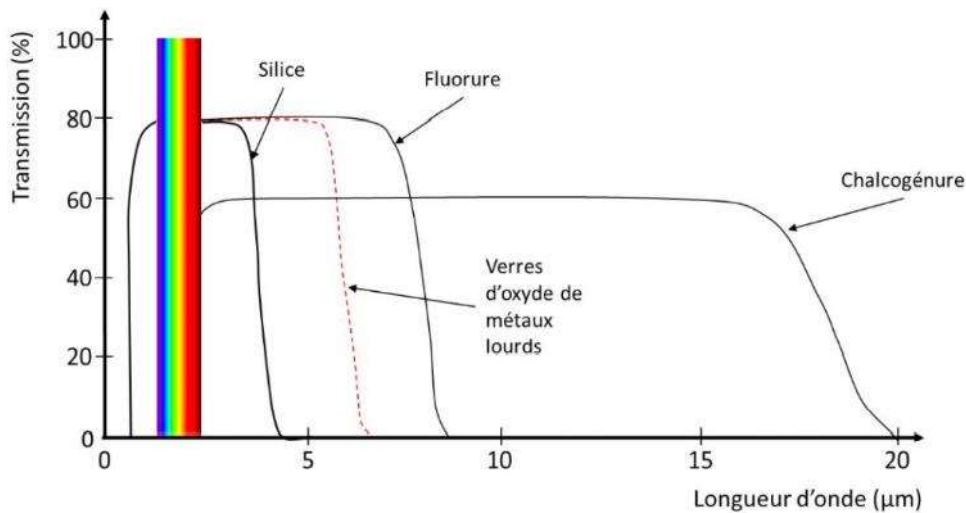
Les verres sont utilisés et connus majoritairement pour leurs propriétés optiques. Parmi elles, c'est leur capacité à transmettre la lumière sur une large plage de longueurs d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain qui intéresse principalement la communauté scientifique et les industriels pour la mise en œuvre de nouvelles technologies. La transmission d'un matériau dépend des interactions entre l'onde lumineuse incidente et le matériau. Lors de cette interaction, plusieurs phénomènes physiques peuvent intervenir et avoir un rôle sur la qualité de la transmission du matériau : l'absorption avec les interactions photon-phonon et les interactions photon-électron, la diffusion et enfin les pertes occasionnées par réflexion aux interfaces.

D'après la théorie électromagnétique, l'absorption des rayonnements est considérée comme un phénomène de résonance [26]. Les particules chargées électriquement constituant le matériau peuvent être considérées comme des oscillateurs. Ainsi, quand une onde électromagnétique traverse le matériau, cette dernière va céder de l'énergie à ces particules si la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Par exemple, les métaux sont opaques car ils possèdent énormément d'électrons libres qui peuvent osciller à de nombreuses fréquences et ainsi absorber de nombreux rayonnements. En revanche, les verres, eux, sont transparents car ils ne présentent pas d'électrons libres et sont donc capables de transmettre une grande partie du rayonnement. Toutefois, le phénomène d'absorption existe dans les verres et se différencie selon deux types : l'absorption intrinsèque au matériau due à l'interaction de l'onde lumineuse avec la structure de celui-ci et l'absorption extrinsèque causée par l'interaction entre l'onde lumineuse et des anomalies au sein du matériau comme par exemple les impuretés.

### 1.6.1. Absorption intrinsèque

Pour un matériau, on parle généralement de fenêtre de transmission optique car celle-ci est limitée aux basses longueurs d'onde et aux hautes longueurs d'onde par l'absorption intrinsèque du matériau. La coupure aux basses longueurs d'onde est causée par les absorptions électroniques du matériau et la notion de band-gap tandis que celle aux hautes longueurs d'onde est due à l'absorption multiphonon liée aux vibrations moléculaires. Ces deux phénomènes physiques vont être expliqués de manière plus détaillée dans les deux prochains paragraphes. La Fig. I.18 montre les fenêtres de transmission optique de plusieurs familles de verre qu'on a évoquées ci-dessus.

En observant la Fig. I.18, on peut constater que la masse des éléments qui constituent le verre a un impact sur l'étendue de la fenêtre de transmission. En effet, plus le verre est constitué d'éléments lourds comme par exemple le tellure, le bismuth ou le plomb, plus la fenêtre de transmission est élargie dans l'infrarouge. C'est le cas pour les verres d'oxyde de métaux lourds et les chalcogénures.



**Fig. I. 18.** Fenêtre de transmission de différentes familles de verre (en considérant une épaisseur identique pour chaque verre) [54]

Comme il a été mentionné ci-dessus, la limite de transmission d'un verre aux basses longueurs d'onde est due aux absorptions électroniques et à l'interaction photon-électron. On peut expliquer ce phénomène en utilisant la théorie des bandes généralement utilisée pour les solides cristallins (Fig. I.19). Les électrons de valence engagés dans les liaisons chimiques qui constituent le verre peuvent absorber des photons provenant de l'onde lumineuse incidente et accéder ainsi à des états d'énergie supérieurs dans la bande de conduction si l'énergie apportée par les photons est supérieure ou égale à l'énergie de band-gap ( $E_{\text{gap}}$ ).  $E_{\text{gap}}$  est définie comme l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. En connaissant sa valeur, il est possible de calculer la limite de transmission du verre aux basses longueurs d'onde en utilisant l'équation Eq. I.12 avec  $h$  la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J.s) et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide ( $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>).

$$\lambda_{gap} = \frac{hc}{E_{gap}} \quad (Eq. I. 12)$$

Cependant, par rapport aux solides cristallins, la notion de band-gap dans les verres diffère légèrement à cause du désordre structural présent [55]. En effet, pour les verres, il existe des états électroniques localisés intermédiaires dans la bande interdite entraînant l'apparition d'un spectre d'absorption aux basses longueurs d'onde divisé en deux zones distinctes : la zone d'Urbach où on peut retrouver des transitions électroniques entre un état localisé et la bande de valence ou la bande conduction et la zone de Tauc où on peut assister à des transitions électroniques directement entre la bande de valence et la bande de conduction comme on peut le voir pour des solides cristallins [55].

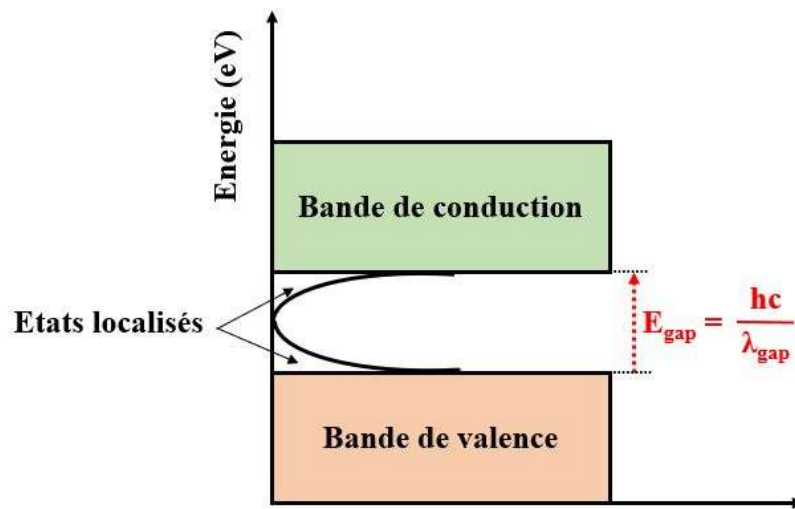


Fig. I. 19. Schéma illustrant la notion de band-gap dans les verres

Conventionnellement, on estime la longueur d'onde de coupure aux basses longueurs d'onde  $\lambda_{gap}$  par spectrométrie comme étant celle pour laquelle on atteint un coefficient linéaire d'absorption de  $10 \text{ cm}^{-1}$  (paramètre présenté à la fin de cette partie dans *I.6.4. Coefficients d'absorption*).

En revanche, la limite de transmission d'un verre aux hautes longueurs d'onde est liée aux vibrations moléculaires (déformation, élongation, rotation) au sein du réseau vitreux et à l'interaction photon-phonon qui induit une absorption multiphonon du système. Les phonons sont des modes de vibration propres au réseau du matériau. Pour décrire ce phénomène, on utilise souvent l'analogie avec le modèle de l'oscillateur harmonique où la liaison chimique entre deux atomes est représentée comme un ressort qui se déforme et s'allonge et dont la fréquence de résonance peut se calculer avec l'expression suivante (Eq. I.13) à partir de  $k$  la constante de raideur ou force de liaison et  $\mu$  la masse réduite des deux atomes de masse  $m_1$  et  $m_2$  :

$$\nu_{pho} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec } \mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{et } E_{phonon} = h\nu_{phonon} \quad (Eq. I. 13)$$

Ainsi, d'après cette expression, il est possible de diminuer la fréquence de résonance du système en abaissant la force de liaison ou en augmentant la masse réduite des atomes impliqués. Dans la première configuration, on peut diminuer la force de liaison en optant pour des liaisons plus faibles comme les liaisons ioniques que l'on retrouve dans les verres fluorures ou choisir une composition telle que les liaisons cation-oxygène soient faibles (principalement dans les verres d'oxydes) [26]. Dans la seconde configuration, on peut augmenter la masse réduite en optant pour une composition avec des éléments plus lourds comme dans le cas des verres d'oxyde de métaux lourds et des chalcogénures (Fig. I.18). En procédant de cette manière, il est donc possible de diminuer la fréquence de résonance du système et donc de décaler la limite de transmission d'un verre aux hautes longueurs d'onde dans l'infrarouge. Ainsi, pour étendre la transmission d'un verre dans l'infrarouge, il est nécessaire de choisir des matrices vitreuses avec une faible énergie de phonon.

Comme dans le cas du band-gap, l'absorption multiphonon aux hautes longueurs d'onde est définie comme la longueur d'onde où on atteint un coefficient linéaire d'absorption de  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

### *1.6.2. Absorption extrinsèque*

On a vu précédemment que la transmission optique d'un verre était limitée par plusieurs phénomènes physiques intrinsèques au matériau. Cependant, il existe également des absorptions extrinsèques. Ces absorptions proviennent principalement des impuretés présentes dans le réseau vitreux qui ont pu être rajoutées de manière intentionnelle ou non. Les impuretés peuvent être de l'eau, de l'oxygène, du carbone ou des métaux de transition ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ...) qui ont été introduits lors de la synthèse du verre. Ces impuretés vont ensuite créer des liaisons au sein du réseau et permettre la vibration de celles-ci lors de l'interaction avec les photons issus de l'onde lumineuse incidente ou autoriser de nouvelles transitions électroniques. Tous ces événements peuvent avoir un impact sur la fenêtre de transmission du verre et ses limites et entraîner des discontinuités dans la transmission avec l'apparition de bandes d'absorptions caractéristiques de certaines liaisons. Certaines d'entre elles, que l'on rencontrera au cours de cette thèse, sont répertoriées à la Table I.4. Pour réduire ou supprimer ces absorptions parasites, il est nécessaire de travailler sur des procédés de purification des verres en choisissant des précurseurs initiaux avec une pureté plus élevée pour réduire la présence des métaux de transition et/ou en travaillant sous une atmosphère particulière pour limiter l'introduction de l'eau atmosphérique et du  $\text{CO}_2$ . En effet, une légère concentration de 1ppm de métaux de transition dans les fibres de silice peut suffire à induire des atténuations de 1 à 3dB/km. En revanche, si l'on désire colorer un verre par exemple dans les domaines de l'art, il peut être intéressant d'introduire intentionnellement des métaux de transition (ex : l'ajout d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  va conduire à une coloration verte).

**Table. I. 4.** Tableau récapitulatif des positions des bandes d'absorption de certaines impuretés que l'on va retrouver au cours de cette thèse [56]

<b>Liaisons ou groupe fonctionnel</b>	<b>Position des bandes d'absorption (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
H <sub>2</sub> O	2,79 / 2,86 / 6,31
O-H	2,92
CO <sub>2</sub>	4,31 / 4,33 / 15,0
Se-H	2,32 / 3,53 / 4,12 / 4,57 / 7,80
Se-O	10,67 / 11,06
Ge-H	4,95
Ge-O	7,9 / 12,8
S-H	2,05 / 3,11 / 3,65 / 4,01

### *1.6.3. Pertes par réflexion et diffusion élastique*

Outre l'absorption vu précédemment, d'autres phénomènes physiques peuvent altérer la transmission d'un verre : les pertes par réflexion aux interfaces et la diffusion.

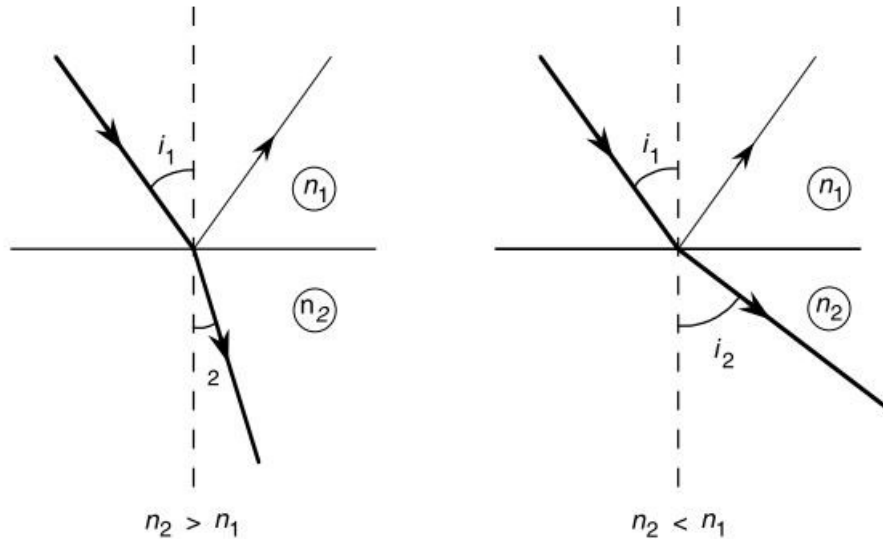
Tout d'abord, lorsqu'un faisceau arrive à une interface ou dioptre représentant un passage d'un milieu d'indice  $n_1$  à un milieu d'indice  $n_2$ , celui-ci aura deux voies possibles : soit le faisceau se propage dans le nouveau milieu et on dira que le faisceau est réfracté soit le faisceau est réfléchi avec un angle identique à l'angle d'incidence à la surface du nouveau milieu. Ces deux effets se produisent simultanément : une partie du faisceau sera réfractée tandis que l'autre sera réfléchie.

Pour la réfraction, c'est le changement de vitesse de propagation du faisceau induit par le passage dans un milieu différent qui entraîne ce phénomène physique. Cette dernière obéit à la loi de Snell-Descartes (Eq. I.14) avec  $n_1$  et  $n_2$  les deux indices de réfraction et  $i_1$  et  $i_2$ , les deux angles qui se forment dans les deux milieux avec la normale à la surface appelés angle d'incidence et de réfraction respectivement.

$$n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2 \quad (\text{Eq. I. 14})$$

Selon l'inclinaison du rayon réfracté par rapport à la normale, on peut savoir si le milieu 2 est plus ou moins réfringent que le milieu 1 (Fig. I.20) [26]. Dans la situation où  $n_1 > n_2$ , le rayon réfracté s'éloigne de la normale : le milieu 2 est donc plus réfringent. Dans cette configuration, il existe un angle critique  $i_c$  (Eq. I.15) où le rayon incident ne sera pas transmis et où on assiste à un phénomène de réflexion totale. C'est justement le phénomène de réflexion totale qui est à la base de la propagation de la lumière dans les fibres optiques et qui sera expliquée de manière plus approfondie dans le paragraphe III.2.

$$i_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \text{ en prenant } i_2 = \frac{\pi}{2} \quad (\text{Eq. I. 15})$$



**Fig. I. 20.** Réfraction et réflexion d'un faisceau lors de son passage d'un milieu 1 à un milieu 2, tous deux transparents [26]

Les pertes occasionnées par la réflexion ont un réel impact sur la transmission de l'onde lumineuse incidente. Ce sont principalement les indices des différents milieux et l'angle d'incidence qui régissent ce phénomène. Il est possible d'évaluer les pertes induites par réflexion ou « pertes de Fresnel » en calculant le coefficient de réflexion en intensité ou coefficient de Fresnel à l'aide des relations de continuités du champ (Équation. I.16 valable uniquement à incidence normale) [57].

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (Eq. I. 16)$$

Dans un cas idéal où il n'y a pas d'absorptions du faisceau dans les deux milieux, le coefficient de transmission en intensité  $T$  après le passage d'une interface s'écrit  $T = 1 - R$ . Ainsi, on peut observer que plus l'indice de réfraction du milieu dans lequel le faisceau se dirige est fort, plus la réflexion sera conséquente et donc les pertes de transmission élevées. Les verres d'oxyde de métaux lourds comme les tellurites ou les chalcogénures qui possèdent des indices de réfraction élevés auront donc des pertes de Fresnel plus grandes que les verres silicates. Ex : dans la situation d'un dioptre air-verre,  $n(\text{TeO}_2) = 2.055$  donc  $R = 11\%$  tandis que  $n(\text{SiO}_2) = 1,44$  à  $1,55\mu\text{m}$  donc  $R = 3,3\%$ . Ceci explique pourquoi Fig. I.18, on observe un maximum de transmission plus faible pour les verres tellurites et chalcogénures.

Ensuite, il y a la diffusion qui est un phénomène physique qui décrit la déviation de l'onde lumineuse dans plusieurs directions après interaction entre l'onde incidente et la matière. Deux types de diffusion existent : la diffusion inélastique lorsqu'il y a une modification de la fréquence de l'onde lumineuse et la diffusion élastique quand aucune variation n'a lieu. Dans le cadre de la diffusion élastique, on peut distinguer la diffusion de Rayleigh et la diffusion de Mie qui sont dépendantes de la longueur d'onde de la lumière incidente et enfin une diffusion qui est indépendante de la longueur d'onde.

La diffusion de Rayleigh intervient majoritairement dans les structures amorphes en raison de leur désordre structural qui crée des fluctuations de densité et d'indice à courte échelle au sein du matériau. Elle est également observée lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est beaucoup plus grande que la taille des centres diffusants. Ces derniers sont des dipôles oscillants induits par l'interaction entre les photons de l'onde incidente et les électrons des atomes. Ainsi, la diffusion de Rayleigh représente le rayonnement de manière isotrope de ces dipôles. L'intensité diffusée est proportionnelle à  $1/\lambda^4$  donc les pertes engendrées par ce phénomène sont plus importantes pour les petites longueurs d'onde [58]. Elle est difficile à atténuer car elle est intrinsèque au matériau. Ceci explique pourquoi les courtes longueurs d'onde ne sont pas utilisées dans le domaine des télécommunications.

La diffusion de Mie, quant à elle, intervient lorsque le verre présente des défauts qui peuvent être des particules, des impuretés, des cristallites, des bulles, des inhomogénéités ou autres imperfections géométriques comme un défaut d'interface cœur-gaine dans les fibres optiques. La diffusion de Mie affectera la transmission du verre si la taille de ces défauts est d'un ordre de grandeur similaire à la longueur d'onde du faisceau incident. Ce phénomène de diffusion est extrinsèque au matériau car ces défauts sont introduits lors de sa synthèse. Ainsi, il est possible de limiter la diffusion de Mie en améliorant la qualité et l'homogénéité du verre grâce à des procédés de purification et des optimisations dans les choix de température de synthèse. Ici, l'intensité diffusée est proportionnelle à  $1/\lambda^2$  donc les pertes engendrées par la diffusion de Mie sont également plus importantes pour les petites longueurs d'onde [59].

Enfin, une diffusion indépendante de la longueur d'onde existe également et intervient lorsque la taille des défauts est largement supérieure à la longueur d'onde du faisceau incident.

#### *1.6.4. Coefficients d'absorption*

A partir de l'indice d'absorption  $k$  vu précédemment dans le paragraphe *Indice de réfraction linéaire et non-linéaire*, il est possible de définir le coefficient d'absorption  $\alpha$  du milieu qui représente pour un matériau homogène la relation de proportionnalité entre l'épaisseur  $dl$  traversée par le faisceau lumineux et la variation de son intensité  $dI$  (Eq. I.17) pour une certaine longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dl \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{Eq. I. 17})$$

Le coefficient d'absorption permet de regrouper tous les phénomènes physiques présentés ci-dessus (absorption, diffusion, réflexion) qui interviennent lors de la propagation d'un faisceau lumineux dans un milieu transparent et permet donc de donner un aperçu de la qualité optique de ce milieu. Ainsi, en utilisant la loi de Beer-Lambert qui fait intervenir le coefficient d'absorption, il est possible de calculer l'atténuation



du faisceau qui traverse un matériau transparent d'épaisseur  $l$  (Eq. I.18) avec  $I(\lambda, l)$  l'intensité lumineuse à la sortie du matériau transparent et  $I_0$ , l'intensité incidente [10, 39].

$$I(\lambda, l) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha l) \quad (\text{Eq. I. 18})$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut s'exprimer en  $\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{dB.m}^{-1}$  et peut être mesuré par spectrométrie en relevant les transmissions  $T_1$  et  $T_2$  d'un échantillon pour deux épaisseurs différentes  $l_1$  et  $l_2$  ( $l_1 > l_2$ ) (Eq. I.19 et 20).

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{l_1 - l_2} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (\text{Eq. I. 19})$$

$$\alpha (\text{dB.m}^{-1}) = 434.3 \times \alpha (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{Eq. I. 20})$$

## II. Matériaux vitreux pour transmettre dans l'infrarouge

### II.1. Pourquoi cibler dans le domaine de l'infrarouge ?

Le domaine de l'infrarouge fait référence aux ondes dont la longueur d'onde se situe entre la fin du spectre du visible à 700-800 nm jusqu'au début du domaine des micro-ondes vers 1 mm (Fig. I.21) [60]. L'existence de ce domaine fut découvert en 1800 par Sir William Herschel qui mit en lumière l'émission d'une chaleur au-delà du spectre du visible à partir de la dispersion du rayonnement solaire par un prisme à l'aide d'un thermomètre. Ainsi, l'infrarouge correspond à un rayonnement électromagnétique et présente toutes les propriétés fondamentales de la lumière : propagation, réfraction, diffraction, réflexion, diffusion, etc... L'infrarouge est divisé en trois domaines : le proche infrarouge (0.7-2.5  $\mu\text{m}$ ), le moyen infrarouge (2.5-15  $\mu\text{m}$ ) et enfin l'infrarouge lointain (15  $\mu\text{m}$ -1 mm) [56].

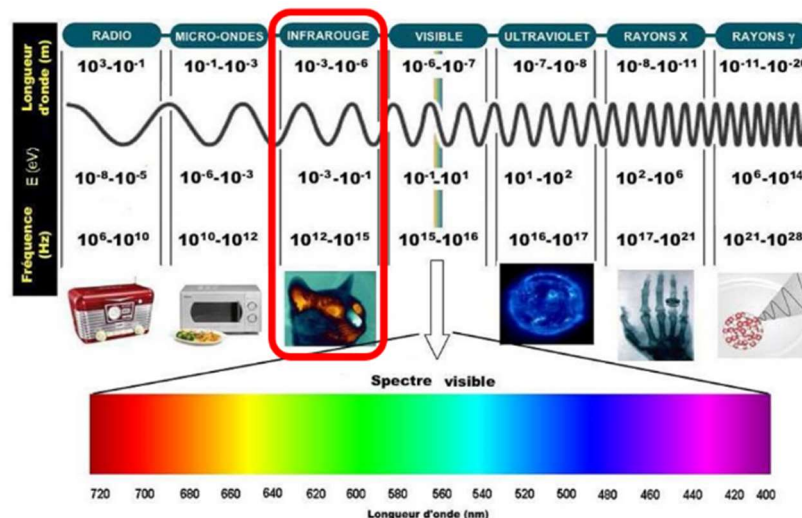


Fig. I. 21. Les différents domaines du spectre électromagnétique [60]

Toute matière peut absorber et émettre en permanence un rayonnement électromagnétique infrarouge. Ce mécanisme d'émission provient de l'agitation moléculaire interne de la matière et dépend de la nature du matériau et majoritairement de sa température [61]. On a vu ci-dessus que l'infrarouge était relié à une notion de chaleur. Or, l'émission thermique de tout solide est modélisée par la théorie du corps noir décrite par la loi de Planck et se caractérise par un solide qui absorbe la totalité de l'énergie du rayonnement incident (Fig. I.22 [56]). Il est possible de suivre l'évolution du maximum de l'émission spectrale du corps noir en fonction de sa température à l'aide de la loi de Wien qui s'obtient par dérivation de la loi de Planck (Eq. I.21) avec  $\lambda_m$  la longueur d'onde du maximum et T la température en Kelvin. Par le biais de cette équation, on peut relever que plus un corps noir est chaud, plus sa longueur d'onde de maximum d'émission se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Ainsi, le soleil qui présente une température de l'ordre de 6000K possède un maximum d'émission à 0.5  $\mu\text{m}$  tandis qu'un corps noir à température ambiante (300K) aura son maximum d'émission vers 10  $\mu\text{m}$  [61]. D'où l'importance du rayonnement infrarouge, en particulier le moyen infrarouge car c'est dans ce domaine que se situe le maximum d'émission de la matière ou des objets dont les températures sont celles que l'on rencontre dans notre quotidien. Ainsi, tout corps dont la température diffère de 0K (êtres vivants, objets...) émet un rayonnement infrarouge.

$$\lambda_m = 2898/T \quad (\text{Eq. I. 21})$$

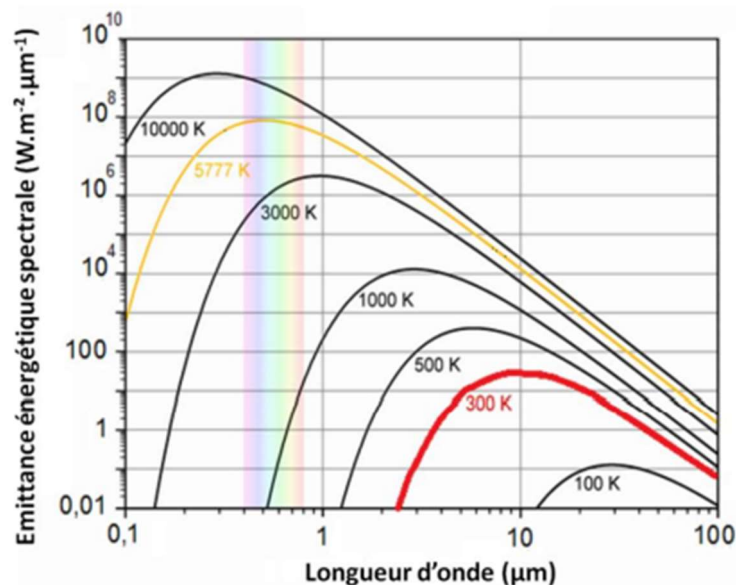


Fig. I. 22. Loi de Planck et évolution du maximum de l'émission spectrale d'un corps noir en fonction de sa température [56]

Comme on peut l'observer sur la Fig. I.23, l'atmosphère terrestre n'est pas transparente pour toutes les longueurs d'onde et présente des bandes d'absorption dues majoritairement à la présence de gaz comme l'eau ou le dioxyde de carbone [61]. Cependant, il est possible d'identifier plusieurs fenêtres de transmission où l'absorption est relativement faible (zones bleues dans la Fig. I.23) : [0.4 - 1  $\mu\text{m}$ ], [1.2 - 2.5  $\mu\text{m}$ ], [3 - 5  $\mu\text{m}$ ] et [8 - 14  $\mu\text{m}$ ]. Les deux dernières fenêtres de transmission suscitent un grand intérêt (notamment la

dernière) car elles coïncident avec le domaine d'émission maximale de la matière à température ambiante que l'on a mentionné précédemment. Ainsi, dans le domaine infrarouge, les applications sont nombreuses et attrayantes pour divers secteurs autant civil que militaire [8, 62] :

- **Imagerie thermique** par le biais de caméra infrarouge, systèmes LiDAR ou appareils de vision nocturne en développant des systèmes capables de détecter des entités par leur émission propre dans les fenêtres de transparence atmosphérique.
- **Détection de polluants, gaz (CO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, sarin, NO<sub>x</sub>) ou explosifs (TNT) par spectroscopie.** En effet, chaque composé organique volatil présente une ou des signatures caractéristiques de leur structure et qui se traduit par l'apparition de raies d'absorption spécifiques en raison de leurs propriétés vibrationnelles. Ces méthodes de détection sont particulièrement utilisées dans les domaines militaires, de la santé, de l'astronomie, en contrôle de l'environnement ou également pour vérifier l'authenticité des billets de banque.

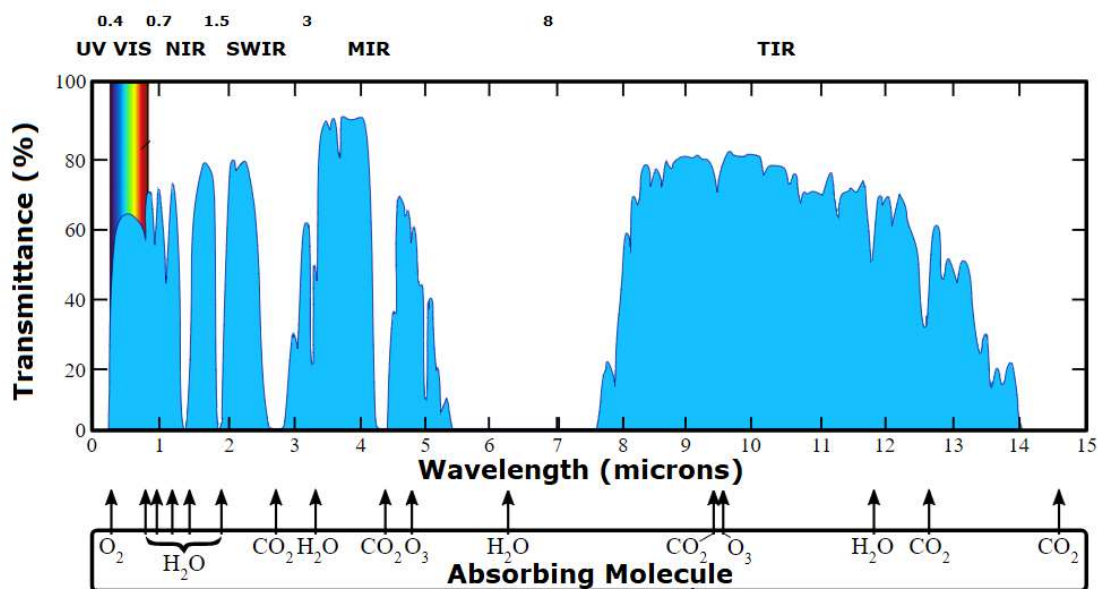


Fig. I. 23. Transmission de l'atmosphère terrestre

Pour pouvoir travailler dans le domaine de l'infrarouge, il est donc primordial de sélectionner des matériaux présentant une transmission plus ou moins étendue dans le moyen infrarouge (2.5 – 15  $\mu\text{m}$ ). Premièrement, il existe des matériaux cristallins tels que le silicium ou le composé ZnSe particulièrement utilisés dans l'optique intégré ou en tant que composants optiques (lentille, détecteur). En revanche, dans le cadre cette thèse, nous nous sommes intéressés principalement aux verres qui présentent la possibilité d'être étirés afin d'obtenir des fibres. D'après la Fig. I.18 montrant les fenêtres de transmission moyennes des différentes familles de verre, on peut noter que les verres les plus adaptés pour des applications dans l'infrarouge sont les verres d'oxydes de métaux lourds, les fluorures et les chalcogénures.

De plus, pour le développement d'applications d'optiques non linéaires dans l'infrarouge, outre un large domaine de transparence dans le moyen-infrarouge, d'autres propriétés sont recherchées comme une réponse optique non linéaire intense et rapide. C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour les verres de tellurites et de chalcogénures.

## II.2. Les tellurites

L'élément tellure (Te) fut découvert en 1782 par un minéralogiste autrichien Franz Joseph Müller von Reichenstein dans des gisements d'or sous la forme  $\text{AuTe}_2$ . Cependant, il ne fut isolé qu'en 1798 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth. Il détient le numéro atomique 52 dans la classification périodique des éléments et fait partie de la famille des chalcogènes se situant dans la colonne 16 du tableau périodique. En présence d'oxygène, le tellure existe sous 3 degrés d'oxydation : le monoxyde de tellure  $\text{TeO}$ , le dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  et enfin le trioxyde de tellure  $\text{TeO}_3$ . Parmi ces trois oxydes, c'est le second qui est le plus stable et qui sera à l'origine de la formation des verres tellurites. Par conséquent, à partir de maintenant, lorsqu'on mentionnera l'oxyde de tellure, on fera référence au dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$ . Les verres tellurites ne sont mis en évidence qu'à partir de 1834 par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzélius [63] mais les études et l'intérêt croissant pour ces verres ne débutent que dans les années 1950 avec Stanworth en 1952 [64] et Brady en 1956 [65]. Ces deux auteurs ont étudié la capacité de l'oxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  à vitrifier ainsi que son rôle de formateur lorsqu'il est associé à d'autres oxydes dans divers systèmes binaires ou ternaires. Cet intérêt pour les verres tellurites résulte de leurs propriétés uniques permettant d'envisager leur utilisation dans de nombreux secteurs tels que les télécommunications, la santé, l'environnement ou bien la défense. En premier lieu, ils sont transparents dans le visible jusqu'au moyen infrarouge ( $\sim 6\text{-}6.5\mu\text{m}$ ) tout en exhibant de forts indices de réfraction linéaires et non linéaires leur permettant d'être d'excellents candidats pour des applications d'optiques non linéaires dans le domaine de l'infrarouge [66, 67]. De plus, ils présentent également une très bonne stabilité thermique, des températures de mise en forme basses, une excellente résistance à la corrosion [68] et une large gamme de compositions envisageables. Ces propriétés ainsi que leurs faibles énergies de phonon ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) favorisant les transitions radiatives associées à une forte solubilité des éléments terres rares (autour d'une dizaine de pourcentage molaire [69]) suscitent un fort intérêt pour des applications laser et fibres optiques [70, 71].

### *II.2.1. Structure des verres tellurites*

Le dioxyde de tellure est considéré comme un formateur de réseau mais il présente l'inconvénient de vitrifier difficilement seul. Il est donc indispensable de l'associer à des oxydes modificateurs ou intermédiaires afin

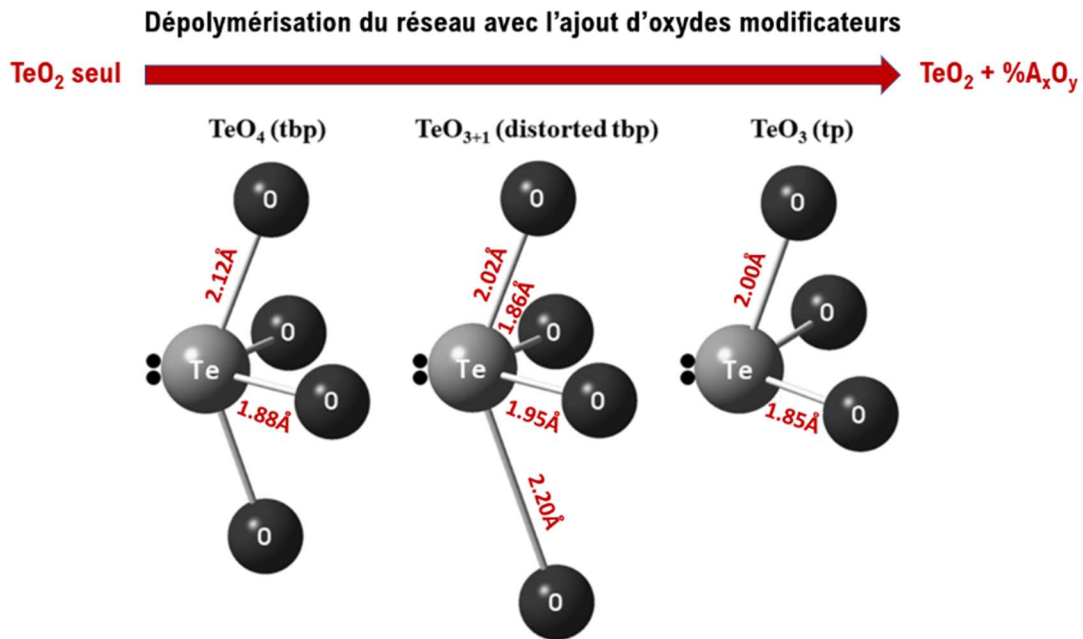
de former un verre stable. De nombreux systèmes à base de  $\text{TeO}_2$  ont été étudiés dans la littérature [66], [72] avec l'ajout d'autres oxydes comme par exemple  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et bien d'autres.

L'étude de la structure du réseau vitreux permet de comprendre comment les différentes entités se connectent entre elles et comment l'ajout de certains oxydes peut modifier la structure initiale et impacter sur les propriétés finales du verre. Tout d'abord,  $\text{TeO}_2$  existe sous 3 phases cristallines différentes :

- **La phase cristalline quadratique  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  ou paratellurite.** Les précurseurs sous forme de poudre que nous utiliserons pour la synthèse des verres tellurites sont sous cette forme allotropique.
- **La phase métastable orthorhombique  $\text{TeO}_2\text{-}\beta$**  étant la variété naturelle.
- **Les phases métastables orthorhombiques  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  et cubiques  $\text{TeO}_2\text{-}\delta$**  qui ont été mises en évidence pour des compositions avec d'autres éléments et riches en  $\text{TeO}_2$ .

Dans la structure des verres tellurites, les motifs que l'on peut identifier majoritairement à courte et moyenne échelle sont très proches des phases  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  et  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  [73, 74].  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  présente une symétrie tétragonale où chaque atome de tellure est lié à quatre atomes d'oxygène permettant de former ainsi un réseau tridimensionnel constitué d'entités bipyramides trigonales  $\text{TeO}_4$ . Ces entités ont la particularité de présenter deux liaisons longues (2.12 Å) dites « axiales » et deux liaisons plus courtes (1.88 Å) dites « équatoriales » (Fig. 24). Ainsi, chaque atome d'oxygène est connecté à deux atomes de tellure par le moyen d'une liaison axiale et d'une liaison équatoriale [75, 76]. On dit que les oxygènes sont « pontants ». De par sa configuration électronique  $\text{Te(IV)}$  ( $\text{Te}^{4+} : [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ ), l'atome de tellure présente également une paire libre qui est à l'origine de certaines propriétés et de l'intérêt de la communauté scientifique. De manière identique,  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  présente également des entités  $\text{TeO}_4$  connectées entre elles mais ces derniers se différencient par leur déformation. En effet, les longueurs des différentes liaisons évoquées ci-dessus ont subi des distorsions et sont non équivalentes : 2.20 Å et 2.02 Å pour les liaisons axiales et 1.95 Å et 1.86 Å pour les liaisons équatoriales. Ces unités sont notées généralement  $\text{TeO}_{3+1}$  car ils représentent un intermédiaire entre les entités  $\text{TeO}_4$  et les entités pyramides trigonales  $\text{TeO}_3$  (Fig. 1.24) [77].

Au sein des verres à base de  $\text{TeO}_2$ , on retrouve ces trois unités  $\text{TeO}_4$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  et  $\text{TeO}_3$  dans différentes proportions dépendant de la nature et de la quantité du ou des oxydes modificateurs ou intermédiaires incorporés [73, 74, 78]. En effet, le réseau initial du verre  $\text{TeO}_2$  pur est constitué majoritairement d'unités  $\text{TeO}_4$  tandis que l'introduction d'oxydes modificateurs conduit progressivement à leur transformation en unités  $\text{TeO}_3$  avec comme intermédiaire l'unité  $\text{TeO}_{3+1}$ . Par conséquent, l'ajout d'oxyde modificateur entraîne une dépolymérisation du réseau tridimensionnel avec une diminution de la quantité des oxygènes pontants au profit des oxygènes non-pontants [73, 79, 80].

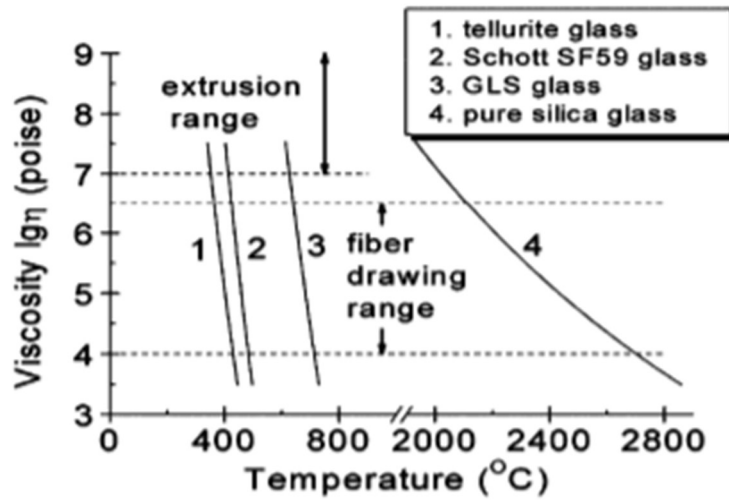


**Fig. I. 24.** Représentation des différentes entités structurales que l'on peut retrouver dans les verres tellurites et leur évolution en fonction de l'ajout d'oxyde modificateur [80]

### II.2.2. Paramètres thermiques

Les verres de tellurite sont désignés comme des « soft glass », c'est-à-dire qu'ils présentent une température de synthèse relativement faible (700-900°C) et une température de transition vitreuse  $T_g$  également basse pouvant aller de 250°C jusqu'à 500°C suivant la composition choisie. Cette particularité leur permet d'être mis en forme de manière plus aisée, à moindre coût mais aussi d'être compatible thermiquement avec de nombreux matériaux comme certains métaux et polymères dans une perspective de développement de systèmes multimatériaux. D'autre part, on a mentionné précédemment que l'oxyde de tellure vitrifiait difficilement seul et qu'il était indispensable d'ajouter certains oxydes modificateurs afin d'obtenir un verre stable d'un point de vue thermique. La stabilité thermique d'un verre se caractérise par la différence entre la température de première cristallisation  $T_x$  et la  $T_g$ , notée  $\Delta T$ . Comme la mise en forme d'un verre et notamment le fibrage s'opère à des températures supérieures à  $T_g$ , il est essentiel que le verre présente une plage  $[T_g ; T_x]$  suffisamment grande pour éviter la cristallisation de ce dernier. Empiriquement, pour des opérations de fibrage, on estime qu'une stabilité thermique supérieure à 100°C est satisfaisante pour garantir l'étirage d'un barreau de verre sans aucun signe de cristallisation. Enfin, les verres de tellurite sont désignés également comme « verres courts » d'un point de vue rhéologique. C'est-à-dire qu'une légère variation de température conduit à une modification brutale de la viscosité du verre, en effet celle-ci évolue rapidement avec la température. Cette propriété des verres tellurites est illustrée par la Fig. I.25 [81] qui la compare aux verres de silice qui sont eux désignés comme « verres longs » (évolution lente de la viscosité en fonction de la température). Il est donc également primordial lors du fibrage de tels verres d'avoir un

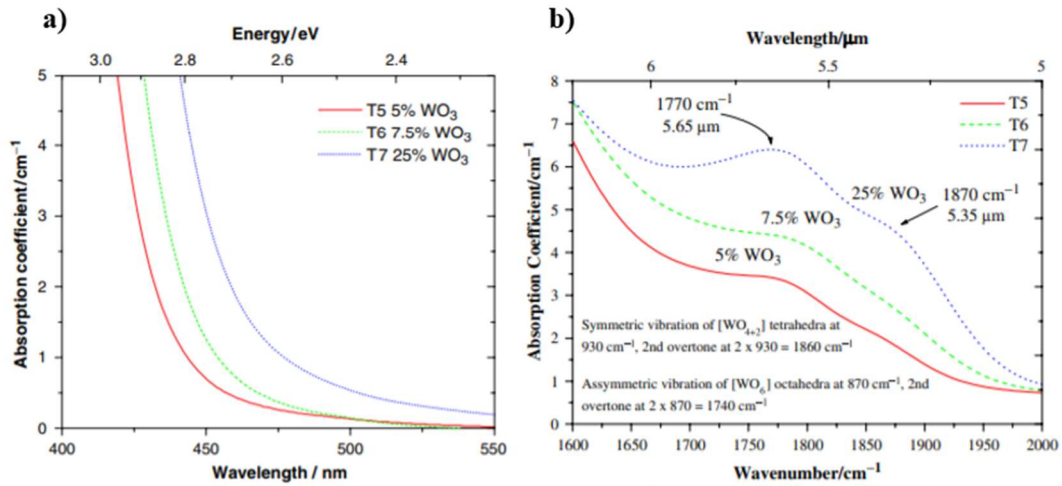
contrôle très précis des températures de consigne et des vitesses de rampe renseignées mais également d'avoir une connaissance exacte de la température réelle perçue par le barreau de verre.



**Fig. I. 25.** Viscosité de différents verres : 1. Verre tellurite ( $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}05\text{Na}_2\text{O}$ ), 2. Verre Schott SF59 ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ,  $\text{PbO} > 60\%$ mol.), 3. Verre GLS ( $65\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}32\text{La}_2\text{S}_3\text{-}03\text{La}_2\text{O}_3$ ) et 4. Verre  $\text{SiO}_2$  pure [81]

### II.2.3. Paramètres optiques

Les verres tellurites ont une excellente transmission du visible ( $\sim 0.4\mu\text{m}$ ) jusqu'à l'infrarouge ( $\sim 6\text{-}6.5\mu\text{m}$ ). Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 1.6.1 *Transparence des verres*, la fenêtre de transparence des verres tellurites est limitée aux basses longueurs d'onde par le band gap et aux hautes longueurs d'onde par l'absorption multiphonon. Ces deux limites peuvent légèrement varier en fonction de la composition. L'association de certains oxydes peut conduire à une réduction de la fenêtre de transparence initiale de l'oxyde de tellure. C'est le cas par exemple pour l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  étudié par O'Donnell *et al.* [78], en effet on observe un décalage du band gap vers les hautes longueurs d'onde et une absorption multiphonon vers les basses longueurs d'onde (Fig. I.26). Le décalage de cette dernière peut se justifier par le fait que  $\text{WO}_3$  possède une énergie de phonon ( $925\text{ cm}^{-1}$ ) supérieure à  $\text{TeO}_2$  ( $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ).



**Fig. I. 26.** Réduction de la fenêtre de transparence par ajout de  $\text{WO}_3$  dans la matrice tellurite : a) Évolution du band gap aux basses longueurs d'onde et b) Évolution de l'absorption multiphonon aux hautes longueurs d'onde [78]

Outre une excellente transmission dans le visible et l'infrarouge, les verres tellurites ont l'avantage également d'avoir un fort indice de réfraction linéaire et non linéaire. Ainsi, suivant la composition et la longueur d'onde, les indices de réfraction linéaires se situent autour de 2-2.2 tandis que les indice de réfraction non linéaires varient entre  $1.8\text{-}25 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ , c'est-à-dire jusqu'à 100 fois supérieur aux verres de silice [82]. Ces valeurs sont atteintes grâce à la grande polarisabilité et hyperpolarisabilité présentes dans les verres tellurites ayant une influence directe respectivement sur les valeurs d'indice de réfraction linéaire et non linéaire. L'hyperpolarisabilité est liée à la polarisation non linéaire dans les verres liée à la susceptibilité d'ordre 3, autrement dit l'indice de réfraction non linéaire. L'évolution de ces valeurs est liée majoritairement à la concentration en oxyde de tellure mais aussi à la nature des modificateurs ou intermédiaires incorporés [83, 84]. En effet, de manière générale, plus la concentration en  $\text{TeO}_2$  est forte, plus les deux indices seront élevés. Ceci est permis notamment par la présence de la paire libre  $5s^2$  sur les atomes de tellure qui est très fortement polarisable. En revanche, la présence de la paire libre ne peut à elle seule expliquer la non-linéarité des verres tellurites. La Table. I.5 répertorie la contribution des différents éléments constituant  $\text{TeO}_2$  sur la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité globale suite à une analyse des orbitales moléculaires localisées [82, 85]. On peut noter que la contribution prépondérante pour l'hyperpolarisabilité provient des liaisons Te-O au sein des ponts Te-O-Te (75%) tandis que l'apport des paires libres des atomes de tellure est minoritaire (5%). Par conséquent, la polymérisation du réseau vitreux a un impact majeur sur l'hyperpolarisabilité générale du verre [82]. D'où l'importance de trouver un compromis concernant l'ajout d'oxydes modificateurs/intermédiaires afin de garantir une bonne stabilité thermique mais en quantité limitée pour éviter de conduire à une dépolymérisation trop forte du réseau qui réduirait ses propriétés d'optiques non linéaires. Cependant, Berthereau et al. a démontré également que la non-linéarité des verres tellurites ( $n_2$  et  $\chi^{(3)}$ ) pouvait être augmentée avec l'ajout de certains oxydes modificateurs suivant la série de structure électronique externe  $d^{10} < ns^2np^6 < d^0 < ns^2$  [83]. Ainsi, les verres



tellurites exhibant les meilleures propriétés d'optiques non linéaires sont obtenus quand TeO<sub>2</sub> est associé à d'autres ions présentant également une paire libre d'électrons comme Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ou Bi<sup>3+</sup> [86, 87].

**Table. I. 5.** Contribution des différents éléments de TeO<sub>2</sub> sur les paramètres de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité (résultats issus de calcul ab initio effectuées par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité) [85]

Nature	Nombre de paires	Polarisabilité (Å <sup>3</sup> )	Hyperpolarisabilité (10 <sup>-39</sup> ues)	Contribution
Paire libre Te	1	18.2	1259	5%
Paire libre O	4	10.5	5036	20%
Te-O <sub>ax</sub>	2	17.9	13047	51%
Te-O <sub>eq</sub>	2	12.9	6115	24%

### II.3. Les chalcogénures

Les verres chalcogénures sont formés à partir des éléments chalcogènes répertoriés dans la colonne 16 du tableau périodique. Excepté l'oxygène qui forme la famille des verres d'oxyde, on retrouve des éléments comme le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te) qui ont la particularité justement de présenter une structure électronique comparable à celle de l'oxygène avec la possibilité de se lier à d'autres éléments par le biais de deux liaisons covalentes et de présenter quatre électrons sur leur couche externe (s<sup>2</sup>p<sup>4</sup>) formant ainsi deux doublets non-liants [54, 88]. Cependant, les éléments chalcogènes, seuls, sous forme amorphe, possèdent une faible stabilité thermique. C'est pourquoi, ils sont généralement associés à des métalloïdes des colonnes 14 et 15 de la classification périodique comme le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb) et/ou des halogénures comme le brome (Br), l'iode (I) ou le chlore (Cl). En effet, en incorporant des métalloïdes qui ont la faculté de se lier à plusieurs voisins, le réseau vitreux va avoir tendance à se réticuler et la transition suivante va s'opérer : passage d'une structure 2D covalente en feuillets liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals à une structure 3D majoritairement covalente [89]. Ainsi, malgré le caractère covalent de la structure, on peut, par comparaison aux verres d'oxydes qui sont eux iono-covalents, désigner les éléments chalcogènes comme anions et les métalloïdes comme cations.

L'étude approfondie de cette famille de verre est récente et débuta concrètement au cours des années 1950 avec Frerichs en 1953 [90] qui observa la transparence étendue dans l'infrarouge du composé As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et Kolomiets en 1964 [88] qui étudia l'état vitreux et le caractère semi-conducteur de ces verres. Leur intérêt pour des applications fibrées remonte à 1965 [54, 91] mais leur essor et importance dans la recherche et l'industrie ne s'est fait que dans les trente dernières années [92–94].

Les verres de chalcogénure suscitent un grand intérêt car leurs innombrables propriétés permettent d'envisager leur utilisation dans de nombreuses applications et secteurs. Ils présentent tout d'abord un domaine de transparence très étendue dans l'infrarouge associé à de fortes propriétés d'optiques non

linéaires qui font d'eux d'excellents candidats pour des applications dans l'infrarouge moyen telles que des amplificateurs optiques, génération de supercontinuum, détection chimique, imagerie thermique, développement de nouvelles sources lasers entre 2 et 15 $\mu$ m pour des utilisations biomédicales. Ils présentent également un comportement semi-conducteur p voire même métallique pour des compositions riches en tellure qui leur offrent aussi des perspectives séduisantes pour des secteurs tels que la microélectronique ou l'optique intégré mais également des perspectives d'applications thermoélectriques dans le domaine du stockage de mémoire.

### *II.3.1. Paramètres thermiques*

Les verres chalcogénures comme les verres tellurites évoqués précédemment sont des verres dits « soft glass » car leur température de fusion et de transition vitreuse sont relativement basses entre 150 et 300°C pour la  $T_g$  suivant la composition. Ceci conduit à de faibles températures de mise en forme qui leur permettent d'être compatible avec des matériaux tels que les polymères et les métaux dans des perspectives de développement de systèmes multimatériaux. De même, comme les verres tellurites, en termes de propriétés rhéologiques, les verres chalcogénures sont désignés comme des « verres courts ». Comme il a été mentionné au paragraphe précédent, l'ajout d'éléments supplémentaires permet de stabiliser thermiquement les verres chalcogénures mais également d'étendre les domaines de formation vitreux en augmentant leur entropie. Ainsi, des systèmes chalcogénures ternaires présentent une stabilité thermique plus conséquente que des systèmes binaires [95].

### *II.3.2. Paramètres optiques*

Comme nous pouvons le voir sur la Fig. I.27, les verres chalcogénures présentent une fenêtre de transmission plus ou moins étendue dans l'infrarouge suivant le chalcogène majoritaire présent dans le verre. En effet, les verres sulfures sont plutôt rouges et transmettent en partie dans le visible tandis que les verres sélénieux ou tellurites transmettent plus loin dans l'infrarouge mais sont gris noirs opaques en raison d'un band gap localisé au-delà du domaine visible. Ils possèdent également un indice de réfraction élevé (entre 2 et 4 selon la composition [54, 96]) dû à la forte polarisabilité atomique de  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  et  $Te^{2-}$  [81] et enfin de fortes propriétés d'optique non linéaire (entre 100 à 1000 fois supérieure à la silice). Leur facilité de mise en forme leur donne la possibilité d'être étirée sous forme de fibres optiques et le niveau d'atténuation atteint aujourd'hui permet l'emploi de ces fibres sur une dizaine de mètre.

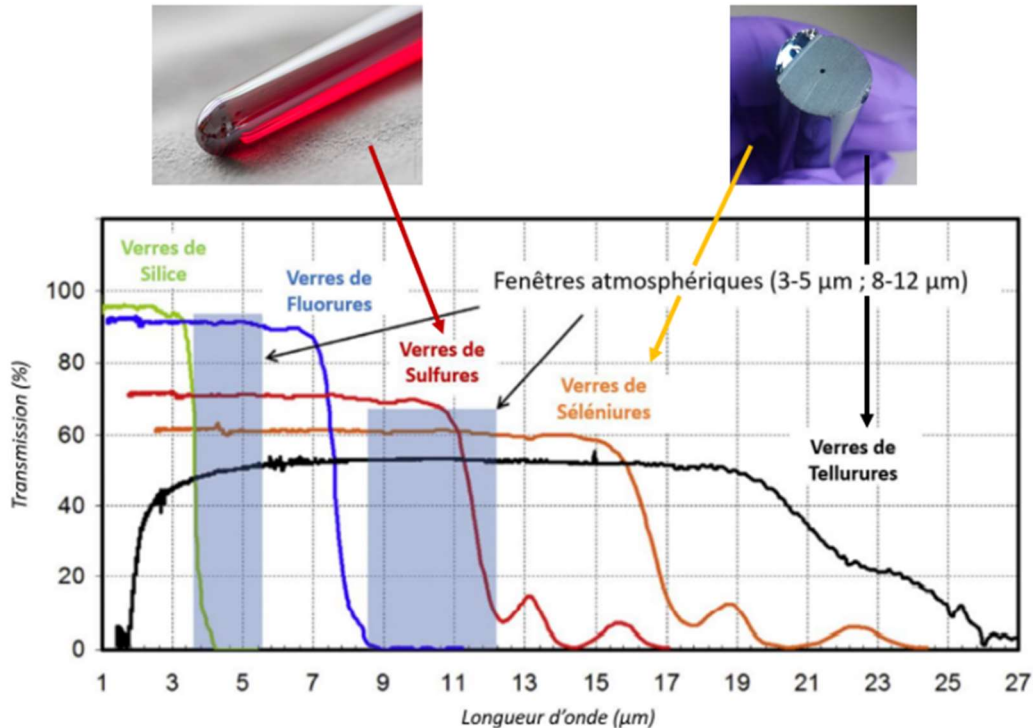


Fig. I. 27. Fenêtres de transmission des différents verres chalcogénures : sulfures (rouge), séléniures (orange) et tellurures (noir)

### **III. Les fibres optiques**

Une fibre optique est un guide diélectrique, généralement cylindrique, où la lumière peut être guidée sur une grande longueur. De nos jours, les fibres optiques sont très utilisées dans le domaine des télécommunications pour leur capacité à transporter de l'information à très haut débit. Cependant, on peut les retrouver également dans de nombreux domaines comme la santé, le militaire ou la physique avec l'utilisation de sources laser fibrées. L'avantage d'utiliser des fibres optiques outre la transmission de données à haut débit est leur faible encombrement, la possibilité d'avoir des grandes longueurs et de développer des systèmes intégrés et compacts. Dans cette partie, nous nous attarderons tout d'abord sur le contexte historique du développement des fibres optiques et leur évolution [97]. Puis, nous aborderons l'aspect technique d'une fibre optique en présentant sa structure, les paramètres physiques essentiels qui la caractérise, comment la lumière est confinée et se propage le long de celle-ci et enfin les différents types de fibres optiques qui existent.

#### **III.1. Contexte historique du développement des fibres optiques**

L'émergence et le développement des fibres optiques furent permis initialement par la découverte fortuite du guidage de la lumière. En 1841, Jean-Daniel Colladon souhaite reproduire devant ses étudiants une

expérience de Félix Savart en 1833 qui consiste à étudier le comportement d'un filet d'eau continu à se transformer en gouttelettes. Pour cela, il remplit un réservoir d'eau préalablement percé. Afin d'améliorer la visibilité de son expérience, il y ajouta une source lumineuse et se rendit compte que la lumière ressortait du réservoir en suivant le trajet de l'eau (Fig. I.28a) [98]. Aujourd'hui, on peut retrouver notamment ce principe dans les fontaines de lumière. A la même période, un autre scientifique Jacques Babinet fit la même observation mais cette fois-ci dans des barreaux de verre courbés [99]. Ainsi, si on injecte de la lumière dans un matériau ayant un indice plus élevé que celui qui l'entoure, il est possible de guider la lumière dans celui-ci. Ces deux avancées scientifiques sur le phénomène de guidage de la lumière amenèrent petit à petit à l'apparition et l'utilisation de fibres optiques. En 1895, Henry C. Saint-René proposa le transport et la formation d'image pixellisée à partir de l'association de plusieurs fibres de verre transmettant chacune point par point [100]. Cette proposition fut à l'origine du développement du prototype du fibroscope. Deux brevets furent soumis : un premier en 1926 par J.L. Baird avec l'association de tubes en verre [101] et un second en 1927 par C.W. Hansell avec l'association de fibres [102]. C'est qu'en 1930 que le premier prototype de fibroscope fit son apparition avec H. Lamm [103]. Outre le développement du fibroscope, cette évolution permit également de reconsidérer la structure d'une fibre de verre. En effet, dans un fibroscope, on retrouve un ensemble de fibres juxtaposées où la lumière peut passer de l'une à l'autre et altérer potentiellement le transport de l'image initiale. Pour pallier à cet inconvénient, A.C.S. Van Heel et H.H. Hopkins proposèrent en 1954 d'entourer la fibre de verre par une gaine [104], [105]. Ceci amena à la formation du premier fibroscope flexible et surtout à la structure des fibres optiques que l'on connaît aujourd'hui. En revanche, la question de la réalisation d'une telle structure cœur-gaine avec deux matériaux (compositions) différents se posa et cette réponse fut apportée en 1956 par un stagiaire de licence L.E. Curtiss qui proposa la technique de Rod-in-Tube qui consiste à prendre un barreau de verre de cœur et de l'insérer dans un tube de verre de composition différente (gaine) [106]. Cet ensemble appelé « préforme » peut-être ensuite étiré à chaud pour donner une fibre tout en conservant la structure initiale cœur-gaine de la préforme.

Cependant, un défaut important demeurait pour permettre l'utilisation des fibres optiques et le transport d'information sur de grandes longueurs : c'est la mauvaise qualité de la transparence des verres utilisés qui entraînait l'atténuation et la perte du signal initial. On peut voir sur la Fig. I.28b l'évolution de la transmission des verres au cours de l'Histoire [107] et que dans les années 1950, les pertes dans les fibres optiques étaient de l'ordre de 1000dB/km (plus concrètement cela signifie qu'à partir d'une longueur de 20m, 1% du signal est perdu). Par la suite, un article fondateur paru en 1966 par Charles Kao [108] qui lui valut le prix Nobel bien plus tard en 2009 met en lumière la possibilité d'utiliser les fibres optiques comme support pour le transport d'informations pour les télécommunications et que la contrainte pour l'accomplissement de ceci était comme évoqué ci-dessus les pertes actuelles qui ne permettent la transmission sur de grandes longueurs. Il annonce également que ces pertes liées au matériau ne sont pas intrinsèques à la silice mais causées essentiellement par les impuretés incorporées lors de la synthèse de cette dernière. Il explique enfin que si on réussissait à abaisser les pertes autour de 20 dB/km en travaillant sur la purification du

matériau initial, l'utilisation des fibres optiques dans le domaine des télécommunications serait envisageable. Rapidement après cet article, en 1970, une équipe de Corning (D.B. Keck, R.D. Maurer et P.C. Schultz) réussit à concevoir la première fibre optique avec des pertes de 17 dB/km [109]. Comme on peut le voir sur la Fig. I.33b, cette avancée fut la première étape de nombreux progrès qui conduisit rapidement à atteindre en 1979 des pertes de 0.2 dB/km [110] et enfin à l'installation du premier câble transatlantique avec fibre optique (TAT-8) en 1988. De nos jours, les pertes sont légèrement plus basses autour de 0.14 dB/km. Ce progrès a été possible grâce à la synthèse des verres par voie gazeuse CVD, expliquée précédemment dans le paragraphe I.4) qui réduisit considérablement l'introduction d'impuretés indésirables comme les métaux de transition et l'eau provenant de l'atmosphère et des précurseurs. Outre la réaction hétérogène entre les vapeurs d'halogénure comme  $\text{SiCl}_4$  avec l'oxygène au voisinage d'un substrat chaud conduisant à la formation d'une suie d'oxyde ( $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ ), il est possible également de faire simultanément une réaction d'hydrolyse ( $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ) permettant d'abaisser considérablement l'eau dans le verre. De plus, en procédant de cette manière, on s'affranchit également de toutes les sources de contaminations d'une synthèse classique qui sont les creusets, les mortiers et autres.

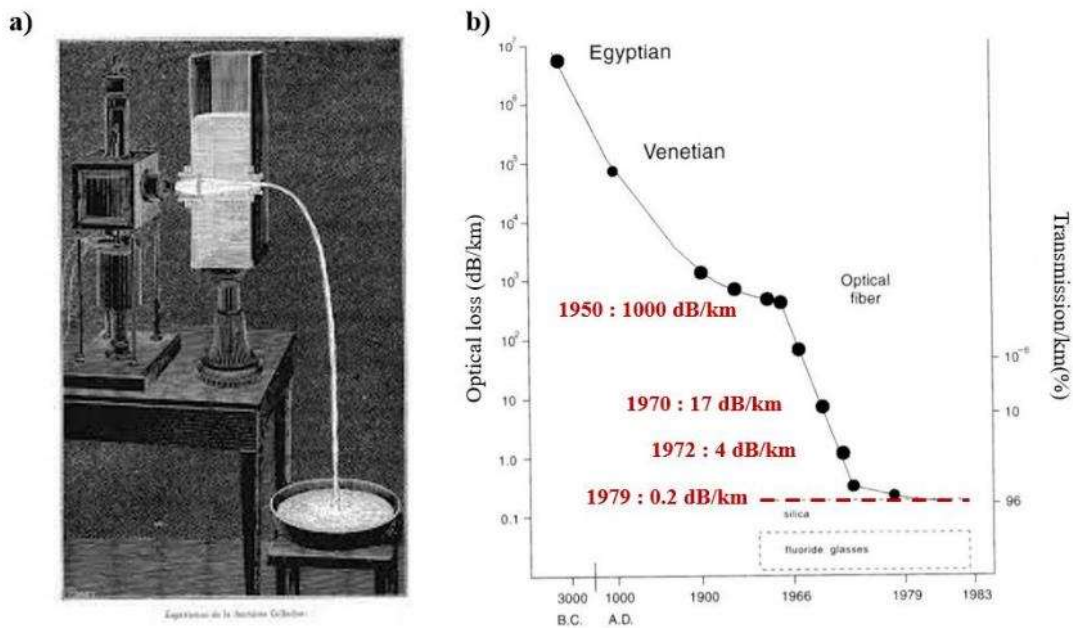


Fig. I. 28. a) Expérience de J-D. Colladon en 1841 [98]. b) Évolution de la qualité de la transmission des verres au cours de l'Histoire [111]

## III.2. Fonctionnement de base de la fibre optique

### III.2.1. Principe de propagation

Comme évoqué précédemment, une fibre optique est un guide d'onde cylindrique constitué d'un cœur et d'une gaine de telle sorte que la lumière injectée est confinée dans le cœur et se propage dans le cœur de la fibre grâce à de multiples réflexions totales à l'interface cœur-gaine (Fig. I.29) [107, 112, 113]. Ce mécanisme de réflexions totales obéit aux lois de Snell-Descartes et a été présenté au paragraphe I.6.3. Ainsi, si le faisceau incident présente un angle d'incidence supérieur à l'angle critique calculé par l'Eq. I.15, l'interface entre les deux matériaux agit comme un miroir permettant au faisceau d'être réfléchi et de conduire à une propagation du signal le long de la fibre optique. Les deux conditions pour satisfaire ce mécanisme sont la nécessité de sélectionner un matériau de cœur présentant un indice de réfraction supérieur à celui de la gaine (quelques  $10^{-3}$  suffisent) et que le rayon incident arrive dans le cône d'acceptance défini par l'angle limite d'injection  $2\theta_c$  calculé à partir de l'Eq. I.22. Les rayons arrivant à l'extérieur de ce cône d'acceptance comme le rayon en rouge en pointillé sur la Fig. I.29 ne seront pas guidés dans la fibre optique. Cet angle limite d'injection peut être déterminé en connaissant les indices de réfraction du cœur ( $n_c$ ), de la gaine ( $n_g$ ) et de l'air ( $n_0$ ). Enfin, la structure cœur-gaine peut être également enrobée par une seconde gaine polymérique afin de garantir un renfort mécanique à celle-ci.

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{\sqrt{n_c^2 - n_g^2}}{n_0}\right) \quad (\text{Eq. I.22})$$

Pour caractériser une fibre optique, on utilise plutôt son ouverture numérique (ON) (Eq. I.23). Une fibre présentant une forte ouverture numérique pourra plus facilement collecter la lumière et notamment les sources divergentes.

$$ON = \sin(\theta_c) = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (\text{Eq. I.23})$$

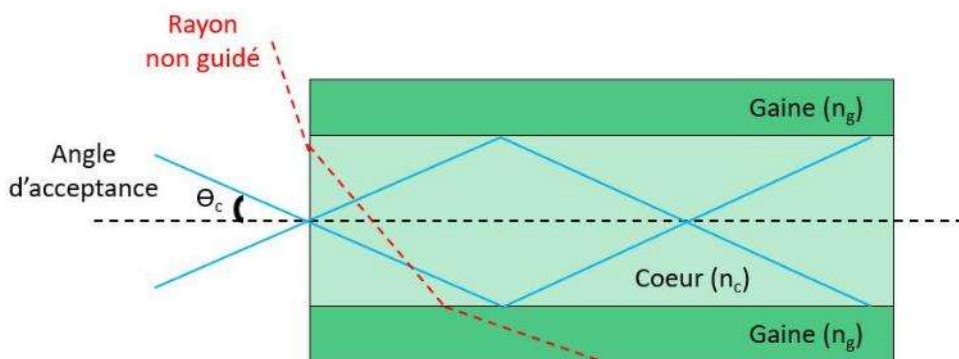


Fig. I. 29. Schéma détaillant le mécanisme de propagation de la lumière dans une fibre optique par réflexion totale interne

Il existe d'autres paramètres pour caractériser une fibre optique. Tout d'abord, la différence d'indice normalisé ( $\Delta$ ) traduisant l'efficacité de la fibre à guider la lumière (Eq. I.24).

$$\Delta = \frac{n_c^2 - n_g^2}{2n_c} = \frac{ON^2}{2n_c} \quad (\text{Eq. I. 24})$$

Dans le cône d'acceptance, une multitude de rayons lumineux peuvent se propager au sein de la fibre causant potentiellement des interférences constructives entre elles. Ainsi, en fonction des paramètres de la fibre (taille du cœur, ouverture numérique, longueur d'onde), il existe un certain nombre de solutions discrètes appelées « modes » vérifiant les équations de Maxwell et qui possèdent différentes répartitions d'intensité transverse. Si la fibre ne possède qu'un seul mode, elle sera qualifiée de « monomode » et transmettra uniquement le mode fondamental caractérisé par un maximum d'intensité central et dont la répartition est voisine d'une gaussienne. En revanche, si la fibre présente d'autres modes, elle sera qualifiée de « multimode ». Le paramètre qui permet d'évaluer cette notion est la fréquence normalisée ( $V$ ) qui se calcule à partir de l'Eq. I.25 avec  $a$  le rayon du cœur et  $\lambda$  la longueur d'onde. Si  $V < 2.405$  pour une longueur d'onde spécifique, la fibre est alors monomode à cette longueur d'onde. Dans le cas contraire, elle est multimode et le nombre de modes  $N$  se déduit de l'Eq. I.26.

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot a \cdot ON \quad (\text{Eq. I. 25})$$

$$N = \frac{V^2}{2} \quad (\text{Eq. I. 26})$$

### III.2.2. Dispersion du guide

La fonction principale d'une fibre optique est de transmettre et guider une information sans en altérer ses propriétés. Cependant, des mécanismes de dispersion existent et peuvent modifier voire entraver cette transmission. Un milieu dispersif tel que le verre peut entraîner une modification de la forme initiale de l'onde par le fait que la propagation de chaque longueur d'onde de l'impulsion s'effectue à des vitesses différentes créant ainsi un élargissement temporel de cette dernière lors de la transmission et provoquant par la suite des recouvrements ou interférences non désirés [112].

On retrouve tout d'abord la dispersion chromatique totale de la fibre qui correspond à la somme de la dispersion du matériau que l'on a présenté précédemment (variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde) et de la dispersion due à la géométrie de la fibre. Ainsi, l'interaction d'une impulsion incidente qui n'est généralement jamais parfaitement monochromatique avec un milieu dispersif entraîne la propagation de chacune de ses composantes (longueurs d'onde) à des vitesses différentes et donc crée l'élargissement temporel évoqué ci-dessus.

Enfin, dans le cadre des fibres multimodes, il y a la dispersion intermodale résultant de la propagation de plusieurs modes à des vitesses différentes si la source est monochromatique. Cette dispersion provoque également un élargissement temporel de l'impulsion le long de la fibre [56, 111].

### *III.2.3. Pertes dans les fibres optiques*

Un signal optique voit son intensité diminuer au cours de sa propagation dans une fibre optique. Cette diminution d'intensité peut être due à plusieurs facteurs qui sont répertoriés sur la Fig. I.30 [56]. Il y a tout d'abord les pertes intrinsèques au matériau utilisé que l'on a déjà détaillé précédemment avec des mécanismes d'absorption avec le band gap et l'absorption multiphonon qui limitent la fenêtre de transmission, les pertes par diffusion (diffusion de Rayleigh) et les pertes par réflexions de Fresnel.

Il y a également des pertes extrinsèques liées à des facteurs extérieurs :

- **Pertes par diffusion liées à la présence de défauts géométriques** qui vont jouer le rôle de centres diffusants et ainsi entraîner la variation locale de l'indice de réfraction et par conséquent du signal qui se propage. Les défauts peuvent être des bulles, des microcristaux présents occasionnellement dans la matrice ou une imperfection du guide lors de sa fabrication (ex : défauts à l'interface cœur-gaine).
- **Pertes par absorption liées à des impuretés** incorporées pendant la synthèse ou le fibrage.
- **Pertes par courbure** : déformation locale du guide pouvant entraîner une réfraction partielle du signal dans la gaine.
- **Pertes par couplage liées à l'état de surface ou la qualité de la clive**. Ces pertes dépendent également fortement de l'ouverture numérique dans le cadre de disparités de couplage avec une source ou de jonction entre deux fibres.



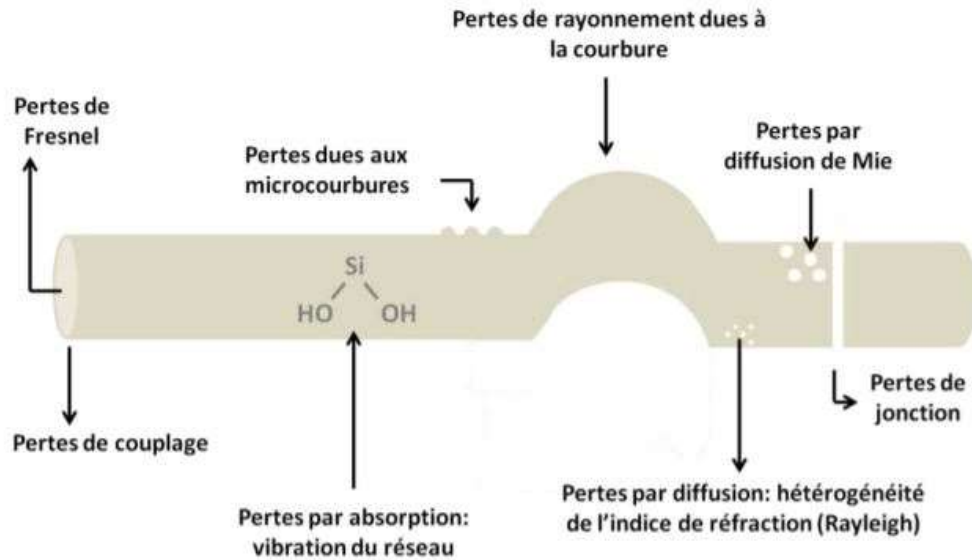


Fig. I. 30. Les différentes sources de pertes dans les fibres optiques [56]

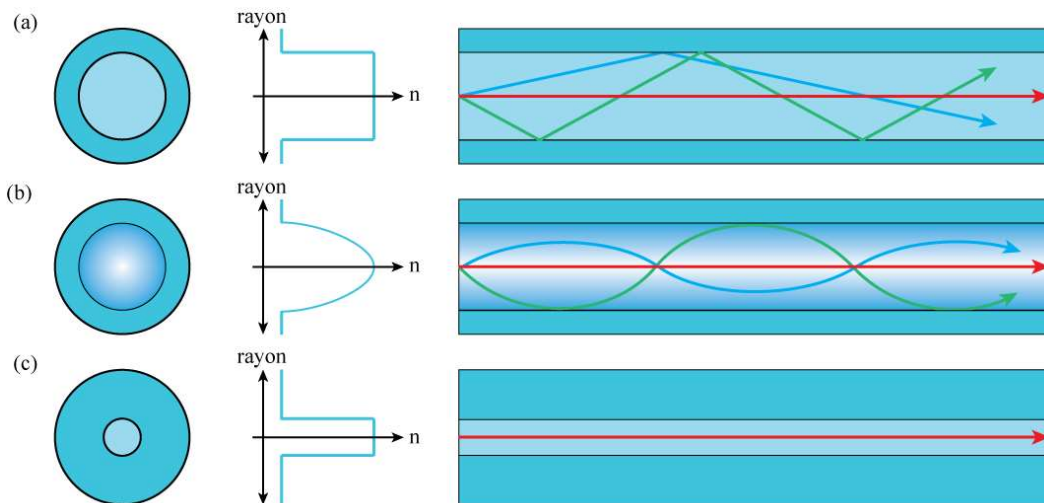
Ces pertes peuvent être calculées par la méthode de cut-back qui consiste à mesurer la puissance de sortie  $P_0$  d'une fibre de longueur  $L_0$  puis la puissance de sortie  $P_1$  d'une fibre de longueur  $L_1$ . En procédant de cette manière et en itérant les mesures de puissance pour différentes longueurs, il est possible de calculer le coefficient d'atténuation  $\alpha$  (dB/km) et d'avoir un aperçu des pertes intrinsèques de la fibre (Eq. I.27).

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_0 - L_1} \log \left( \frac{P_1(\lambda)}{P_0(\lambda)} \right) \quad (Eq. I. 27)$$

### III.3. Différents types de fibres optiques

Après avoir défini une fibre optique et présenté les différents paramètres qui la caractérise, nous allons présenter brièvement les différents types de fibres optiques conventionnelles (Fig. I.31, [114]). Tout d'abord, les fibres optiques multimodes peuvent être à saut d'indice (a) ou gradient d'indices (b). Les fibres à saut d'indices ont généralement un gros cœur et une grande ON pour faciliter l'injection du signal. Cependant, elles sont limitées par leur dispersion intermodale provoquant des recouvrements et détériorant le signal initial. Pour minimiser ces effets, les fibres à gradient d'indices ont été inventées sans modifier de manière significative le diamètre du cœur. Ces fibres ont un profil d'indice de cœur qui suit une loi parabolique, permettant d'obtenir une trajectoire sinusoïdale des faisceaux injectés [115, 116]. Ainsi, de cette manière, il est possible d'obtenir des temps de propagation quasi-similaires pour chaque impulsion (un faisceau avec un long trajet traversera des milieux d'indices plus faibles pour avoir une plus grande vitesse et ainsi compenser son retard). Enfin, il y a les fibres monomodes à saut d'indice qui présentent la particularité d'avoir un petit cœur et une différence d'indice normalisé faible. Elles permettent de propager un seul mode

« fondamental ». Elles sont particulièrement utilisées pour transporter des signaux sur de très grandes distances. Nous nous intéresserons aussi aux fibres optiques ayant un profil en W. Cette configuration combinant trois compositions de verres différentes (cœur, gaine interne fine de bas indice, gaine externe) permet un meilleur confinement de la lumière au sein du cœur et réduit les pertes d'absorption issues à l'interface cœur-gaine. Elle permet également d'obtenir des fibres monomodes avec des diamètres de cœur plus grands.



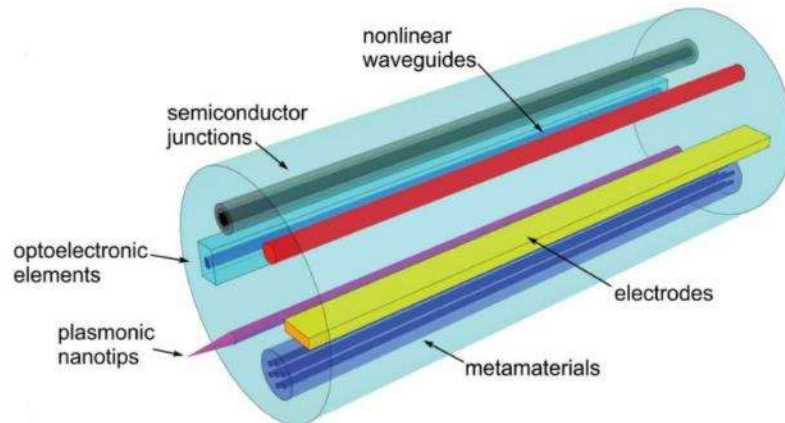
**Fig. I. 31.** Différents types de fibres optiques conventionnelles : a) Multimodes saut d'indice, b) Multimodes gradient d'indices, c) Monomode saut d'indice [114]

# Chapitre 2 - Le développement de fibres hybrides à fonctionnalités électro-optiques

## I. Introduction

Comme il a été précisé dans l'introduction générale, les systèmes multimatériaux ou composites ont connu un essor considérable ces dernières décennies et offrent de nouvelles perspectives dans des secteurs nombreux et variés. Par ailleurs, plusieurs décennies de recherche ont été consacrées au développement et à la fabrication de structures multimatériaux micrométriques ou nanométriques sur des substrats planaires et rigides à partir de wafer de silicium et qui ont fait notamment le succès du secteur de la microélectronique. Cependant, la communauté scientifique commença à explorer différentes stratégies afin de réaliser des systèmes qui peuvent concilier haute performance mais également déformation mécanique [2]. C'est ainsi qu'émergea le concept de fibres multimatériaux ou hybrides qui consiste à associer divers matériaux avec des propriétés différentes afin de développer des structures miniatures, flexibles et compactes à géométrie complexe avec de multiples fonctionnalités sur des grandes longueurs [2, 3]. L'idée principale est donc de venir combiner des matériaux dont on connaît bien les propriétés comme les verres, les polymères, les céramiques, les métaux ou les semiconducteurs pour réaliser un dispositif fibré avec des fonctionnalités uniques et inatteignables avec un seul matériau (Fig. II.1 [1]). La Figure II.2 illustre cette idée en répertoriant certaines des propriétés fondamentales de chaque famille de matériau et démontre que cet axe de recherche peut être multidisciplinaire en servant de ponts entre divers domaines tels que la science des matériaux, l'électronique, l'acoustique, la photonique, la biomédecine et bien d'autres [117]. Ce concept novateur intéresse la communauté scientifique depuis les importants progrès réalisés dans les procédés de fibrage durant l'essor des fibres optiques pour les télécommunications. Ainsi, basé sur la technique traditionnelle de fibrage qui est communément utilisée pour la fabrication des fibres optiques, il est possible par étirage thermique de passer d'une structure macroscopique appelée « préforme » à des kilomètres de longueur de fibres d'un diamètre de l'ordre de la centaine de micromètre tout en conservant la géométrie de la préforme. Les intérêts de développer des dispositifs fibrés tout intégrés résident dans la possibilité d'atteindre des géométries complexes flexibles et non planaires à l'échelle microscopique sur de grandes longueurs, une meilleure compacité donc un gain d'espace mais aussi une réduction des coûts de fabrication (procédé de fibrage vs procédés de microfabrication par exemple). Les fibres hybrides multimatériaux ont un fort potentiel et sont ainsi une solution prometteuse pour la réalisation de dispositifs notamment optoélectroniques permettant d'offrir de nouvelles opportunités dans des domaines tels que le textile intelligent, l'intelligence artificielle, la robotique, des dispositifs de surveillance pour la santé, le civil ou le militaire mais aussi la production et le stockage d'énergie [118–122]. Outre ces nombreux domaines, il y a également le secteur de la photonique qui s'intéresse à ces fibres hybrides multimatériaux afin d'allier les propriétés remarquables des verres (transparence, isolation thermique et électrique) avec celles d'autres matériaux comme les métaux, les semiconducteurs ou les polymères. C'est dans la poursuite de cet intérêt

que s'inscrit ce projet de doctorat avec la volonté de rechercher à élaborer des fibres optiques hybrides multimatériaux verre/métal dans le but de combiner une fonction de transport d'impulsion électrique avec un signal optique large bande dans le moyen infrarouge. De plus, un des inconvénients majeurs des fibres émettant dans l'infrarouge outre les fortes pertes optiques est la stabilité et performance mécanique des verres employés qui sont nettement inférieures aux verres silicates. C'est pourquoi, il peut être également avantageux de compenser cette faiblesse mécanique en ajoutant un polymère thermoplastique afin d'élaborer une fibre infrarouge robuste [117, 123].



**Fig. II. 1.** Schéma du concept d'une fibre hybride multimatériaux montrant les nombreux éléments et/ou matériaux qui peuvent être intégrés dans une fibre afin d'avoir un dispositif multifonctionnel et compact [1]

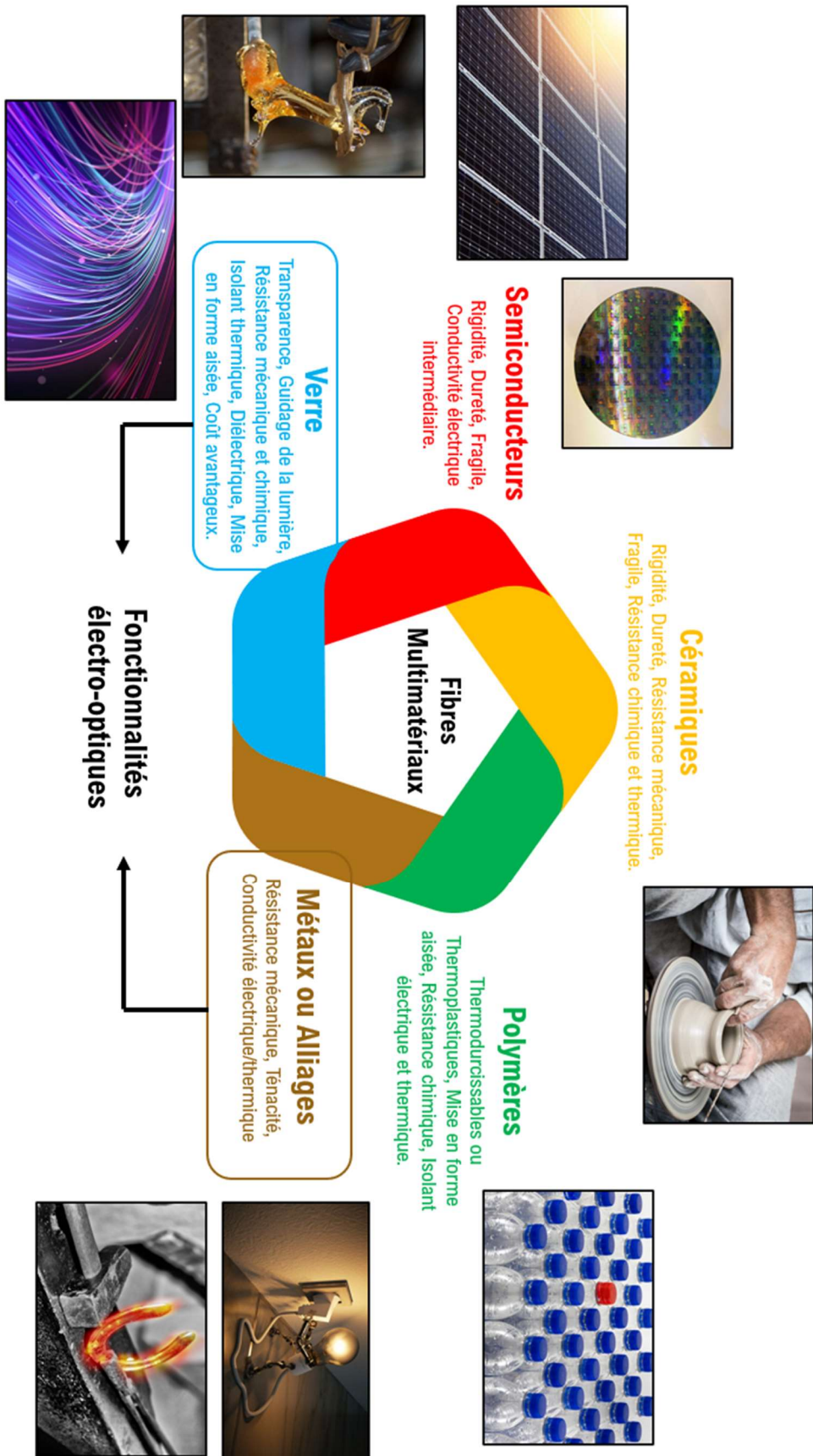


Fig. II. 2. Concept de développement de fibres multimatériaux plurifonctionnelles par l'association de différents matériaux présentant chacun des propriétés différentes

## II. Les fibres multimatériaux

Les fibres hybrides multimatériaux peuvent être conçues de deux manières différentes : soit par le co-étirage thermique directement de l'ensemble des matériaux soit par étirage du matériau agissant comme revêtement principal ou gaine et par ajout post-fibrage des autres matériaux. Dans la suite de cette partie et de la suivante, nous évoquerons et présenterons certaines fibres multimatériaux réalisées dans la littérature où ces deux techniques sont employées. Cependant, dans ce projet de doctorat, nous nous sommes attardés uniquement sur le co-fibrage direct de l'ensemble des matériaux. Le challenge principal pour concevoir de telles fibres est la sélection de matériaux adéquats pour répondre à une application précise. Une fois que les fonctions voulues ont été établies, il faut identifier des matériaux pouvant apporter ces propriétés tout en s'assurant de leur compatibilité physico-chimique pour que le co-fibrage soit possible et que la bonne cohésion de l'ensemble soit garantie.

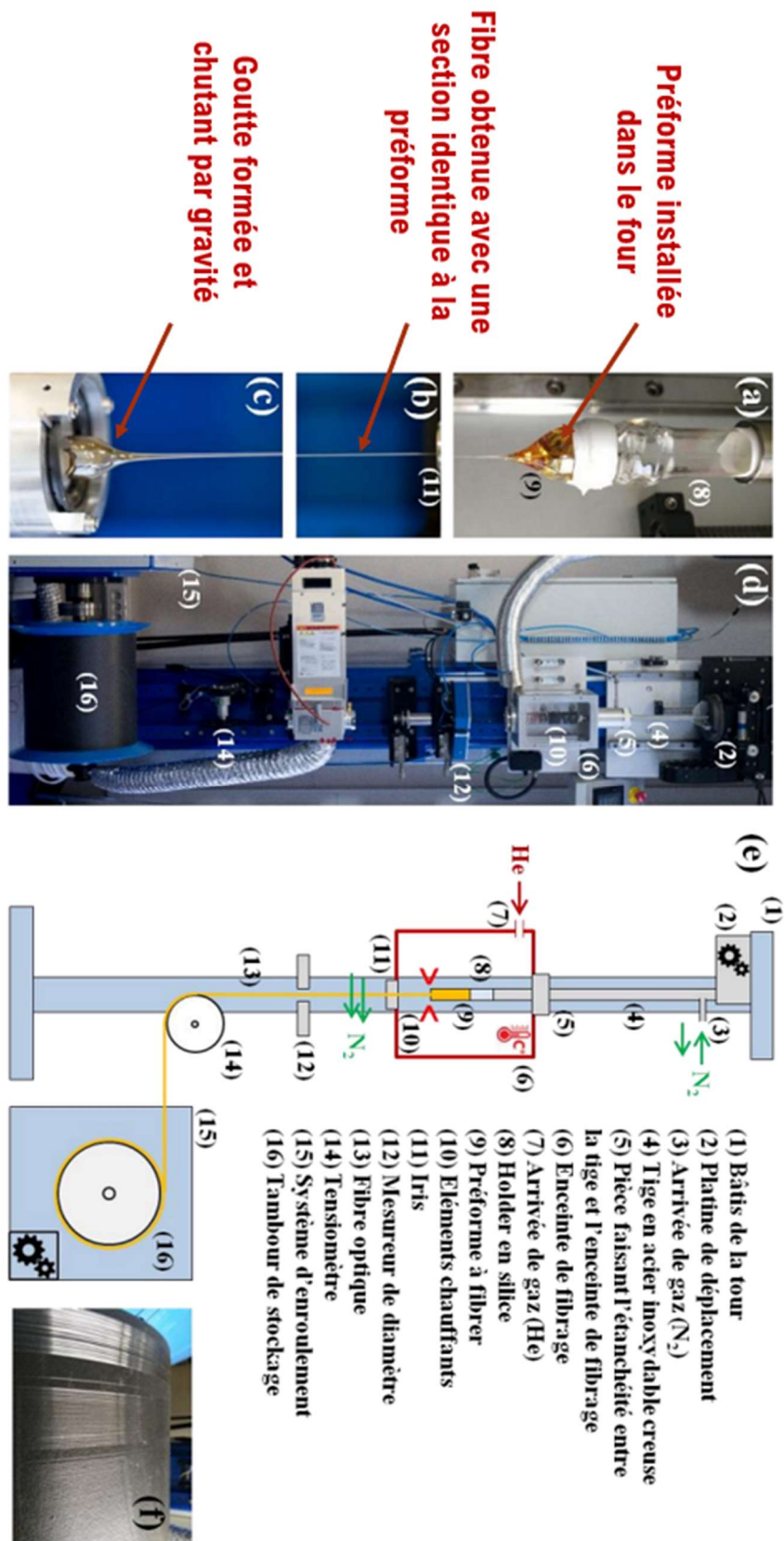
### II.1. Le procédé de fibrage

Avant de répertorier et expliquer les différentes contraintes dans le choix des matériaux afin de réaliser un bon co-fibrage, il est crucial de présenter le procédé de fibrage et comment celui-ci fonctionne. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, le procédé de fibrage repose sur l'étirage d'une préforme macroscopique dans une tour de fibrage (Fig. II.3). Après avoir synthétisé ou préparé la préforme, elle est placée soigneusement dans le four de la tour de fibrage constitué d'éléments chauffants de façon à ce que le point chaud soit situé juste au-dessus du bas de celle-ci. Ensuite, une rampe progressive de monte en température est réalisée jusqu'à atteindre une température située au-dessus de sa transition vitreuse où le matériau va fluer puis se déformer. En procédant de cette manière, on obtient la formation d'une goutte qui va chuter sous son propre poids et entraîner ainsi la fabrication d'une fibre qui relie la partie haute de la préforme et la goutte formée. La goutte est ensuite prélevée afin d'accrocher la fibre sur un tambour relié à la tour de fibrage sur lequel elle va s'enrouler pendant le procédé de fibrage. Une fois cette étape réalisée, il est nécessaire de faire descendre progressivement la préforme au sein du four afin d'alimenter le fibrage et de compenser la perte de matière engendrée par l'étirage. Pour cela, comme on peut le voir sur le haut de la Fig. II.3.a, la préforme est maintenue dans un holder en silice qui lui-même est pris dans un tube en acier inoxydable relié à une platine de déplacement trois axes contrôlée via ordinateur. Le diamètre de la préforme ( $\Phi_{\text{préforme}}$ ) et celui de la fibre ( $\Phi_{\text{fibre}}$ ) sont reliés par une loi de conservation du volume (Eq II.1) où  $V_{\text{préforme}}$  et  $V_{\text{fibre}}$  sont respectivement le volume de la préforme macroscopique qui va être étirée et le volume de la fibre fabriquée. Dans un intervalle de temps, il est possible de faire intervenir  $v_{\text{préforme}}$  et  $v_{\text{fibre}}$  les vitesses respectivement de la préforme et de la fibre pour aboutir à la relation (Eq. II.2). Le diamètre de la fibre étirée dépend de la vitesse de descente de la préforme mais aussi de la vitesse d'enroulement du tambour. La vitesse d'enroulement de la fibre est généralement de l'ordre de quelques m/min. Le four est placé sous flux d'hélium pour améliorer les échanges de chaleur entre l'élément chauffant et la préforme. Enfin, avant

l'enroulement de la fibre sur le tambour, on peut noter la présence d'un mesureur de diamètre et d'un tensiomètre afin de vérifier respectivement si le diamètre théorique visé est respecté et si la tension appliquée est convenable pour garantir le bon déroulement du processus du fibrage. En effet, ce dernier paramètre est une information qui renseigne sur la viscosité du verre au sein du four. Empiriquement, on vise une tension entre 10 et 20g. Pour des valeurs inférieures, on peut en déduire que la température appliquée à la préforme est trop forte entraînant l'étirage de la fibre sous son propre poids et n'assurant plus aucun contrôle à l'utilisateur tandis que des valeurs supérieures indiquent une température trop faible perçue par la préforme pouvant conduire potentiellement à ce que la fibre casse. Concernant le diamètre, il est nécessaire de le mesurer pour savoir si on obtient le diamètre ciblé pour l'application. De plus, celui-ci doit également se trouver dans une certaine plage : en dessous de 50µm, la fibre est difficilement manipulable et exploitable tandis qu'au-dessus de 300 µm la fibre ne peut s'enrouler sur le tambour sans risquer de se casser.

$$V_{préforme} = V_{fibre} \quad (Eq. II. 1)$$

$$\pi \cdot \left(\frac{\Phi_{préforme}}{2}\right)^2 \cdot v_{préforme} = \pi \cdot \left(\frac{\Phi_{fibre}}{2}\right)^2 \cdot v_{fibre} \leftrightarrow \Phi_{fibre} = \Phi_{préforme} \cdot \sqrt{\frac{v_{préforme}}{v_{fibre}}} \quad (Eq. II. 2)$$

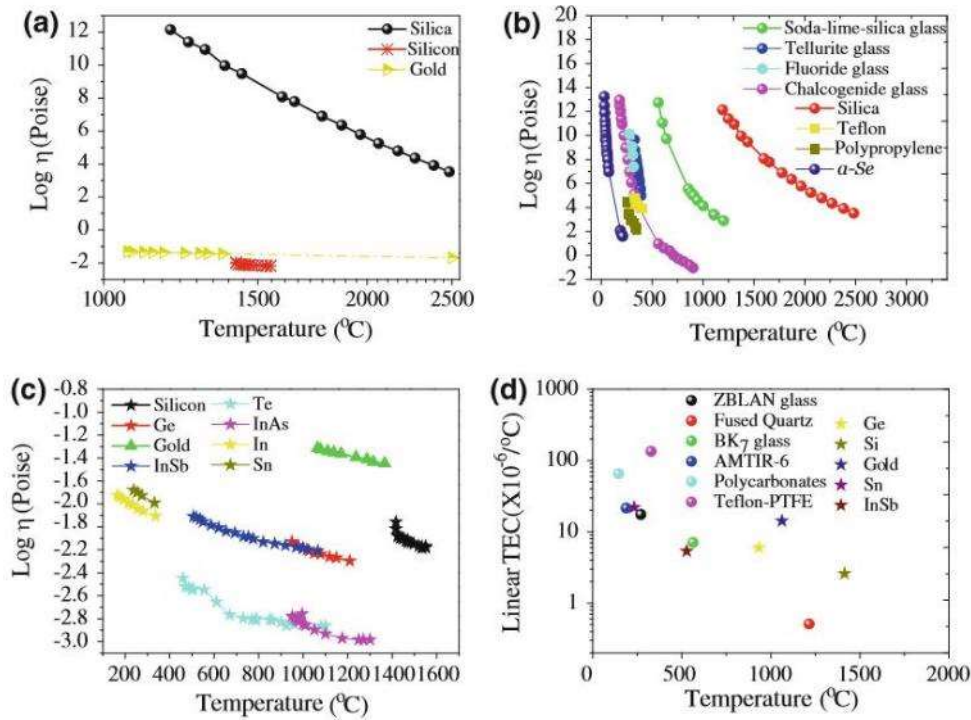


**Fig. II. 3.** Procédé d'étrirage d'une préforme macroscopique par une tour de fibrage – a) Partie haute la préforme installée en haut de la tour au sein du four, b) Fibre obtenue avec une section identique à la préforme, c) Bas de la préforme ou goutte formée qui a chuté par gravité entraînant la formation d'une fibre, d) et e) Photo et schéma respectivement de la tour de fibrage avec l'ensemble de ses composants, f) Tambour sur lequel est enroulé la fibre [39]



## II.2. Contraintes dans le choix des matériaux pour la réalisation d'un co-fibrage

Dans le cas d'une fibre mono-matériau, les paramètres de fibrage sont déterminés essentiellement par la viscosité dynamique du matériau à la température de fibrage, c'est-à-dire son aptitude ou sa résistance à s'écouler. Cette température de travail est généralement atteinte pour une viscosité de  $10^3$ - $10^4$  Poises. La Fig. II.4. répertorie et compare la viscosité dynamique de plusieurs familles de matériaux [3]. Ainsi, via la présentation de la technique de fibrage au paragraphe précédent, on peut aisément affirmer que ce procédé de fabrication convient parfaitement aux matériaux amorphes comme certains polymères ou les verres du fait de leur large gamme de viscosité et de température de ramollissement. On peut toutefois noter que parmi les différents matériaux amorphes (Fig. II.4b), certains sont plus avantageux à être étirés comme les verres silicates de par leur très large plage de viscosité et température de ramollissement (verres dits « longs ») permettant d'offrir de nombreuses compatibilités avec d'autres matériaux tandis que des verres dits « courts » comme les tellurites, les chalcogénures ou les fluorures ont une fenêtre de viscosité et de température plus étroite limitant les possibilités d'association des matériaux dans le cadre d'une fibre hybride. Cependant, comme il a été évoqué dans le chapitre précédent, la mise en forme de ces verres s'effectue à basse température comparée aux verres silicates ce qui leur permet d'avoir une compatibilité physico-chimique idéale pour le co-fibrage avec des matériaux tels que les métaux ou les polymères qui présentent des  $T_F$  ou des  $T_g$  dans cette même zone. Les matériaux cristallins comme les métaux ou les semi-conducteurs ne peuvent pas être étirés séparément à cause de la chute brusque de viscosité au-dessus de leur température de fusion caractéristique d'une transition de phase. Sur la Fig. II.4c, les valeurs de viscosité de ces matériaux sont données pour des températures au-dessus de leur température de fusion.



**Fig. II. 4.** a), b) et c) Comparaison de la viscosité dynamique de plusieurs matériaux (verres, métaux, polymères, semi-conducteurs) en fonction de la température. d) Comparaison du coefficient d'expansion thermique (CET) de différents matériaux [3]

Dans une approche multimatériaux, en confinant et en contrôlant l'écoulement de ces matériaux dans un support amorphe compatible avec le fibrage, il est possible de concevoir et envisager des fibres avec un matériau cristallin. Pour cela, il est important de bien connaître/établir les différents critères qui vont garantir la meilleure compatibilité possible des matériaux.

- ✓ Un des matériaux doit être amorphe afin de supporter l'écoulement des matériaux cristallins. Ce matériau permettra le fibrage et la conservation de la géométrie initiale. Si plusieurs matériaux sont amorphes, ils doivent avoir des gammes de température de ramollissement et de viscosité qui se chevauchent.
- ✓ Les matériaux cristallins doivent avoir une température de fusion inférieure à la température de fibrage du matériau amorphe.
- ✓ Le matériau amorphe externe agissant comme gaine doit présenter une température de fibrage plus élevée que celle des autres matériaux constituant la fibre. De cette manière, lors du refroidissement brusque de la fibre en sortie de four, la gaine va se consolider avant et autour des différents matériaux qui seront encore malléable empêchant ainsi l'apparition de fortes contraintes mécaniques à l'interface de chaque matériau et conservant ainsi les dimensions et la géométrie de la fibre [124].

- ✓ La température de fibrage doit être soigneusement contrôlée afin de ne pas dépasser la température d'ébullition des matériaux ou atteindre des températures trop élevées qui pourrait conduire à d'éventuelles modifications structurelles. Par exemple, dans un design fibre verre/métal, le métal pourrait diffuser dans le verre et altérer les propriétés optiques du verre et donc au final de la fibre.
- ✓ Enfin, l'ensemble des matériaux doit présenter un coefficient d'expansion thermique (CET) proche afin d'éviter toute fracture/rupture résultant de possibles désaccords thermomécaniques et ainsi garantir une bonne cohésion de l'ensemble. Dans le cas contraire, les contraintes mécaniques axiales  $\sigma$  localisées à l'interface des matériaux deviennent de plus en plus considérables pouvant conduire à l'apparition de microfissures, une réduction des performances mécaniques de la fibre ou à des difficultés de clivage. Le CET de plusieurs matériaux est donné Fig. II.4d afin de nous donner un aperçu des combinaisons possibles pour une approche multimatériaux. Idéalement, il est préférable de choisir un CET plus faible pour le matériau amorphe agissant comme gaine afin d'avoir l'assurance d'une meilleure résistance mécanique de la fibre.

## II.2. Les différentes approches pour fabriquer une préforme hybride

Avant le co-fibrage, il est nécessaire de préparer une préforme multimatériaux. Pour cela, il existe essentiellement quatre techniques de fabrication dont on détaillera leur procédé dans ce paragraphe. La sélection d'une méthode plutôt qu'une autre est dictée par le choix initial des matériaux et par la géométrie transversale visée [3]. Pour chaque technique mentionnée ci-dessous, il est primordial de porter une forte attention à la qualité de l'interface entre les différents matériaux afin de ne pas y introduire des défauts qui peuvent être des bulles, des microcristaux, une certaine rugosité due à un mauvais état de surface ou tout simplement la contamination par des impuretés provenant de l'environnement de la synthèse.

### *II.2.1. Rod-in-Tube*

Comme il a été mentionné dans le Chapitre 1, le premier à soumettre et breveter cette technique fut L.E. Curtiss [106] afin de réaliser les premières fibres optiques avec une structure cœur-gaine. Cependant, en vue de la conception de fibres hybrides multimatériaux, cette méthode ne fut abordée pour la première fois qu'en 1989 par E. Snitzer [125]. Cette technique consiste à confectionner le matériau amorphe agissant comme gaine sous forme de tube puis d'y insérer le second matériau (cœur) voire les suivants sous forme de tige ou de poudre (Fig. II.5).

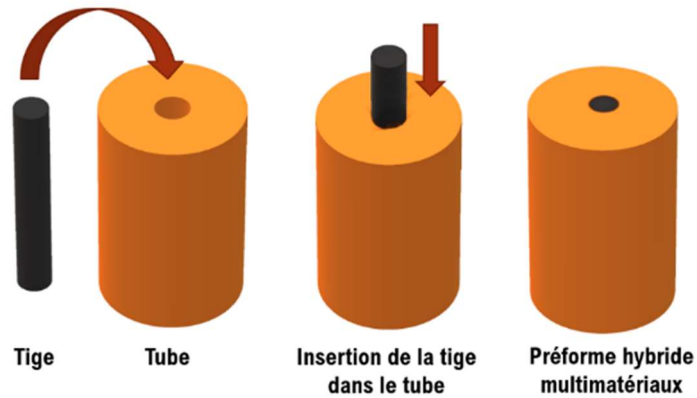


Fig. II. 5. Préparation d'une préforme hybride multimatériaux par la technique Rod-in-Tube

### II.2.2. Extrusion

Cette technique fut brevetée par J. Bramah en 1802 pour la production de tubes en plomb et est largement employée dans l'industrie métallurgique et plastique pour la fabrication de tiges et tubes avec des sections complexes et variées axialement symétriques [3, 126]. Son utilisation dans l'industrie verrière est assez récente, probablement par le fait que des techniques comme le soufflage, le fibrage et le moulage étaient plus adaptées et moins onéreuses pour la mise en forme du verre. Le procédé consiste à pousser par l'intermédiaire d'un piston un matériau préalablement chauffé jusqu'à sa température de ramollissement, température à laquelle il a une viscosité de  $10^8$ - $10^9$  Poises (Fig. II.6a). La pression mécanique appliquée pousse le matériau à la sortie d'une tête conçue spécialement pour donner la forme de la section souhaitée [127]. Par ce procédé, il est ainsi possible d'atteindre des formes et des sections originales comme on peut le voir sur la Fig. II.6b. Cette méthode convient parfaitement à la mise en forme des verres courts car la température de la zone dans laquelle elle s'effectue reste constante.

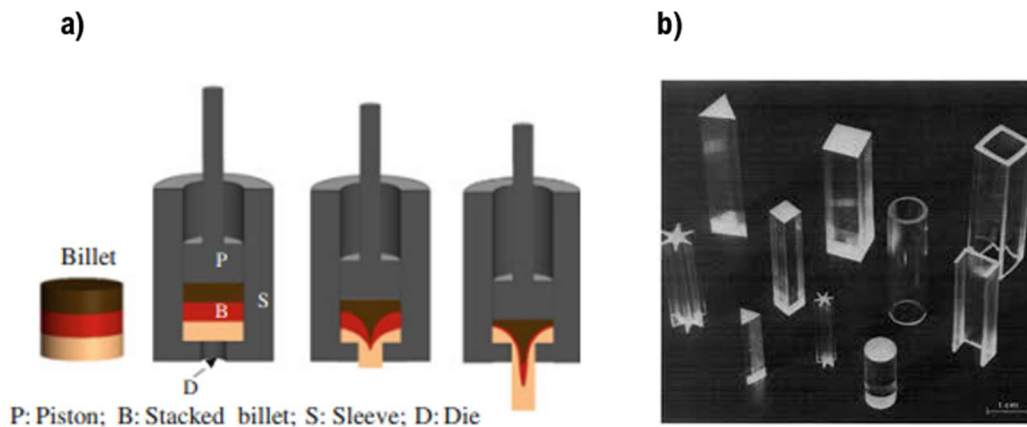
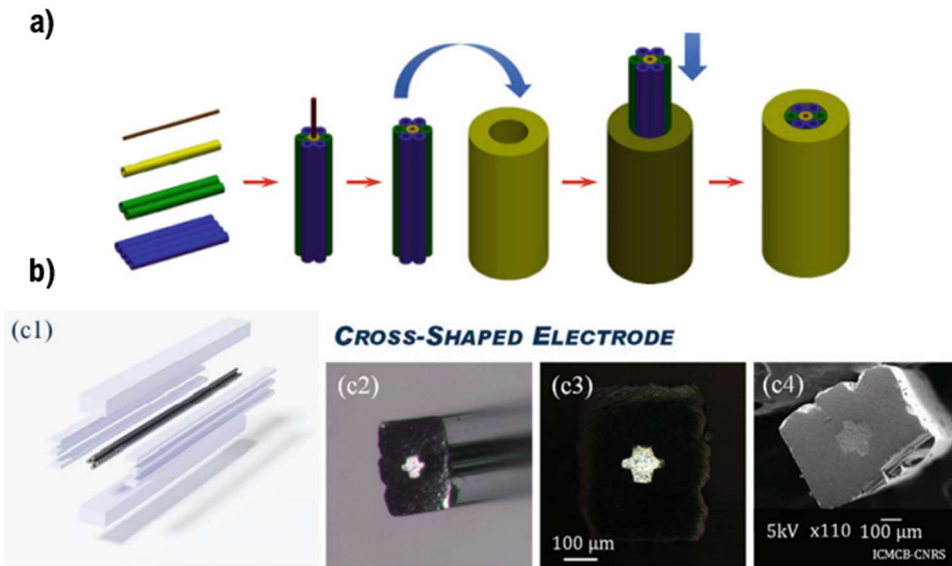


Fig. II. 6. a) Procédé d'extrusion [3]. b) Obtention de tiges et tubes avec des profils complexes et variées par extrusion [127]

### II.2.3. Stack-and-Draw

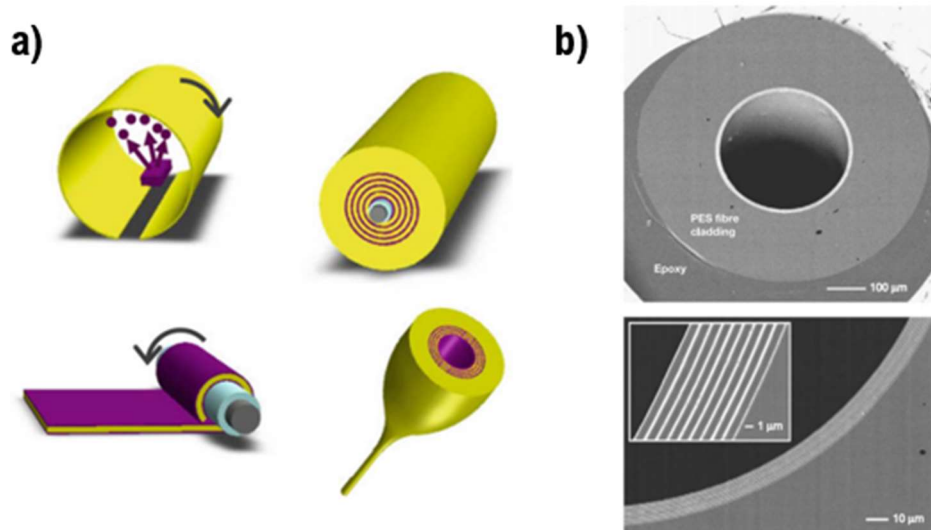
Cette méthode de préparation fut initiée pour la première fois chez Bell Labs en 1974 [128]. L'idée de cette technique est de préparer la préforme multimatériaux en assemblant manuellement, à la manière des Lego®, différents matériaux sous forme de barres, tubes ou plaques (Fig. II.7) [129]. L'étape d'assemblage est généralement suivie d'une étape de recuit afin de créer une adhésion entre les différentes pièces. Ce procédé est particulièrement intéressant également pour la conception de fibres microstructurées [130].



**Fig. II. 7.** a) Préparation d'une préforme hybride par la technique stack-and-draw [3]. b) Exemple d'une fibre hybride Al/verre soda-lime avec réalisée par stack-and-draw [129]

### II.2.4. Enroulement de couches minces

Le concept de cette technique est d'utiliser des films minces de polymère que l'on enroule autour d'un mandrin et qui subissent par la suite une consolidation thermique sous vide au-dessus de leur  $T_g$  pour créer une adhésion entre les différentes couches. Ainsi, en enlevant le mandrin, on est capable d'obtenir une préforme avec un trou central que l'on peut garder telle quelle ou dans lequel on peut potentiellement insérer un second matériau par la technique Rod-in-Tube (Fig. II.8a). De manière plus complexe, il est possible également de faire des dépôts chimiques ou physiques de chaque côté du film polymère avant enroulement afin d'incorporer un nouveau matériau de manière concentrique. La Fig. II.8b montre l'exemple d'une telle fibre réalisée par B. Temelkuran *et al.* [131] dans le groupe du Pr. Y. Fink avec le dépôt de couches nanométriques d' $As_2S_3$  sur le PES afin de développer une fibre « Photonic Bandgap (PBG) » pour des applications de transmission de laser  $CO_2$ .



**Fig. II. 8.** a) Préparation d'une préforme hybride par enroulement de couches minces [3]. b) Fibre hybride PBG avec un trou central obtenue par la technique d'enroulement de couches minces [131]

L'ensemble de ces techniques présente des avantages et des inconvénients. Cependant, au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés uniquement sur la technique Rod-in-Tube qui a la particularité d'être facile à mettre en place à l'échelle du laboratoire et qui ne nécessite pas d'équipement spécifique pour la mettre en œuvre.

### II.3. Les fibres hybrides rapportées dans la littérature

Tout d'abord, pour obtenir une fibre hybride, deux façons de faire sont envisageables :

- Soit on prépare préalablement la préforme multimatériaux à l'aide d'une des techniques mentionnées ci-dessus et l'ensemble des matériaux est directement co-fibré. On obtient donc une fibre hybride où la géométrie transversale de la préforme est conservée.
- Soit on fibre initialement le matériau amorphe sous forme de tube en maintenant ouvert la cavité grâce à l'application d'une surpression (ex :  $N_2$ ) pendant le fibrage et les matériaux cristallins sont ensuite introduits post-fibrage.

On verra par la suite que la première méthode est la plus répandue car elle est la plus facile à mettre en œuvre et car elle ne pose aucune limite sur la longueur maximale de fibre à atteindre excepté l'épuisement complet de la préforme introduite dans la tour de fibrage.

Dans ce paragraphe, via la Fig. II.9 et Fig. II.10, nous donnons une liste non exhaustive de certaines fibres multimatériaux qui ont été imaginées et conçues par la communauté scientifique afin de donner un aperçu des incommensurables opportunités et ouvertures que peut nous offrir cet axe de recherche et de développement. Pour chaque fibre, dans la Fig. II.9, il est indiqué pour quelle application elle est destinée, quels sont les matériaux qui ont été employés et enfin avec quelle technique elle a été réalisée.

Type de fibre	Matériaux		Techniques		Applications		Références
<b>Fibres Photonic Band gap (PBG)</b>	PES, couches minces $As_2S_3$		Enroulement couches minces		Transmission laser $CO_2$ à 10.6µm Réflexion omnidirectionnelle		[131]
<b>Fibres optoelectroniques</b>	Gaine $SiO_2$ , Cœur Si ou Ge		Rod-in-Tube		Dispositif Raman Structure à ondes guidées THz		[132, 133]
	Polymères : PC et PMMA Verre : $45AgI - 43AgPO_3 - 12WO_3$		Formation du tube vitreux par Rotational Casting + Rod-in-Tube		Fibre optique conductrice pour l'enregistrement in vivo de l'activité neuronale		[134]
	4 fils Sn, PES, $AsSeTeSn$ avec une cavité résonante autour du cœur $As_2S_3/PEI$		Enroulement couches minces + Rod-in-Tube		Photodétecteur à bande étroite		[135]
<b>Fibres électroniques</b>	Chalcogénure GAST et Sn		Rod-in-Tube		Capteurs thermiques		[136]
	PSU, couches minces $Se_{97}S_3$ , Polycarbonate conducteur et SnPb		Stack-and-draw		Capteurs chimiques		[137]

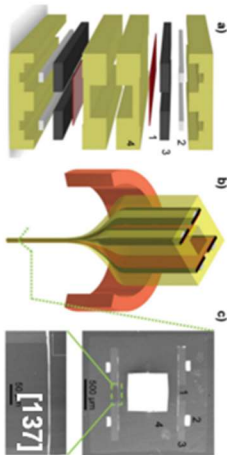
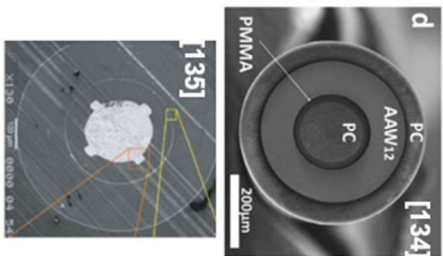
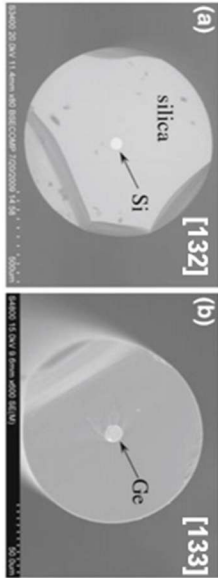
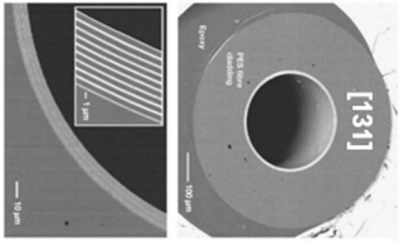
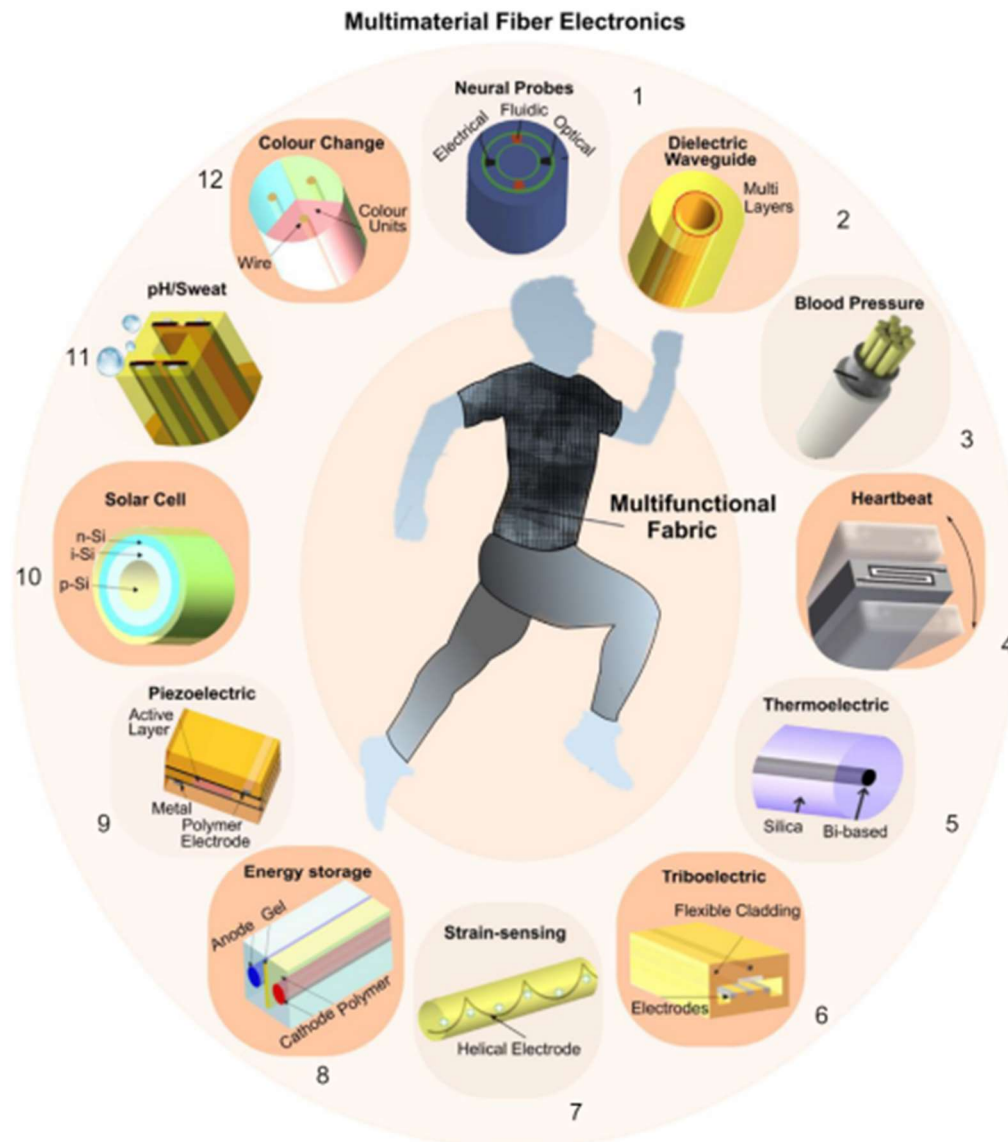


Fig. II. 9. Liste non exhaustive de certaines fibres hybride multimatériaux avec les matériaux employés, les techniques utilisées et les applications visées [131], [132], [133], [134], [135], [136], [137]





**Fig. II. 10.** Quelques exemples de fibres multimatériaux électroniques (schéma repris de la Review de W. Yan et al. (2020) [122]) :

- (1) Sonde neuronale fibrée avec des fonctionnalités de transmission optique, d'enregistrement de signaux électriques et de distribution de molécules chimiques [138]
- (2) Fibre PBG agissant comme outil chirurgical pour la transmission de laser à haute puissance [131]
- (3) Capteur fibré de pression sanguine [139]
- (4) Fibre piézoélectrique pour une surveillance de la fréquence cardiaque [140]
- (5) Fibre thermoélectrique pour la cartographie de température [141]
- (6) Fibre triboélectrique pouvant capter l'énergie mécanique des mouvements corporels
- (7) Capteur fibré sensible à la déformation mécanique
- (8) Supercondensateur fibré permettant le stockage de l'énergie emmagasinée par les fibres piézoélectriques et triboélectriques
- (9) Capteur piézoélectrique fibré pour détecter le toucher
- (10) Fibre photovoltaïque permettant le transfert d'énergie solaire en énergie électrique
- (11) Fibre optoélectronique permettant une analyse en direct de la transpiration d'un sportif [137]
- (12) Fibre changeant de couleur suite à un stimuli externe provenant de l'environnement dans laquelle elle évolue

### III. Les fibres optiques hybrides verre/métal

Après avoir donné un aperçu général des fibres multimatériaux qui ont été rapportées dans la littérature, nous allons nous focaliser, dans cette prochaine partie, sur les fibres hybrides verre/métal qui ont été étudiées lors de ce doctorat en développant leur état de l'art de manière chronologique et les différentes applications envisageables. La communauté scientifique s'est intéressée à ces fibres hybrides dans le but de concevoir et développer un dispositif se trouvant à mi-chemin d'une fibre optique conventionnelle et d'un câble électrique que l'on retrouve parfois sous la dénomination « optrode ». C'est-à-dire associer la propagation d'un signal optique par le moyen d'une structure cœur-gaine avec une fonction de transport d'impulsions électriques à partir de l'excellente conductivité électrique des métaux permise par la circulation d'électrons libres. Ainsi, en insérant, des électrodes métalliques dans la gaine vitreuse au plus près du cœur, il serait envisageable d'utiliser soit ces deux fonctions individuellement, soit par application d'un champ électrique de modifier les propriétés initiales du signal optique qui sont son amplitude et sa phase. La Fig. II.11. schématise de manière la plus simplifiée possible un design de fibre hybride verre/métal avec deux électrodes métalliques de part et d'autre du cœur.

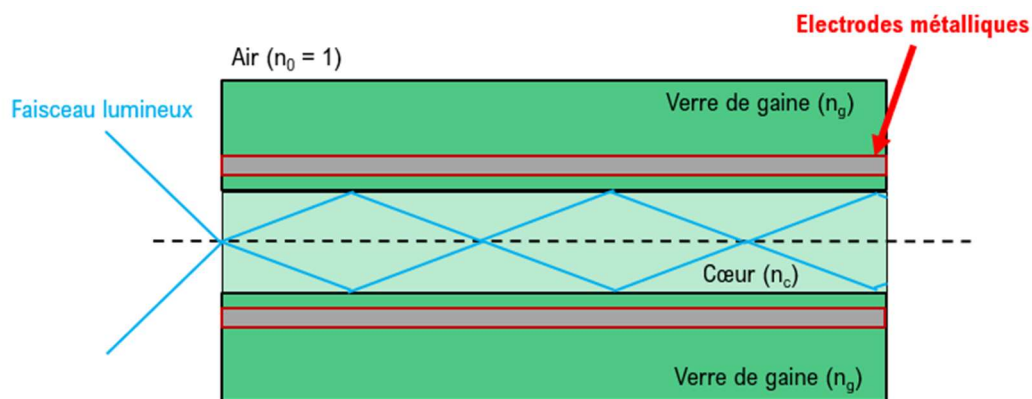
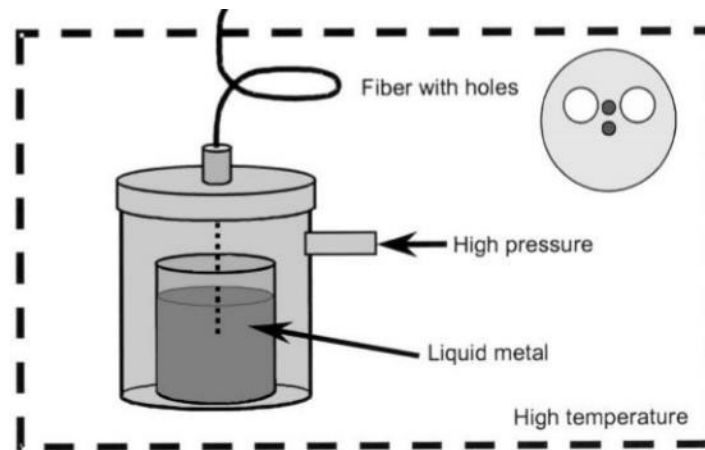


Fig. II. 11. Schéma simplifié d'une fibre hybride verre/métal

#### III.1. Bilan chronologique des fibres hybrides verre/métal rapportées dans la littérature : avantages et inconvénients

La Fig. II.13 est un tableau récapitulatif non exhaustif des fibres hybrides verre/métal classées de manière chronologique qui ont été recensées dans la littérature et indique comment celles-ci ont été fabriquées, avec quelles techniques et quels matériaux ont été choisis. La géométrie transversale de la fibre dépend de l'application visée mais on peut identifier déjà que la géométrie la plus courante est l'introduction de deux électrodes métalliques à égale distance de part et d'autre du cœur afin d'appliquer un champ électrique uniforme et symétrique au sein de la fibre. La première fibre hybride verre/métal fut pensée et développée par L. Li, R.D. Birch et D.N. Payne en 1986 [142]. Depuis, de nombreuses techniques ont été employées pour insérer des électrodes métalliques dans une fibre. Dans un premier temps, la méthode la plus

rapportée était le fibrage préalable du support vitreux en maintenant les trous ouverts par application d'une surpression lors du fibrage, puis l'injection d'un métal liquide post-fibrage. La Fig. II. 12 nous dévoile la technique post-fibrage conçue par Fokine *et al.* [4] qui consiste à choisir un alliage avec un point de fusion assez bas afin de le rendre liquide dans une enceinte chauffée. Le métal est placé préalablement dans un creuset qui est lui-même dans une cellule étanche et pressurisée. Une extrémité de la fibre est immergée dans le métal liquide tandis que l'autre extrémité se situe en dehors de la cellule en atmosphère libre. En procédant de cette manière, à l'aide de la différence de pression, le métal liquide est forcé de rentrer dans les trous de la fibre par succion. A l'aide de cette technique, Fokine *et al.* ont réussi à obtenir jusqu'à 22m de fibre hybride verre-métal.



**Fig. II. 12.** Technique d'injection d'un métal liquide dans une fibre post-fibrage pour obtenir une fibre hybride verre/métal [4]



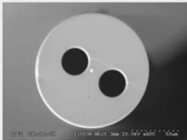
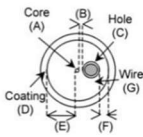
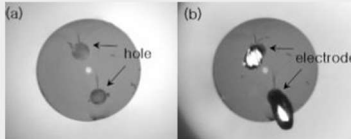
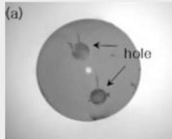
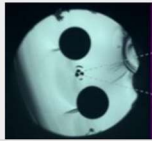
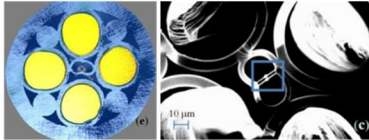
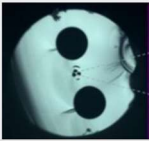
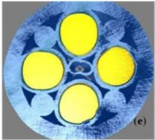
<b>Année / Auteurs</b>	<b>Photos</b>	<b>Matériaux</b>	<b>Techniques</b>
1986 Li - Birch – Payne [142]		Alliage InGa Fibre SiO <sub>2</sub>	Injection post-fibrage
2002 Fokine – Margulis [4]	 Deux cœurs Deux électrodes	Alliage BiSn Alliage AgSn Fibre SiO <sub>2</sub>	Injection post-fibrage
2004 Myrén – Margulis [143]		Alliage AuSn Fibre SiO <sub>2</sub> avec cœur SiO <sub>2</sub> /GeO <sub>2</sub>	Injection post-fibrage
2004 Lee – Blows [5]		Métal : inconnu Fibre SiO <sub>2</sub> avec cœur SiO <sub>2</sub> /GeO <sub>2</sub>	Insertion pendant fibrage
2006 Kim – Han [144]		Alliage PbSn Fibre SiO <sub>2</sub> avec cœur SiO <sub>2</sub> /GeO <sub>2</sub>	Injection post-fibrage
2012 An – Fleming [145]		Métal : Al Fibre SiO <sub>2</sub> avec cœur SiO <sub>2</sub> /GeO <sub>2</sub>	Insertion pendant fibrage
2013 Wen Qi Zhang [146]	 Fibre microstructurée avec électrodes	Fil W revêtu d'Au Fibre PbSiO <sub>2</sub>	Insertion après fibrage
2014 Lian [6]		Fils Sn Double cœur PbSiO <sub>2</sub>	Stack and draw
2017 De Lucia – Sazin [147]	 Gallium Mercury	Métal liquide : Ga, Hg Fibre SiO <sub>2</sub> avec cœur dopé Ge	Injection post-fibrage
2017 Strutynski (Dijon – Bordeaux) [7]		Fils AuSn Fibre TeO <sub>2</sub>	Built-in-casting + Rod-in-tube

Fig. II. 13. Bilan chronologique des fibres hybrides verre/métal avec les matériaux utilisés et les techniques employées [4–7], [142–147]

L'avantage de l'insertion post-fibrage est que le support vitreux étant déjà formé lors de l'ajout du métal, si celui-ci a une température de fusion inférieure à la  $T_g$  du verre, le métal devrait très peu diffuser dans ce dernier. C'est pourquoi, dans le cadre d'une fibre hybride à partir de verre silicate dont la  $T_g$  et la température de fibrage sont élevées (respectivement 1200 et 2000°C), il est préférable d'utiliser cette méthode pour limiter la diffusion possible en cas de co-fibrage. En revanche, l'inconvénient majeur de cette technique est qu'on est limité dans la longueur de fibres avec électrodes métalliques. Pour pallier à cela, d'autres alternatives ont émergé : tout d'abord, l'insertion d'un fil métallique pendant le fibrage avec notamment Lee *et al.* [5] qui sont parvenus à obtenir 200m de fibres hybrides, puis la préparation directement de la préforme multimatériaux avec des techniques qu'on a vu précédemment telles que le Stack-and-Draw pour Lian *et al.* [6] et le Rod-in-Tube pour Strutynski *et al.* [7] et le co-fibrage de cette dernière. Ces alternatives font appel au co-fibrage de l'ensemble des matériaux ce qui permet d'atteindre des plus grandes longueurs de fibres hybrides. Cependant, elles nécessitent une identification et un contrôle minutieux et complexe des paramètres de fibrage afin de garantir la conservation de la géométrie transversale de la préforme ainsi qu'un choix judicieux des matériaux composant la préforme.

Le dernier constat que l'on peut faire à l'aide de la Fig. II.13, est que la majorité des fibres hybrides verre/métal rapportées dans la littérature scientifique a été réalisée à partir de verre silicate  $\text{SiO}_2$  dont les propriétés et pertes optiques ne sont plus à prouver mais qui présentent une fenêtre de transmission optique limitée de l'UV au proche infrarouge, des propriétés d'optiques non linéaires relativement faibles et des propriétés thermiques très élevées difficilement compatibles avec d'autres matériaux tels que les polymères et les métaux. C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes focalisés essentiellement sur la conception de fibres multimatériaux verre/métal à base de verres tellurites ou chalcogénures dans ce doctorat.

## III.2. Applications envisageables

Après avoir présenté certaines fibres hybride verre/métal rapportées dans la littérature, il est intéressant de faire une brève énumération non exhaustive des applications qui peuvent être développées à partir de ces fibres multimatériaux à base de verres tellurites ou chalcogénures. Ces fibres sont majoritairement destinées pour des applications dans les domaines de la santé, biomédical, détection ou les télécommunications.

### *III.2.1. Télécommunications : Modulateurs, Commutateurs électro-optiques & Doubleurs de fréquence*

Les télécommunications sont un domaine qui englobe l'ensemble des technologies et techniques pour la transmission à distance d'informations (ex : signaux, images, sons...) à partir de moyens électroniques et/ou optiques. Ils émergèrent il y a environ deux siècles mais connurent un premier essor en 1870 avec l'invention du téléphone par Alexander Graham Bell puis une incroyable envolée dans les années 1980 avec

l'émergence des fibres optiques. Une liaison de télécommunication peut se définir simplement par trois éléments majeurs : un émetteur qui prend l'information, la traite puis la convertit en signal électrique ou optique, une ligne de transmission (ou fibre optique) qui relaye l'information jusqu'au troisième élément, le récepteur qui va la récupérer, la traiter et la convertir en information exploitable pour l'utilisateur. Ainsi, les fibres hybrides verre/métal que la communauté scientifique souhaite développer peuvent être des solutions innovantes et un gain d'espace dans des réseaux constitués de plusieurs émetteurs et récepteurs en tant que modulateurs électro-optiques, commutateurs électro-optiques ou doubleurs de fréquence.

- **Les modulateurs électro-optiques :** Le principe de ce dispositif est l'encodage de la lumière contrôlé par application d'un champ électrique externe [45]. En effet, en appliquant une tension sur un guide d'onde, il est possible de venir modifier localement son indice de réfraction et ainsi induire un déphasage du signal initial. Ce système est appelé « modulateur de phase ». En considérant un système à deux branches avec l'insertion d'un modulateur de phase sur une de ces branches, il est possible de réaliser un modulateur électro-optique d'amplitude assimilable à un interféromètre de Mach-Zehnder (Fig. II.14) [46]. Ainsi, quand une onde lumineuse avec une certaine phase et amplitude arrive à l'entrée d'un tel dispositif, elle va se diviser en deux faisceaux de même intensité. Le premier faisceau (bas Fig. II.14) va poursuivre sa propagation tandis que le deuxième faisceau (haut Fig. II.14) va subir un déphasage par application d'une tension électrique. Par conséquent, lorsque ces deux signaux vont se rejoindre, ils vont interférer et ainsi permettre soit une modulation d'amplitude à partir d'une interférence constructive, c'est-à-dire engendrer une nouvelle onde avec une amplitude différente du signal initial soit un anéantissement de l'onde à partir d'une interférence destructive. Ces technologies sont particulièrement intéressantes lors du passage d'une onde d'un réseau à un autre afin de modifier et adapter l'onde pour qu'elle puisse correspondre au nouveau réseau. De nos jours, ces systèmes sont essentiellement planaires et fabriqués à l'aide de la microfabrication mais certains travaux ont déjà débuté pour concevoir de tels dispositifs sous forme de fibre.

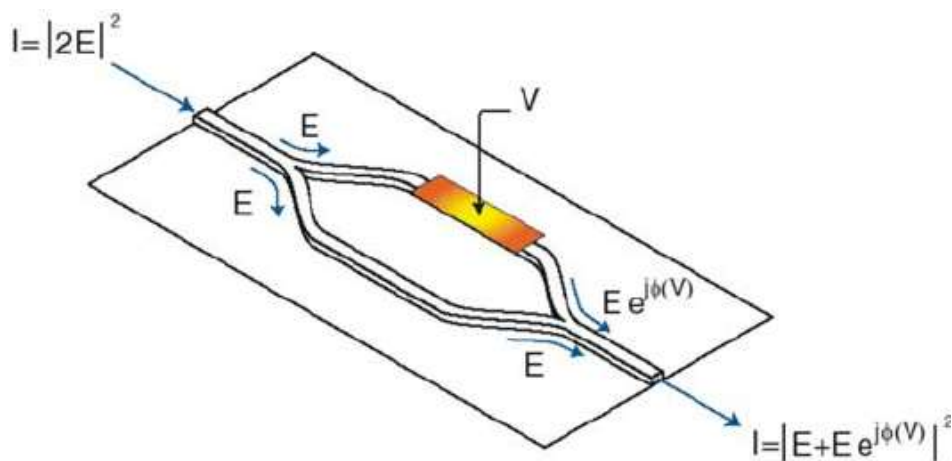


Fig. II. 14. Modulateur électro-optique d'amplitude assimilable à un interféromètre de type Mach-Zehnder [148]

- **Les commutateurs électro-optiques :** ces dispositifs relient les lignes de fibres optiques entre elles et permettent la conversion des photons incidents en électrons pour faire la commutation puis les convertit de nouveau en photon pour la sortie.
- **Les doubleurs de fréquence :** Lorsqu'une onde arrive à l'interface d'un tel système, les photons incidents vont venir interagir avec le matériau et se combiner afin de donner naissance à de nouveaux photons avec le double d'énergie donc de fréquence ou la moitié de longueur d'onde des photons incidents (Fig. II.15). On parle de « génération de second harmonique (SHG) ». Ce mécanisme est possible lorsque le matériau utilisé présente de fortes propriétés d'optique non linéaire avec un terme du second ordre  $\chi^{(2)}$  non nul (ex : les cristaux).

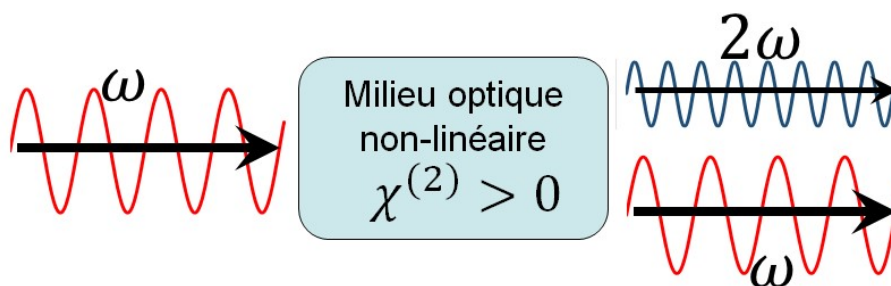
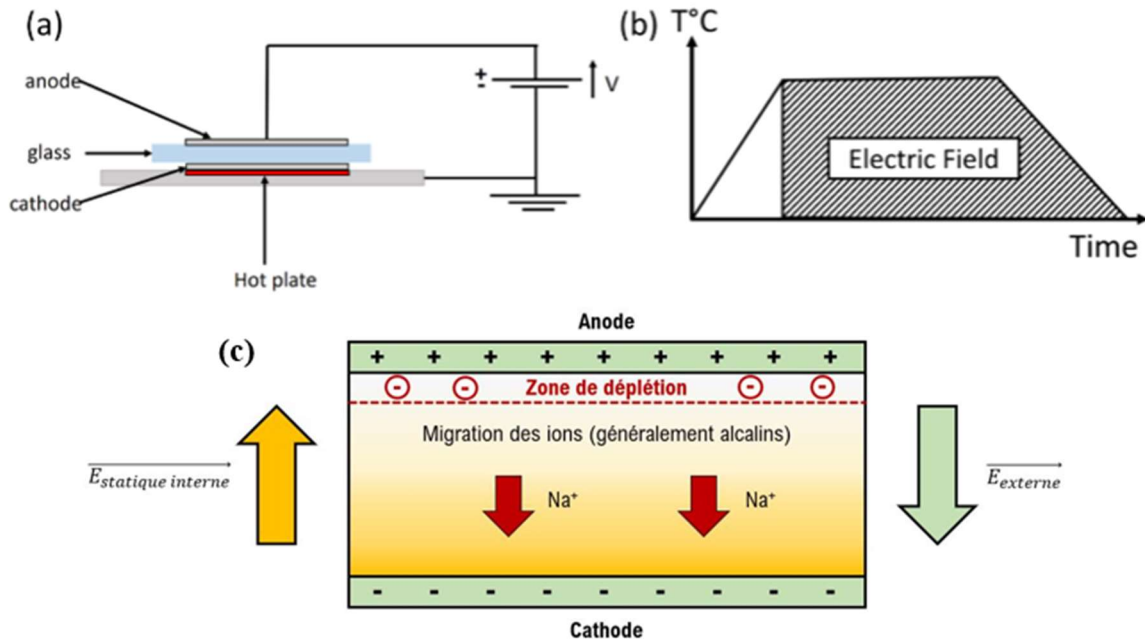


Fig. II. 15. Schéma de la conversion d'une onde incidente en SHG à l'aide d'un matériau optique non-linéaire [149]

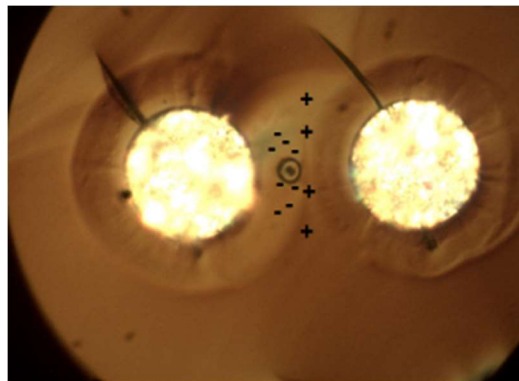
Or, comme il a été indiqué dans le premier chapitre, les verres présentent une centrosymétrie qui annulent les ordres pairs de leur susceptibilité électrique. Cette propriété leur interdit donc de présenter des propriétés non linéaires du second ordre comme la génération de second harmonique. Cependant, plusieurs techniques ont été développées pour faire face à ce problème et briser cette centrosymétrie des verres. Parmi elles, il y a notamment le procédé de polarisation thermique qui fut initié pour la première fois par Wallis et Pomerantz à la fin des années 1960 [150]. Cette méthode (Fig. II. 16) consiste à placer un échantillon de verre entre deux électrodes dans un environnement préférablement contrôlé par flux d'air, d'azote ou argon. L'ensemble est ensuite chauffé légèrement en dessous de la  $T_g$  du verre et après avoir atteint une homogénéisation complète de la température au sein de l'échantillon, un fort champ électrique DC est appliqué à travers celui-ci. Lors de la montée en température, les charges telles que les ions alcalins comme  $\text{Na}^+$  présents dans le verre vont voir leur mobilité accroître tandis que le champ électrique va favoriser la séparation des charges avec notamment une migration des cations vers la cathode. Comme les cations quittent le voisinage de l'anode, une zone de déplétion de quelques microns d'épaisseur va se former sous sa surface. Cette zone de déplétion est formée principalement des charges négatives issues des oxygènes non-pontant dans les verres d'oxyde dus au départ des cations. L'échantillon est ensuite ramené à température ambiante en attendant une homogénéisation complète de la température de celui-ci avant d'éteindre le champ électrique. En procédant de cette manière, il est possible de « geler » les charges

qui se sont déplacées permettant ainsi d'induire un fort champ électrique statique au voisinage de la surface de l'anode. La direction de ce champ électrique statique est opposée au champ électrique appliqué et permet de compenser la séparation des charges dans le milieu [151]. En conclusion, la création de ce champ électrique statique au sein de la matrice du verre permet de briser sa centrosymétrie et d'obtenir ainsi un  $\chi^{(2)}$  non nul et donc d'envisager de générer du second harmonique.



**Fig. II. 16.** Procédé de polarisation thermique : a) Montage, b) Profil de température et application du champ électrique au cours de la méthode [151], c) Schéma des modifications structurales de l'échantillon résultant de la polarisation thermique

Certains groupes scientifiques ont déjà démontré qu'il était possible de réaliser la technique de polarisation thermique sur des fibres hybrides verre/métal. La Fig. II.17 montre les travaux de Graziosi et al. [152] où on peut observer après polarisation thermique et gravure par HF de la clive de la fibre, la formation d'une zone de déplétion autour des électrodes présentes dans la fibre et que celle-ci englobe le cœur de la fibre (ici entouré) pouvant ainsi modifier les propriétés optiques de ce dernier.



**Fig. II. 17.** Image d'une clive de fibre hybride verre/métal après polarisation thermique et gravure au HF par Graziosi et al. témoignant de la formation d'une zone de déplétion autour des électrodes métalliques [152]



### III.2.2. Santé : Sonde pour l'enregistrement de l'activité neuronale

Le système nerveux dont les composantes majeures sont le cerveau et la moelle épinière est un rouage complexe mais essentiel dans notre vie quotidienne car ce dernier contrôle l'ensemble des fonctionnalités du corps telles que les mouvements, les sensations, la perception, la mémoire, la parole, les pensées ou bien le raisonnement. Ainsi, dans le but d'avoir une meilleure connaissance des mécanismes du système nerveux ou détecter des anomalies chez certain patient, il est primordial de développer des technologies de détection et d'imagerie afin d'aider le secteur de la médecine. C'est pourquoi, de nombreux dispositifs ont été développés ces dernières décennies pour aller dans ce sens. Comme les fonctions neuronales sont contrôlées essentiellement par des actions électriques et chimiques, des dispositifs d'enregistrement / stimulation électrique et de détection/surveillance chimique ont été surtout mis en place. Dans le cadre des activités électriques, il est possible de détecter deux types de potentiels électriques : les potentiels de champ qui sont la somme spatio-temporelle moyenne de l'activité neuronale dans de grandes zones détectables par des techniques comme l'électroencéphalographie ou l'électrocorticographie et enfin les potentiels d'action qui eux indiquent uniquement l'activité électrique d'un petit groupe de neurones ou d'un neurone unique [153]. Pour détecter ces derniers, il est indispensable d'approcher une électrode au plus près du neurone qui doit être analysé (quelques dizaines à la centaine de nanomètres) et une taille suffisamment petite (une dizaine de micromètres) afin d'avoir la meilleure résolution possible. De plus, en 2007, dans le cadre de l'optogénétique, la communauté scientifique a découvert qu'il était envisageable de modifier génétiquement les neurones par des protéines sensibles à la lumière telles que la Channelrhodopsine-2 (ChR2) [154] responsable du comportement des algues vertes et active à la lumière bleue ou l'Halorhodopsine (NpHR) sensible à la lumière jaune. Ainsi, un dispositif entièrement fibré associant une fonction de propagation d'un signal optique afin d'exciter les neurones devenus sensible à la lumière et un transport électrique pour enregistrer la réponse électrique in vivo de ces derniers est devenu une solution attrayante et envisageable. Suite à cette découverte, plusieurs groupes de recherches ont travaillé sur l'élaboration d'un tel système. En 2015, Canales *et al.* proposèrent une fibre multimatériaux à partir d'électrodes métalliques d'étain et de polymères composites conducteurs [138]. Cependant, comme il a été mentionné plutôt dans ce paragraphe, la fibre présentait un diamètre trop important pour obtenir une résolution convenable. C'est pourquoi, plutôt en 2011, Y. Le Chasseur et S. Dufour dans les groupes des Pr. Y. De Koninck et R. Vallée à l'Université Laval, développèrent une alternative en élaborant une sonde avec un cœur optique pour guider un signal lumineux et un canal rempli d'une solution saline NaCl pour garantir l'enregistrement électrique (Fig. II.18) [155–157]. L'avantage de cette sonde est qu'une de ses extrémités est ensuite « taperisée ou effilée », c'est-à-dire une réduction des dimensions du guide d'onde ou ici de l'ensemble de la sonde. Dans un second temps, dans le même laboratoire, M. Rioux dans le groupe du Pr. Y. Messaddeq proposèrent une nouvelle fibre multimatériaux « entièrement solide » à base de polymère et de verre conducteur à base d'ions argent pour assurer le transport du courant afin d'éviter les potentiels problèmes résultant de l'utilisation d'une solution saline comme son évaporation ou la formation

de cristaux obstruant la circulation du courant [134]. L'avantage d'utiliser un verre ou un polymère conducteur au lieu d'un métal est de s'affranchir du bruit issu de leur effet photoélectrique mais également d'atteindre une meilleure sélectivité et enregistrement de l'activité électrique en raison de leur forte résistance électrique provenant de leur nature désordonnée [35]. Malgré tout, les fibres hybrides à base de métal sont toujours en cours de développement et ont un intérêt majeur pour ce domaine.

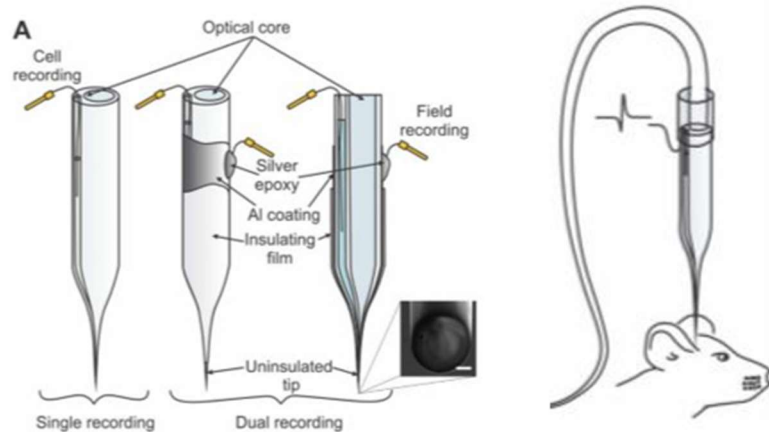


Fig. II. 18. Sonde multifonctionnelle électro-optique pour l'enregistrement de l'activité neuronale [157]

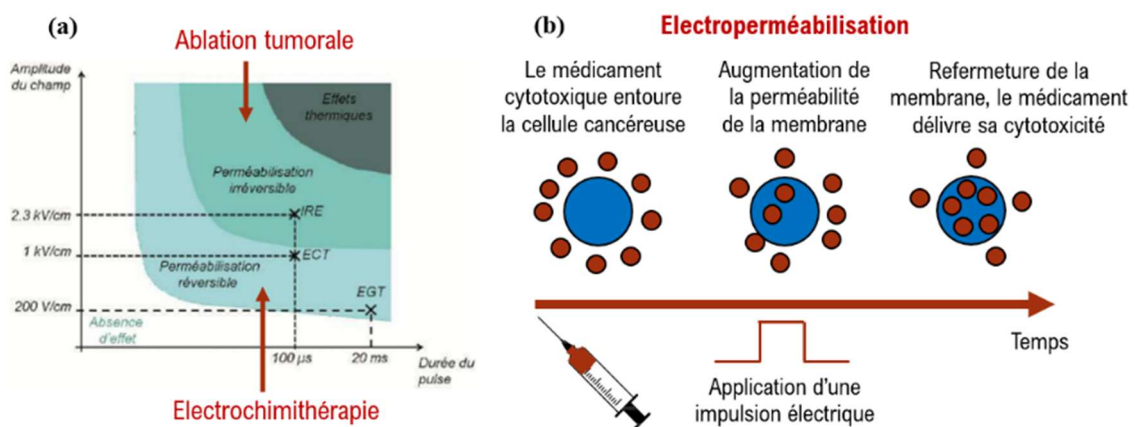
### III.2.3. Santé : Electropéabilisation

Dans les domaines de la biologie et de la médecine, les cellules sont considérées comme l'unité du vivant et sont constituées généralement d'une membrane agissant comme barrière et interface d'échange de matière et d'énergie avec l'environnement extérieur afin de protéger le cytoplasme dans lequel on peut retrouver le noyau. La particularité de ces membranes est qu'elles sont très difficilement perméables, ne favorisant pas dans certains cas l'introduction de médicaments pour la guérison de cellules pathogènes ou cancéreuses. A la fin des années 1960, Coster *et al.* [158] et Sale *et al.* [159] furent les premiers à observer l'effet d'un champ électrique appliqué sur des cellules vivantes et s'aperçurent que suite à ces impulsions électriques, les membranes de ces dernières pouvaient s'altérer. Plus tard, dans les années 80-90, Mir *et al.* [160] et Rols *et al.* [161] constatèrent que cette altération de la membrane pouvait être réversible et contrôlée à partir du champ électrique appliqué afin de former des pores à durée de vie très courte qui s'ouvrent et se referment pour faciliter l'introduction de macromolécules à l'intérieur. On parle d'électropéabilisation ou électroporation. Ainsi, en contrôlant l'intensité et la durée des impulsions électriques, différentes applications ont pu être développées (Fig. II.19) [162] :

- **Ablation tumorale** : L'application d'un champ électrique intense et de longue durée conduit à la rupture de la membrane entraînant la destruction complète de la cellule cancéreuse (lyse cellulaire) permettant d'atteindre des zones difficiles d'accès et ainsi éviter toute intervention chirurgicale lourde.

- **Electrochimiothérapie (Fig. II.19)** [163] : Comme il a été indiqué auparavant, à l'aide d'un faible champ électrique ( $\sim 1\text{ kV/cm}$ ) à durée d'impulsion courte ( $\sim 100\mu\text{s}$ ), il est possible d'électroperméabiliser réversiblement et localement de manière temporaire la membrane d'une cellule cancéreuse facilitant l'introduction d'un médicament cytotoxique et conduisant ainsi à une possible rémission. Cette technique est très prometteuse et a pris une ampleur considérable vis-à-vis de la chimiothérapie classique. En effet, la chimiothérapie nécessite d'introduire une forte quantité de médicaments afin de pallier les problèmes d'imperméabilité des membranes cellulaires et garantir ainsi une quantité suffisante de principe actif dans les cellules pathogènes. Malheureusement, ces fortes doses ont tendance à produire des effets secondaires importants chez les patients.
- **Electrofusion** : Zimmermann et al. démontrèrent qu'il était possible de fusionner deux cellules si ces dernières étaient en contact et électroperméabilisées [164].

Dans ce cadre-ci, il peut donc être intéressant et envisageable de développer un dispositif à partir d'une fibre hybride associant une fonction optique dans le moyen infrarouge afin de détecter et discriminer par spectroscopie les cellules saines des cellules cancéreuses et une fonction de transport d'impulsions électriques pour détruire directement la membrane cellulaire ou l'électroperméabiliser.



**Fig. II. 19.** a) Les différents états de perméabilisation d'une membrane cellulaire en fonction de l'amplitude et de la durée de l'impulsion du champ électrique appliqué [162]. b) Schéma reproduit de Sersa et al. [163] expliquant le processus d'électroperméabilisation dans le cadre de l'électrochimiothérapie.

### III.2.4. Détection : Spectroscopie Raman anti-Stokes (CARS) assistée avec un champ électrique

L'ensemble des liaisons chimiques constituant un matériau présente des fréquences de vibration qui leur sont caractéristiques. Il est possible de remonter à ces vibrations moléculaires et d'identifier ainsi la nature des liaisons intervenant dans le matériau à l'aide de l'interaction lumière/matière par l'utilisation de

techniques telles que la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie Raman (visible). La diffusion Raman correspond à une interaction inélastique, c'est-à-dire qu'il va y avoir un échange d'énergie entre le faisceau lumineux de pulsation  $\omega_{pompe}$  et la matière provoquant ainsi un déplacement des molécules vers un état excité suivi d'une désexcitation avec la libération d'une onde Stokes de pulsation  $\omega_{Stokes}$  et d'un phonon optique caractéristique du milieu étudié (Fig. II.20). Il peut y avoir également un second mécanisme conduisant à la libération d'une onde Anti-Stokes de pulsation  $\omega_{Anti-Stokes}$  présentant une fréquence plus haute mais celui-ci est moins probable du fait que le milieu doit être initialement excité. Cependant, le processus de diffusion Raman spontané est très peu efficace avec une sensibilité moindre par rapport à une technique comme la fluorescence [165]. C'est pourquoi, une nouvelle technique fut mise en place en forçant la vibration moléculaire par différence de fréquence  $\omega_{pompe} - \omega_{Stokes}$  causant une modulation périodique des propriétés optiques du milieu par non-linéarité à l'aide de lasers impulsionnels à champ optique intense [166]. Ensuite, en ajoutant un faisceau sonde, celui-ci traverse le matériau modifié et obtient la même modulation conduisant par la suite à un mélange à quatre ondes qui entraîne l'émission d'une onde Anti-Stokes cohérente de pulsation  $\omega_{CARS} = \omega_{pompe} + \omega_{sonde} - \omega_{Stokes}$ . Ainsi, en ajustant cette différence de fréquence, il est possible de se rapprocher de la fréquence de vibration de la liaison ciblée permettant ainsi d'avoir un procédé plus efficace et sélectif. On appelle cette technique : la diffusion Raman Anti-Stokes cohérente (CARS).

Capitaine *et al.* ont étudié l'influence d'un champ électrique continu appliqué pendant le procédé CARS (Electro-CARS) [167]. Ils observèrent que l'utilisation d'un champ électrique peut entraîner des variations significatives du signal Anti-Stokes cohérent par la réorientation des molécules. De plus, le bruit qui se superpose aux signatures vibrationnelles est très peu affecté par le signal électrique, favorisant ainsi l'extraction des réponses vibrationnelles moléculaires. Par conséquent, une fibre hybride avec des fonctionnalités optiques et électriques pourrait être également une solution intéressante pour ce procédé.

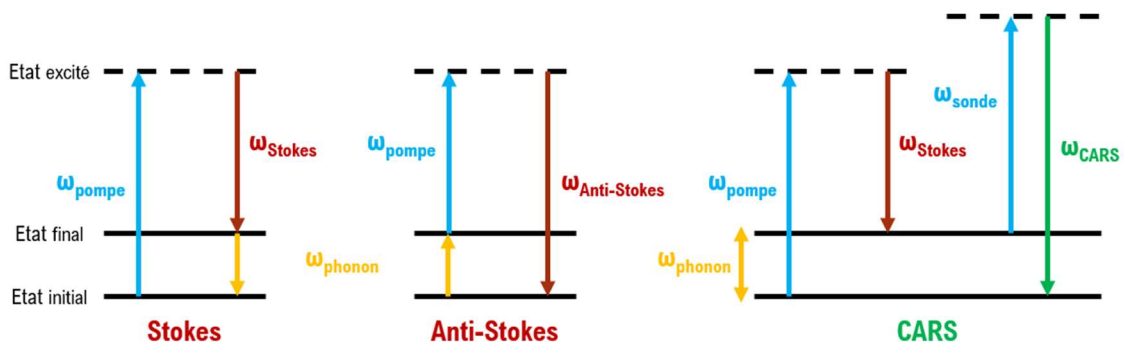


Fig. II. 20. Diagramme d'énergie détaillant les mécanismes de diffusion Raman spontané Stokes et Anti-Stokes et diffusion Raman stimulée Anti-Stokes cohérente (CARS)

## IV. Effets électro-optiques dans les matériaux

A travers le Chapitre 1, on a vu qu'il est possible de moduler les propriétés optiques d'un matériau non-linéaire, telles que l'indice de réfraction, par interaction avec une onde de forte intensité (principe de l'optique non-linéaire). Néanmoins, d'autres alternatives existent pour modifier les propriétés optiques d'un matériau afin d'altérer à souhait l'onde optique le traversant. Le principe de ces alternatives se base sur l'application d'une contrainte extérieure qui peut être un champ magnétique, un champ électrique, une onde sonore ou une température imposée. On parlera alors respectivement d'effets « magnéto-optiques », « électro-optiques », « acousto-optiques » et « thermo-optiques ». Ainsi, en contrôlant cette contrainte extérieure, il peut être envisageable de modifier les propriétés initiales d'une onde optique telles que sa phase, son état de polarisation, son amplitude ou même sa direction de propagation. Dans le cadre de ce doctorat, nous nous sommes intéressés uniquement aux effets électro-optiques résultant d'un couplage entre une onde optique et un champ électrique statique externe. Ce couplage conduit à la variation du ou des indices de réfraction du milieu provoquant une modification de l'anisotropie optique ou son apparition dans le cas d'un matériau naturellement isotrope, on parlera alors de « biréfringence artificielle » induite par l'application d'un champ électrique. Dans ce paragraphe, nous présenterons dans un premier temps l'origine des effets électro-optiques et l'influence du champ électrique sur l'indice de réfraction du milieu. Puis, nous nous attarderons sur les deux effets électro-optiques que sont l'effet Pockels électro-optique que l'on retrouve uniquement dans les milieux non-centrosymétriques tels que les cristaux et l'effet Kerr électro-optique identifiable dans l'ensemble des milieux sans aucune condition de symétrie mais qui est unique et prépondérant dans les environnements centrosymétriques tels que les verres qui font l'objet de notre étude.

### IV.1. Principe et origine des effets électro-optiques

Dans le chapitre 1, il avait été mentionné qu'à l'échelle microscopique, quand un milieu est soumis à un champ électrique, celui-ci subit une réorganisation électronique avec la création de dipôles oscillants [168]. Ces derniers sont ensuite responsables de l'apparition de la polarisation du matériau à l'échelle macroscopique. Nous avons vu également qu'un matériau non-linéaire soumis à un champ électrique de forte intensité pouvait engendrer une réponse non-linéaire avec l'apparition de termes non linéaires dans l'expression de la polarisation (Eq. II.1 et 2).

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (\text{Eq. II. 1})$$

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (\text{Eq. II. 2})$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\chi^{(n)}$  la susceptibilité électrique d'ordre  $n$  du milieu,  $\vec{P}_L$  la polarisation linéaire et  $\vec{P}_{NL}$  la polarisation non-linéaire.

On parle d'effets électro-optiques lorsqu'un milieu transparent est parcouru simultanément par une onde optique possédant son propre champ électrique  $E^{opt}$  et un champ électrique externe continu  $E^{ext}$  de forte amplitude. Ainsi, on peut définir le champ électrique total  $E^{tot}$  appliqué au matériau comme la somme de ces deux champs (Eq. II.3). Cependant, on émet l'hypothèse que ces effets sont initiés en grande majorité par le champ électrique continu seul [169].

$$\|E^{tot}\| = \|E^{opt}\| + \|E^{ext}\| = E^{opt} \cos(\omega t) + E^{ext}(0)$$

$$\text{avec } \|E^{opt}\| \ll \|E^{ext}\| \quad (Eq. II. 3)$$

A partir de cela, il est possible de réécrire et d'adapter l'expression de la polarisation (Eq. II.4) qui devient linéaire par rapport au champ électrique de l'onde optique mais non-linéaire vis-à-vis du champ électrique continu (Eq. II.4) [170], [171].

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)} + \chi^{(2)}\overrightarrow{E^{ext}} + \chi^{(3)}\overrightarrow{E^{ext}}\overrightarrow{E^{ext}} + \dots)\overrightarrow{E^{opt}} \quad (Eq. II. 4)$$

Le terme en vert est linéaire en champ électrique continu appliqué et fait intervenir la susceptibilité électrique non linéaire de rang 2  $\chi^{(2)}$ , c'est le terme d'effet Pockels, tandis que le terme en violet est quadratique en champ électrique continu avec l'intervention de la susceptibilité électrique de rang 3  $\chi^{(3)}$ , c'est le terme d'effet Kerr. On identifie ainsi deux effets électro-optiques majeurs qui sont les effets Pockels et Kerr. Par l'intermédiaire de cette expression, on peut constater également que l'effet Pockels est possible uniquement pour les matériaux non-centrosymétriques car un changement de signe du champ électrique continu entraîne un effet de signe opposé tandis que l'effet Kerr est quant à lui possible dans tous types de matériaux sans aucune restriction de symétrie. Il faut également préciser que dans le cadre de matériaux non-centrosymétriques où les deux effets électro-optiques sont présents, l'effet Pockels reste très majoritaire rendant très complexe la mesure de la contribution de l'effet Kerr.

Les propriétés optiques d'un milieu sont régies essentiellement par sa permittivité diélectrique  $\varepsilon$ . Or pour un matériau diélectrique non magnétique, la perméabilité magnétique relative  $\mu_r$  est égale à 1 permettant ainsi de relier à une fréquence donnée l'indice de réfraction du milieu avec sa permittivité relative  $\varepsilon_r$  et par conséquent la susceptibilité électrique  $\chi$  à l'aide de l'équation II.5 [170]. Ainsi, les effets électro-optiques puisent leur origine de la variation de permittivité diélectrique  $\Delta\varepsilon$  induite par l'application d'un champ électrique continu élevé (Eq. II.6) et présentent une dépendance avec la susceptibilité électrique [168]. A l'échelle microscopique, ils se traduisent par une distorsion de position, de forme ou d'orientation des molécules ou des dipôles formés.

$$n^2(\omega) = \varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi_L^{(\omega)} + \chi_{NL}^{(\omega,0)} \cdot E(0) + \chi_{NL}^{(\omega,0,0)} \cdot E^2(0) \quad (Eq. II. 5)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 n^2 \quad \rightarrow \quad \Delta\varepsilon = 2\varepsilon_0 n \Delta n \quad (Eq. II. 6)$$

Cependant, dans la littérature, lorsqu'on parle d'effets électro-optiques, on utilise plus couramment la notion d'imperméabilité diélectrique du milieu  $\eta$  qui s'identifie simplement comme l'inverse de la permittivité diélectrique. Ainsi, lors de l'application d'un fort champ électrique statique, on discutera d'une modification de l'indice de réfraction engendrée par une variation de l'imperméabilité diélectrique notée  $\Delta(1/n^2)$  [168], [172].

## IV.2. Les effets électro-optiques : Pockels et Kerr

### *IV.2.1. Déformation de l'ellipsoïde des indices sous l'effet d'un champ électrique*

Une onde lumineuse se propage dans un milieu suivant les équations de Maxwell. A partir de ces équations et des relations constitutives, il est possible d'aboutir à l'équation de l'ellipsoïde des indices (Eq. II.7) qui permet de donner des informations sur l'ensemble des propriétés optiques du milieu, avec X, Y et Z, les projections de l'indice de réfraction suivant les trois directions principales x, y et z et  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$ , les indices suivant ces directions (Fig. II.21) [169, 173].

$$\frac{X^2}{n_x^2} + \frac{Y^2}{n_y^2} + \frac{Z^2}{n_z^2} = 1 \quad (\text{Eq. II.7})$$

Ainsi, quand les trois axes (demi-axes ou indices principaux) sont inégaux, on parle de milieu « biaxe ». En revanche, si deux axes ou les trois axes sont de dimensions équivalentes, on qualifie respectivement le milieu comme étant « uniaxe » ou « isotrope ». Les milieux biaxes ou uniaxes sont ainsi des milieux biréfringents tels que des cristaux, où l'indice de réfraction dépend de la direction de propagation de l'onde lumineuse et de sa polarisation, dans lesquels une onde optique se voit diviser en deux rayons réfractés dont l'un présente un certain retard par rapport à l'autre tandis qu'un milieu isotrope est un milieu non-biréfringent tel que des verres où l'indice de réfraction ne dépend pas de la direction de propagation de l'onde lumineuse [170].

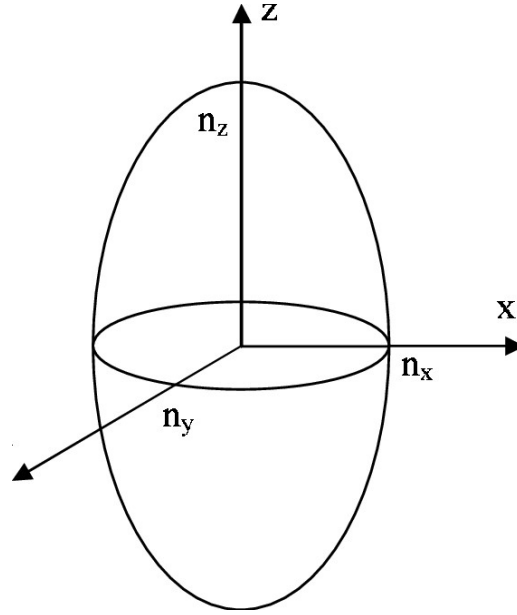


Fig. II. 21. Représentation de l'ellipsoïde des indices [174]

Lorsqu'un champ électrique continu est appliqué à ces milieux, il entraîne une variation de l'indice de réfraction par effet électro-optique conduisant ainsi à une déformation de l'ellipsoïde des indices se traduisant par une variation dimensionnelle des axes ou une rotation de ces derniers. Ainsi, via l'application d'un champ électrique externe, il est possible de moduler les propriétés optiques du milieu soit en modifiant la biréfringence initialement présente soit en générant une biréfringence « artificielle » dans un milieu initialement isotrope. Cette déformation de l'ellipsoïde des indices peut être représentée par une variation de l'imperméabilité diélectrique (Eq. II.8) et décomposée suivant une série de Taylor comme ci-dessous [173].

$$\Delta\eta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_k \left(\frac{\partial\eta_{ij}}{\partial E_k}\right)_{(E_0=0)} E_k + \sum_{k,l} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\eta_{ij}}{\partial E_k \partial E_l}\right)_{(E_0=0)} E_k E_l + \dots \quad (\text{Eq. II.8})$$

Par identification, il est possible ainsi d'introduire le coefficient électro-optique linéaire  $r_{ijk}$  tenseur de rang 3 de l'effet Pockels et le coefficient électro-optique  $s_{ijkl}$  tenseur de rang 4 de l'effet Kerr (Eq. II.9) [169, 171, 175].

$$\Delta\eta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{k,l} s_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (\text{Eq. II.9})$$



#### IV.2.2. Biréfringence induite linéaire : effet Pockels

Comme il a été précisé ci-dessus, l'effet Pockels correspond à l'effet linéaire induit par l'application d'un champ électrique externe et existe uniquement dans les milieux non centrosymétriques tels que des cristaux dont les plus connus sont des ferroélectriques comme le niobate de lithium,  $\text{LiNbO}_3$  ou le KDP,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . L'effet Pockels est symbolisé par son coefficient électro-optique linéaire  $r_{ijk}$  exprimé en m/V et décrit par une matrice 6x3 dont le nombre de composantes indépendantes non nulles peut être réduit en fonction de la symétrie ou groupe de symétrie d'espace du matériau. L'ordre de grandeur de ce coefficient électro-optique est de  $10^{-10}$  à  $10^{-12}$  m/V [172, 175].

L'effet Pockels induit une modification de la biréfringence initiale du matériau. Ainsi, la nouvelle biréfringence peut s'exprimer comme la somme de la biréfringence naturelle du matériau et de la biréfringence induite par l'effet Pockels (Eq. II.10) [168]. En considérant que seules les composantes diagonales du tenseur  $r_{ijk}$  sont non nulles, cette biréfringence induite par l'application d'un champ électrique externe peut être décrite de manière générale à l'aide du coefficient électro-optique Pockels qui fait intervenir les composantes du tenseur et les indices de réfraction du matériau.

$$\Delta n(\text{final}) = \Delta n(\text{naturelle}) + \Delta n(\vec{E})^{(1)} \quad \text{avec} \quad \Delta n(\vec{E})^{(1)} = \frac{1}{2} n^3 r_{ijk} E \quad (\text{Eq. II. 10})$$

Cette modification de la biréfringence totale du matériau entraîne par conséquent une variation du déphasage entre les deux modes de propagation qui peut s'exprimer également comme la somme du déphasage induit par la biréfringence naturelle et du déphasage engendré par effet Pockels (Eq. II. 11) avec L la longueur du matériau parcourue par l'onde lumineuse et  $\lambda$  sa longueur d'onde [168].

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(\text{final}) &= \Delta\varphi(\text{naturel}) + \Delta\varphi(\vec{E})^{(1)} \\ &= \frac{2\pi L \Delta n(\text{naturelle})}{\lambda} + \frac{2\pi L \Delta n(\vec{E})^{(1)}}{\lambda} \quad (\text{Eq. II. 11}) \end{aligned}$$

En utilisant l'Eq. II.10, il est possible d'exprimer le déphasage induit par effet Pockels en fonction du coefficient linéaire électro-optique et des indices de réfraction (Eq. II.12) où le champ électrique est caractérisé de manière générale comme le quotient de la tension V appliquée aux bornes du matériau par rapport à la distance d représentant l'espace entre ces deux bornes [168].

$$\Delta\varphi(\vec{E})^{(1)} = \frac{\pi L n^3 r_{ijk} E}{\lambda} \quad \text{avec} \quad E = \frac{V}{d} \quad (\text{Eq. II. 12})$$

A partir de l'Eq. II.12, il est possible ainsi de définir la tension de demi-onde  $V_\pi$  représentant la tension nécessaire qu'il faut appliquer au matériau pour conduire à un déphasage de  $\pi$  entre les deux modes de propagation parcourant ce matériau (Eq. II.13). Ce paramètre lié aux dimensions du matériau électro-

optique permet donc d'avoir un aperçu de la performance de ce matériau en tant que modulateur électro-optique. Un matériau électro-optique présentant un  $V_\pi$  faible sera plus intéressant car un champ électrique de relativement faible amplitude sera suffisant pour induire une modification conséquente de la biréfringence au sein du matériau par effet électro-optique.

$$\Delta\varphi(\vec{E})^{(1)} = \frac{\pi V}{V_\pi} \quad \text{avec } V_\pi = \frac{\lambda d}{n^3 r_{ijk} L} \quad (\text{Eq. II.13})$$

L'effet Pockels peut être utilisé pour diverses applications telles que des modulateurs électro-optiques de phase ou d'amplitude dont le principe a été décrit au paragraphe III] b) i), des déflecteurs optiques en utilisant des prismes de cristaux électro-optiques où l'indice de réfraction va être modifié et ainsi induire un changement de direction de la propagation de l'onde lumineuse au sein du prisme et des capteurs de champ électro-optique utilisés pour détecter des champs électriques à l'aide de techniques de modulation d'état de polarisation [170].

#### IV.2.3. Biréfringence quadratique : effet Kerr

L'effet Kerr découvert par John Kerr en 1875 correspond à l'effet quadratique induit par l'application d'un champ électrique externe et est présent dans tout type de matériaux sans aucune restriction de symétrie. Cependant, il est visible essentiellement dans les matériaux centrosymétriques privés d'effet Pockels. L'effet Kerr est symbolisé par son tenseur électro-optique linéaire  $s_{ijkl}$  exprimé en  $m^2/V^2$  et décrit par une matrice 6x6 représentée à partir de l'Eq. II.14 [169]. Il fut d'abord découvert dans les gaz et liquides car dans ces milieux, les molécules sont libres de se mouvoir et d'aligner leur axe de plus grande polarisabilité parallèlement au champ appliqué (principe des cristaux liquides). Ainsi, le milieu électro-optique le plus connu pour présenter un effet Kerr élevé est le nitrobenzène mais il est également important dans certains matériaux ferroélectriques présentant un  $\chi^{(3)}$  élevé tels que les céramiques PLZT (Pb-La-Zr-Ta). Il est possible également de l'observer dans les verres mais la valeur de leurs coefficients électro-optiques, très faibles, rend difficile leur utilisation car cela nécessite l'utilisation d'une source très haute tension et plusieurs kV afin de pouvoir induire l'effet Kerr au sein du matériau (au minimum un champ de  $10^8$  V/m pour induire un  $\Delta n$  suffisant de  $10^{-5}$  et un léger déphasage). Selon la nature de la composition, cet effet est plus ou moins exacerbé.

$$[s] = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11} - s_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11} - s_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11} - s_{12}) \end{bmatrix} \quad (Eq. II. 14)$$

L'effet Kerr fait apparaître une biréfringence au sein du matériau, appelée souvent « biréfringence artificielle » qui s'exprime à partir de l'Eq. II.15 à l'aide du coefficient électro-optique Kerr qui fait intervenir les composantes du tenseur et les indices de réfraction du matériau. Ces milieux isotropes s'apparentent alors à des cristaux uniaxes [168, 176].

$$\Delta n (final) = \Delta n(\vec{E})^{(2)} = \frac{1}{2} n^3 s_{ijkl} E^2 \quad (Eq. II. 15)$$

Cependant, l'usage la plus courante pour définir la biréfringence au second ordre est d'utiliser la constante Kerr (K) reliée au coefficient électro-optique quadratique à l'aide de l'Eq. II.16 [176].

$$\Delta n(\vec{E})^{(2)} = \lambda K E^2 \quad avec \quad K = \frac{n^3 s_{ijkl}}{2\lambda} \left( \frac{m}{V^2} \right) \quad (Eq. II. 16)$$

Ainsi, le déphasage engendré par l'effet Kerr électro-optique peut s'exprimer selon l'Eq. II.17 [176].

$$\Delta \varphi (final) = \Delta \varphi(\vec{E})^{(2)} = \frac{2\pi L \Delta n(\vec{E})}{\lambda} = 2\pi K L E^2 \quad (Eq. II. 17)$$

Comme pour l'effet Pockels, à partir de l'Eq. II.17, il est possible de définir la tension de demi-onde  $V_\pi$  (Eq. II.18).

$$V_\pi = \frac{d}{\sqrt{2KL}} \quad (Eq. II. 18)$$

Les applications où on retrouve l'effet Kerr statique sont les mêmes que celles pour l'effet Pockels mais la toxicité du nitrobenzène et du PLZT ou les faibles coefficients électro-optiques des verres ne leur permettent pas d'être envisageables et compétitifs vis-à-vis des cristaux électro-optiques pour lesquels l'effet Pockels est majoritaire.

Dans cette thèse, nous nous sommes focalisés sur la mesure de l'effet Kerr dans les verres afin de comprendre comment la constante Kerr évolue en variant la proportion de certains oxydes par rapport à d'autres. A partir de cette étude, l'objectif est d'utiliser les meilleurs candidats dans un système fibré hybride où les électrodes métalliques seraient insérées directement au sein de la fibre au plus près du cœur. En

réduisant l'écartement entre les électrodes dans un système où la section est de l'ordre de la centaine de micromètres, il est possible d'atteindre un champ électrique suffisant pour générer un effet Kerr et induire une modification de l'indice de réfraction dans le cœur de la fibre optique en appliquant une tension relativement faible. Ainsi, de par leur mise en forme aisée, l'obtention de grandes longueurs à partir du fibrage et leur coût réduit, les fibres hybrides présentant des fonctionnalités électro-optiques peuvent être des solutions innovantes pouvant concurrencer les cristaux électro-optiques, qui sont très onéreux à produire.

### IV.3. Effets électro-optiques indirects par effet élasto-optique

Quand un fort champ électrique statique est appliqué, pour décrire l'ensemble du système étudié, il est également important de savoir que les effets électro-optiques peuvent ne pas être exclusivement directs d'origine électronique mais aussi indirects d'origine mécanique. En effet, un champ électrique statique élevé peut induire une déformation mécanique du matériau qui se traduit généralement par une contraction et une réduction de l'épaisseur de celui-ci entraînant par conséquent un champ électrique plus intense et donc une variation indirecte de l'imperméabilité diélectrique totale et donc de l'indice de réfraction (Fig. II.22). La variation d'imperméabilité totale induite par l'application de ce champ électrique statique peut donc s'écrire comme la somme de la variation d'imperméabilité diélectrique causée par les effets d'origine purement électronique qui sont les effets Pockels et Kerr et les effets d'origine mécanique appelés « effets élasto-optiques » (Eq. II.19) [168].

$$\Delta\eta (totale) = \Delta\eta(électronique) + \Delta\eta(mécanique) \quad (Eq. II. 19)$$

Parallèlement aux effets électro-optiques directs, il est possible de développer la variation d'imperméabilité diélectrique induite par les effets élasto-optiques (Eq. II.20) [168].

$$\Delta\eta(mécanique) = aE + AE^2 \quad (Eq. II. 20)$$

Les deux termes se traduisent par une déformation mécanique du matériau. Le premier terme linéaire par rapport au champ électrique statique représente l'effet piézo-optique inverse. A l'instar de l'effet Pockels, l'effet piézo-optique inverse est identifiable uniquement dans les milieux non-centrosymétriques. Le second terme, quant à lui est quadratique en champ électrique statique et correspond à la combinaison de l'effet d'électrostriction et de l'effet d'attraction des électrodes si le champ électrique est créé par l'application d'une tension électrique entre deux électrodes associées au matériau [168].

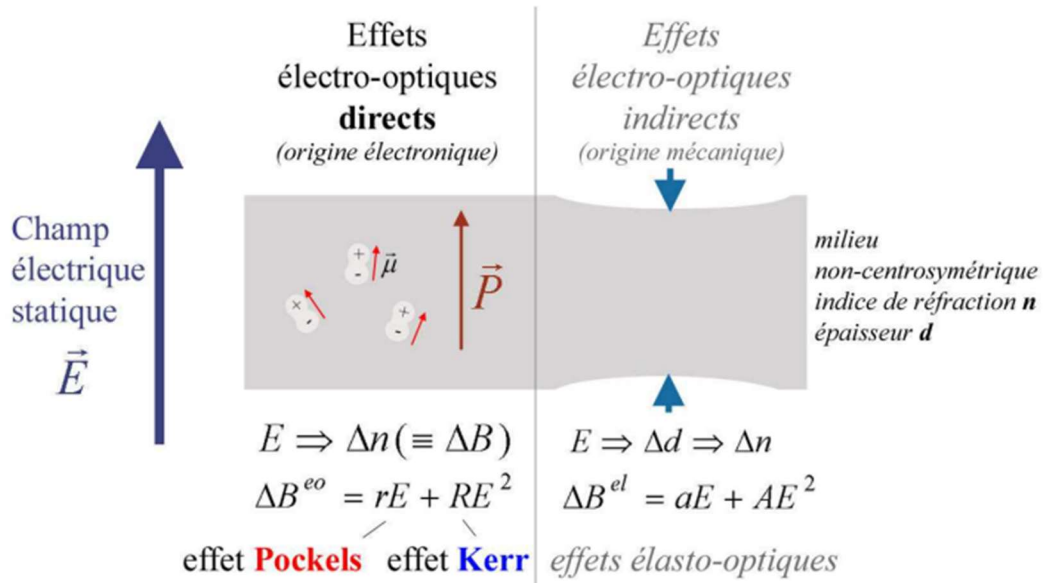


Fig. II. 22. Effets électro-optiques directs d'origine électronique et indirects d'origine mécanique

Pour la suite de cette étude, nous avons considéré que la contribution des effets élasto-optiques et plus particulièrement de l'effet d'électrostriction était négligeable vis-à-vis de l'effet Kerr.

# Chapitre 3 – Préparation et Caractérisation d'une fibre optique hybride tellurite/métal

## I. Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les verres de tellurite offraient des propriétés intéressantes telles que des fortes propriétés d'optique non-linéaire, une transmission étendue dans le moyen-infrarouge et des températures de mise en forme compatibles avec de nombreux métaux et polymères, faisant d'eux des candidats prometteurs et adaptés dans la perspective de développer des fibres multimatériaux verre/métal à fonctionnalités électro-optiques.

Dans ce chapitre, nous présentons une exploration détaillée du système ternaire  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$  (TZL) afin de déterminer les meilleurs candidats et sélectionner un duo de composition compatible pour constituer une structure cœur-gaine. La composition de cœur choisie a été ensuite comparée à la composition  $80\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{O}$  (en mol. %) bien connue dans la littérature ( $T_g = 285^\circ\text{C}$ ) et qui fut l'objet d'étude lors de la conception d'une fibre hybride tellurite/métal par C. Strutynski *et al* en 2017 [7]. Dans la perspective d'utiliser le même alliage  $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$  pour ses très bonnes propriétés conductrices, cette  $T_g$  est trop basse pour être associé convenablement avec un tel alliage. Cette affirmation sera détaillée et confirmée au cours de ce chapitre. C'est pourquoi, nous avons orienté nos recherches sur des compositions de verre de tellurite sans éléments alcalins offrant une  $T_g$  plus élevée mais également une atténuation optique plus faible. Dans ce but, nous avons remplacé l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le système ternaire  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$  (TZN) par l'oxyde de lanthane pour former des compositions TZL qui combinent ces deux propriétés selon les travaux de Rhonehouse *et al*. [68, 177] et présentent également une haute résistance à la corrosion ainsi qu'une faible absorption dans l'UV-visible et l'infrarouge moyen. En effet, la substitution de l'oxyde de sodium par un oxyde de terre rare tel que  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans le réseau de verre de tellurite augmente sa stabilité contre la cristallisation ainsi que sa  $T_g$  en profitant de sa température de fusion élevée ( $2315^\circ\text{C}$ ) [178, 179]. Ainsi, l'absence d'alcalins (principalement le sodium) permet de limiter le nombre d'oxygènes non pontants dans le réseau ainsi que la basicité du verre fondu, diminuant ainsi la réactivité avec l'eau et donc la contamination aux OH dans le verre qui est une source d'absorption et d'échauffement non souhaité [18, 32, 33, 177]. Par conséquent, les faibles pertes dues à la réduction des impuretés OH associées avec une  $T_g$  plus élevée augmenteraient aussi le seuil d'endommagement de la fibre par rapport aux fibres TZN.

Après caractérisation et sélection des compositions, nous décrivons l'ensemble des procédés de synthèse et d'étirage des préformes multimatériaux, ainsi que les techniques de caractérisation qui ont été employées pour s'assurer post-filage de la conservation de la géométrie transversale et la qualité de l'interface TZL/métal. Enfin, des simulations numériques par éléments finis via le logiciel Comsol Multiphysics ont été également effectuées afin de compléter nos travaux en évaluant et cartographiant le champ électrique sur la section de la fibre en fonction de la distance électrode-électrode ainsi que les pertes optiques

supplémentaires générées par l'application d'un champ électrique en fonction de la distance cœur-électrode.

## **II. Synthèse et Techniques de caractérisation des verres et fibres tellurites**

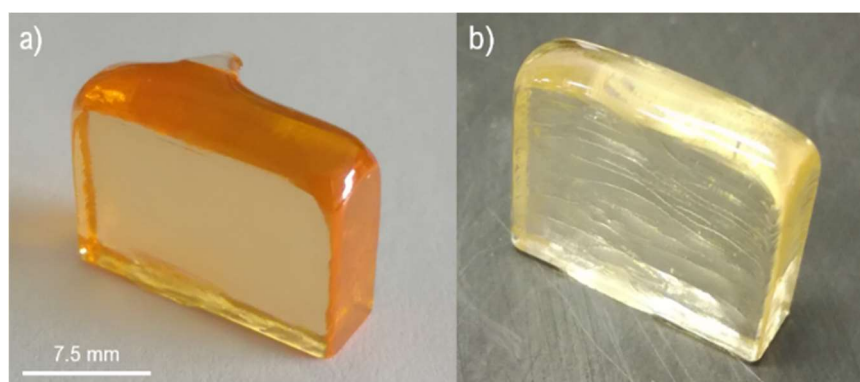
### **II.1. Préparation des verres et préformes tellurites**

#### *II.1.1. Synthèse des verres tellurites*

L'ensemble des verres de tellurite ont été préparés à partir de la méthode conventionnelle de fusion-trempe en atmosphère ambiante donc non-contrôlée. La première étape consiste à peser séparément les précurseurs sous forme de poudre à l'aide d'une balance de précision. La totalité des précurseurs est répertoriée à la Table. III.1 en précisant le degré de pureté et le fabricant qui peuvent varier suivant le laboratoire (COPL ou ICB). La pureté est indiquée par le fabricant et nous donne un aperçu des éventuelles pollutions par des métaux de transition. Chaque précurseur a été pesé avec une précision de  $\pm 0.003$  g. Après pesée, l'ensemble des précurseurs est mélangé dans un mortier en agate, puis placé dans un creuset pour la synthèse. Nous avons vu dans le chapitre 1, que toute étape de synthèse et équipement utilisé (mortier, spatule en acier inox) peut introduire des impuretés non désirées. Le choix du creuset à utiliser est donc également un paramètre important à prendre en considération. En effet, il a été démontré dans le cadre des verres de tellurite que la nature du creuset pouvait avoir une influence sur la couleur finale du verre et donc induire des différences de transmission mais aussi de propriétés thermiques [34, 178, 180, 181]. Un creuset en or permettra d'obtenir un verre de tellurite parfaitement transparent tandis que l'utilisation d'un creuset en platine conduira à un verre avec une teinte orangée plus ou moins prononcée en fonction de la composition et du profil de température choisi. Cette teinte orangée proviendrait de la dissolution en faible quantité du platine dans le bain fondu à haute température qui devient un catalyseur pour la réduction de l'oxyde de tellure. D'après les travaux de Churbanov *et al.* [180], excepté dans la région du band gap dans le visible vers  $0.48\mu\text{m}$ , aucune bande d'absorption dans l'infrarouge ne peut être attribué au platine dissout mais ce dernier peut conduire à une diffusion supplémentaire de la lumière dans cette gamme spectrale. Par conséquent, le choix d'un creuset en platine pour la synthèse de verre de tellurite n'a pas un impact considérable sur les propriétés finales du verre et présente néanmoins l'avantage d'avoir une meilleure tenue mécanique à haute température [111]. Au cours de cette étude, nous avons utilisé un creuset en platine (100% Pt) à l'ICB dans le cadre de l'exploration du système ternaire TZL et de la synthèse des préformes et fibres multimatériaux alors qu'un creuset 95% Pt – 5% Au a été utilisé au COPL pour la réalisation des verres pour le banc d'essai de mesure de l'effet Kerr électro-optique. La Fig. III.1 montre cette différence de couleur suivant la nature du creuset en platine.

**Table. III. 1.** Tableau récapitulatif l'ensemble des précurseurs utilisés à l'ICB et au COPL en fonction de leur pureté et de leur fabricant

Précurseur	ICB		COPL	
	Pureté	Fabricant	Pureté	Fabricant
TeO <sub>2</sub>	99%	Fox Chemicals	99.99%	Rongye Industry
ZnO	99.99%	Alfa Aesar	99.99%	Sigma Aldrich
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	Alfa Aesar	99.99%	Anachemia
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.5%	Alfa Aesar	99.5%	Sigma Aldrich

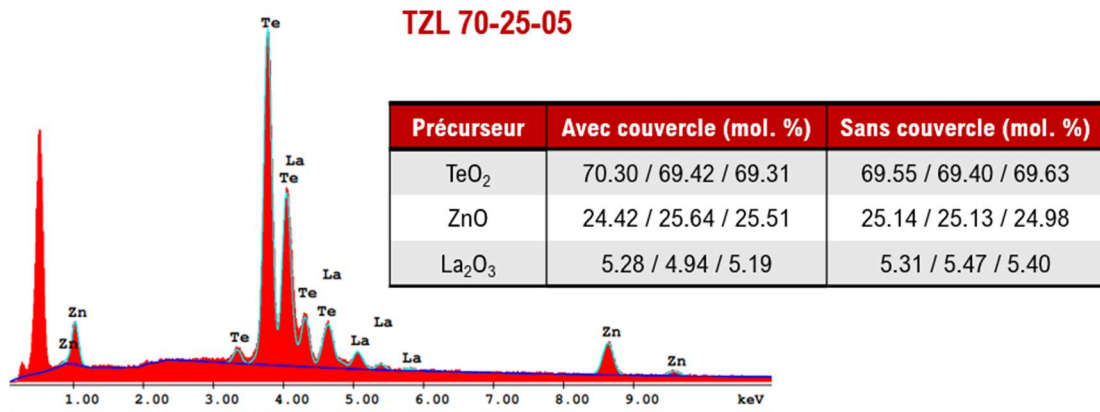


**Fig. III. 1.** Verres de tellurite de composition 70TeO<sub>2</sub> - 25ZnO - 05La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol. %) préparés respectivement à partir d'un creuset a) purement platine avec une teinte orangée (poli) et b) 95% Pt – 5% Au avec une teinte légèrement jaunâtre (non poli)

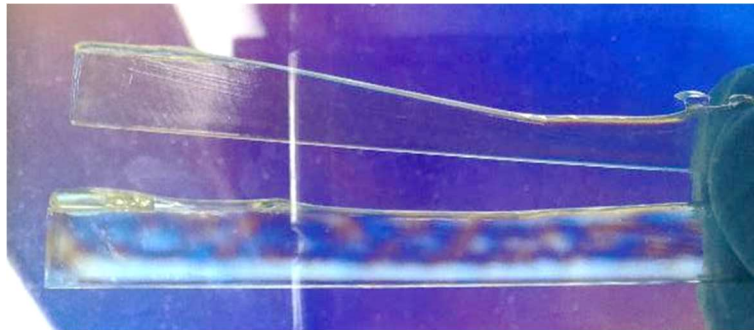
Une fois les précurseurs introduits dans le creuset, ce dernier est mis dans un four électrique (Nabertherm P330 à ICB et Paragon au COPL) et suit un profil de température qui peut légèrement varier selon la composition visée afin de faire réagir à haute température (850°C le plus souvent) la globalité des précurseurs et obtenir un bain fondu. Le creuset est recouvert d'un couvercle en platine pour limiter l'évaporation de certains composants qui pourraient conduire à une modification de la composition souhaitée. Pour des compositions riches en tellure, on peut visualiser une plus grande quantité de fumée pendant la synthèse. Néanmoins, après vérification de la composition, par analyse élémentaire par EDX (Energie Dispersive de rayons X) sur différents sites pour avoir une moyenne, nous n'avons observé aucune modification de la composition initiale entre une synthèse réalisée avec ou sans couvercle (Fig. III.2). Pendant la synthèse à 850°C, la température est maintenue pendant 1h ou 2h suivant la masse de verre visée et le creuset est agité régulièrement toutes les 15 minutes afin de s'assurer d'obtenir un bain fondu le plus homogène possible et éviter des éventuelles fluctuations de composition. Enfin, le bain fondu est trempé brutalement à température ambiante en le coulant dans un moule en laiton préalablement chauffé à environ T<sub>g</sub>-30°C dans un second four électrique (Nabertherm P300). Après la trempe, le bain liquide se solidifie pour obtenir le verre final. Cependant pour éviter que ce dernier se brise suite à l'apparition de fortes contraintes mécaniques au sein du matériau induite par la trempe brutale, celui-ci subit une dernière étape appelée « recuit » où le verre est maintenu à T<sub>g</sub>-10°C pendant 4h pour relaxer les contraintes résiduelles.



Une fois le verre obtenu, à l'aide d'un système polariseur-analyseur croisé, nous vérifions si l'étape de recuit s'est bien déroulée et qu'il ne reste plus aucune contrainte mécanique au sein du matériau (Fig. III.3). Il est important de préciser que l'ensemble des températures de synthèse, de préchauffe du moule et de recuit ont été plus ou moins ajustées à la synthèse de verres TZL à partir de l'étude qui avait été faite sur les verres TZN par I. Savellii *et al.* [34]. Par exemple un moule trop froid, lors de la trempe, va conduire à l'explosion du barreau de verre tandis qu'un moule trop chaud va entraîner la réduction du tellure sous forme métallique (apparition de filet noir dans le volume ou le verre devient entièrement noir).



**Fig. III. 2.** Analyse élémentaire par EDX de la composition TZL 70-25-05 (mol. %) pour montrer qu'il n'y a aucune perte avec ou sans couvercle en platine lors de la synthèse



**Fig. III. 3.** Photo prise devant le système polariseur-analyseur croisé. En haut, le verre est parfaitement recuit tandis qu'en bas, le recuit n'a pas été bien effectué et le verre présente encore des contraintes mécaniques

Pour les compositions TZN, une étape supplémentaire appelée « décarbonatation » est réalisée à 650°C pendant 30 minutes afin d'éliminer toute trace de CO<sub>2</sub> issue du précurseur initial Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Pendant cette étape, le couvercle en platine n'est pas utilisé pour justement aider l'évaporation du CO<sub>2</sub>. L'ensemble des étapes de la synthèse sont récapitulées et illustrées à la Fig. III.4. Pour l'exploration du système ternaire TZL et la comparaison avec les TZN, des plaquettes de dimensions 15 x 10 x 5 mm<sup>3</sup> de 10g « pesé » ont été préparées, puis polies tandis que pour le banc de mesure de l'effet Kerr, des lames de 100 x 10 x 2 mm<sup>3</sup> de 20g « pesé » ont été synthétisées (cf. Chapitre 4).

M. Evrard *et al.*, une doctorante de l'équipe a quant à elle étudié la purification et déshydratation des verres du système TZL en travaillant en atmosphère contrôlée, dans une boîte à gant (BAG) afin de limiter les possibles contaminations issues de l'eau atmosphérique et CO<sub>2</sub> et en utilisant des précurseurs de plus grande pureté (99.999% pour chaque précurseur) pour réduire l'introduction de métaux lourds [182]. La BAG et le four de recuit sont sous air sec avec ([H<sub>2</sub>O] < 2 ppm vol), tandis que le four de synthèse est placé sous O<sub>2</sub> ultra pur ([H<sub>2</sub>O] < 0.5 ppm). L'air de la BAG circule à travers un tamis moléculaire H<sub>2</sub>O pour garantir une atmosphère sèche, un capteur mesure la concentration en H<sub>2</sub>O dans la BAG.

**Méthode conventionnelle de fusion trempe :**

Atmosphère ambiante

Synthèse 80TeO<sub>2</sub> – 10ZnO – 10Na<sub>2</sub>O (mol. %) (T<sub>g</sub> = 285°C)

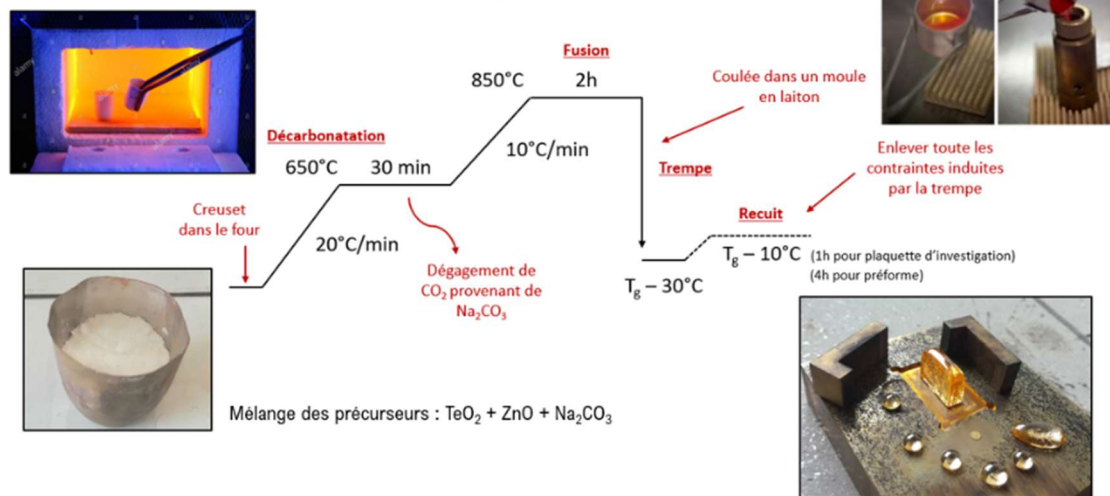


Fig. III. 4. Ensemble des étapes de synthèse du verre 80TeO<sub>2</sub> - 10ZnO - 10Na<sub>2</sub>O (mol. %). Pour des compositions TZL, le profil thermique est identique avec une rampe directe jusqu'à 850°C sans étape de décarbonation

*II.1.2. Les techniques de fabrication d'une préforme double indice*

Il existe plusieurs techniques pour élaborer une préforme double indice à partir d'un procédé fusion-trempe [39] :

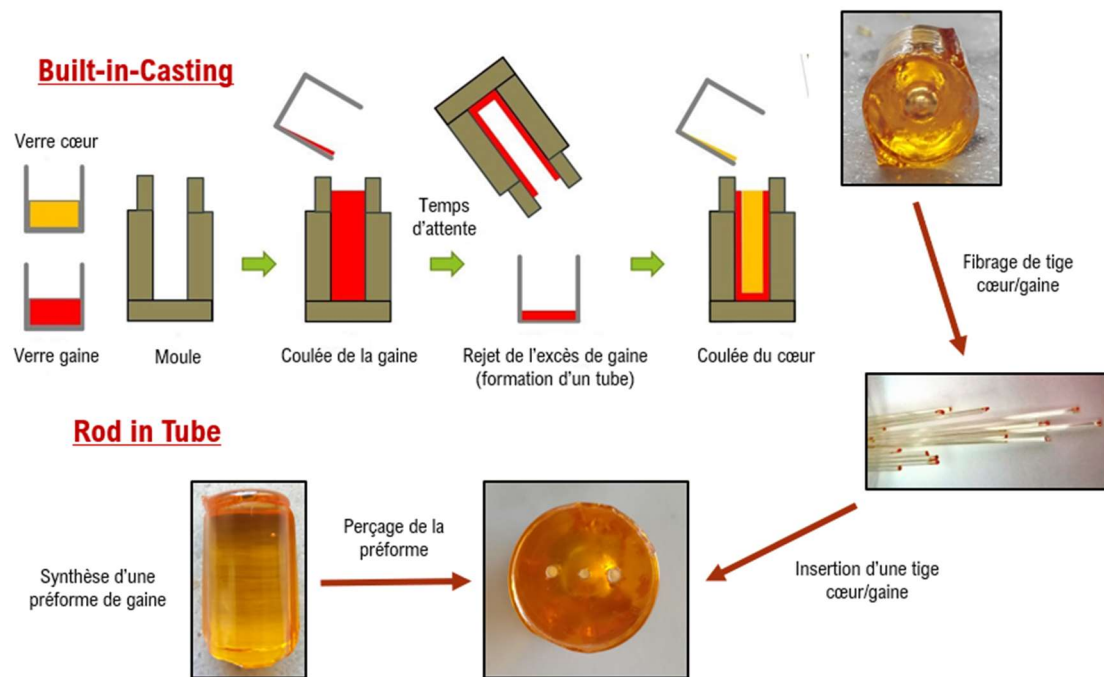
- **Le Rotational Casting** : Le verre de gaine est coulé dans un moule que l'on place ensuite sur un tour. Le moule tournant à plusieurs centaines ou milliers de tours par minute entraîne la solidification du verre près des parois par la force centrifuge, formant ainsi un tube de verre de gaine. La composition de cœur est ensuite coulée dans ce tube pour former finalement une préforme avec une structure cœur-gaine [183].
- **Le Clad-over-Clad** : Pour commencer, une préforme de composition de cœur est préparée de manière classique. Cette préforme est ensuite mise au centre d'un moule dont le diamètre est plus important que celui de la préforme de telle sorte qu'on puisse verser la gaine encore liquide à haute

température autour de la préforme de cœur pour constituer la préforme double indice. Cette technique est très peu utilisée car au moment de la coulée, le verre de gaine très chaud peut choquer le barreau de cœur et le briser. Il est possible de réduire ce gap de température en préchauffant le cœur mais un autre inconvénient peut survenir avec la cristallisation de ce dernier [92].

- **Le Core-Suction** : Comme l'indique son nom, cette technique repose sur l'aspiration du verre de cœur dans un tube de verre préalablement préparé et débouchant aux deux extrémités. Ainsi, en trempant une des extrémités du tube dans un bain liquide de verre de cœur et en ayant l'autre extrémité reliée à une pompe sous vide, la succion du verre de cœur le long du tube est permise. Cette technique est également peu répandue du fait qu'elle impose un choix de gaine très contraignant avec une  $T_g$  nettement supérieure à celle du cœur, une grande stabilité thermique et résistance aux chocs thermiques restreignant le choix uniquement aux verres silicates. Or, les fibres doubles indices à partir de verre de silice sont réalisés majoritairement par le procédé de MCVD décrit dans le Chapitre 1 afin d'atteindre une meilleure pureté et par conséquent des pertes minimales [184].

Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients mais pour des problématiques financières, d'accessibilité et de facilité de mise en place à l'échelle du laboratoire, nous avons opté pour une autre technique où deux méthodes sont associées : **le Built-in-Casting (BiC) et le Rod-in-Tube (RiT)** qui permettent d'atteindre des petites tailles de cœur rendant accessible la préparation de fibres monomodes et des pertes optiques réduites avec un nombre limité de bulles dans le cœur et moins de défauts à l'interface cœur-gaine. Ce choix est également renforcé par l'expertise développée dans le perçage des préformes tellurites et chalcogénures par le groupe à l'ICB.

L'ensemble des étapes de BiC et RiT pour préparer une préforme double indice sont illustrées et présentées sur la Fig. III.5.



**Fig. III. 5.** Ensemble des étapes de la préparation d'une préforme double indice par les techniques Built-in-Casting et Rod-in-Tube (1 trou normalement contrairement à la photo)

La première étape qui est le BiC consiste à réaliser une première préforme cœur-gaine « large cœur ». Pour obtenir cette préforme, deux creusets contenant respectivement un verre de cœur et de gaine sont portés à température de synthèse. Le verre de gaine est coulé dans le moule en laiton. Le verre va commencer à se figer au niveau de la paroi du moule, puis la solidification va se propager de manière radiale dans le temps. Avant solidification complète, si on évacue l'excès de gaine qui ne s'est pas encore figé, il est possible de former un tube de gaine dans lequel on vient couler le verre de cœur et ainsi obtenir une préforme avec une structure cœur-gaine [185]. Il existe différentes techniques pour vider l'excès de gaine : soit directement retourner le moule, soit à partir d'un moule qui possède une trappe. Une étape importante du BiC est le temps d'attente avant d'évacuer l'excès de gaine. En effet, il est nécessaire de mener une étude afin d'optimiser et de trouver le temps d'attente idéal pour obtenir un compromis entre un ratio cœur-gaine le plus petit possible et une longueur « utile » du tube suffisamment grande pour pouvoir fabriquer une grande longueur de fibre avec une structure cœur-gaine. Pour cela, après établissement d'un protocole strict pour garantir au maximum la répétabilité de l'expérience (mêmes utilisateurs, lancement du chronomètre...), plusieurs temps d'attente ont été testés. On peut voir sur la Fig. III.6 le ratio cœur-gaine obtenu pour différents temps d'attente. Selon nous, 43s est le temps d'attente optimal car il permet d'avoir un ratio cœur-gaine d'environ 50% tout en garantissant la conservation d'une longueur utile suffisante. A partir de 45s, la réduction du ratio est trop faible par rapport à la perte de longueur utile. Une fois, le temps d'attente optimisée, une préforme cœur-gaine « large cœur » est obtenue, puis fibrée pour fabriquer des fines tiges/baguettes d'environ 0.9/1 mm de diamètre.

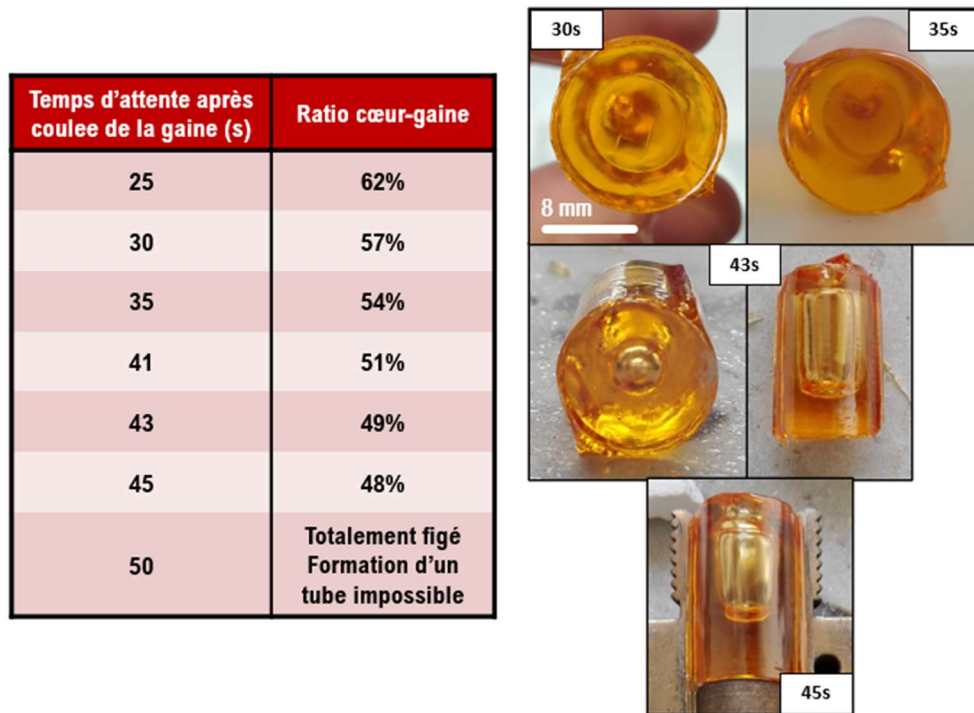


Fig. III. 6. Optimisation du temps d'attente après la coulée de la gaine pendant l'étape de Built-in-Casting

Après l'étape du BiC, il y a l'étape du RiT que nous avons présenté au Chapitre 2. Cette étape consiste à fabriquer une seconde préforme uniquement de gaine de 16 mm de diamètre. Il est possible d'anticiper et de viser une certaine hauteur  $h$  de préforme à l'aide de la section du moule de rayon  $r$  et du volume de verre  $V_{\text{verre}}$  calculé à partir de sa masse  $m$  et de sa masse volumique  $\rho_{\text{verre}}$  (Eq. III.1). Ainsi, pour 10 g de verre tellurite, avec une masse volumique autour de  $5.35 \text{ g/cm}^3$ , il est possible d'avoir une préforme avec une hauteur d'environ 1 cm pour les dimensions de notre moule (16 mm de diamètre).

$$h = \frac{V_{\text{verre}}}{S_{\text{moule}}} = \frac{m/\rho_{\text{verre}}}{\pi r^2} = \frac{10/5.35}{\pi \times 0.8^2} = 0.93 \text{ cm} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Cette préforme monindice de gaine est ensuite percée en son centre à l'aide d'une fraiseuse de précision BF30 Vario de chez Optimum et d'un foret de 1.1 mm de diamètre pour pouvoir insérer facilement la baguette cœur-gaine de 1 mm de diamètre réalisée précédemment.

Une fois la préforme double indice préparée, celle-ci est placée dans la tour de fibrage et étirée thermiquement pour obtenir une fibre double indice « petit cœur » avec le diamètre souhaité. La tour de fibrage et le procédé de fibrage ont été présentés et décrits au Chapitre 2. La Fig. III.7a & b montre des photos prises au microscope respectivement d'une clive de fibre double indice « gros cœur » obtenue après étirage d'une préforme réalisée uniquement par BiC et une clive de fibre double indice « petit cœur » obtenue après étirage de la préforme réalisée par BiC + RiT. En procédant de cette manière (BiC + RiT), il est donc possible d'atteindre des diamètres de cœur de petite taille mais également moins de défauts à

l'interface cœur-gaine car ces derniers sont introduits majoritairement pendant l'étape de RiT et donc à l'interface de la gaine externe et de la gaine interne moins pénalisant pour la propagation dans le cœur. Il est important de mentionner que les compositions de gaine externe et interne peuvent être différentes pour modifier volontairement le profil d'indice de la fibre optique (notamment profil en W présenté dans le Chapitre 1).

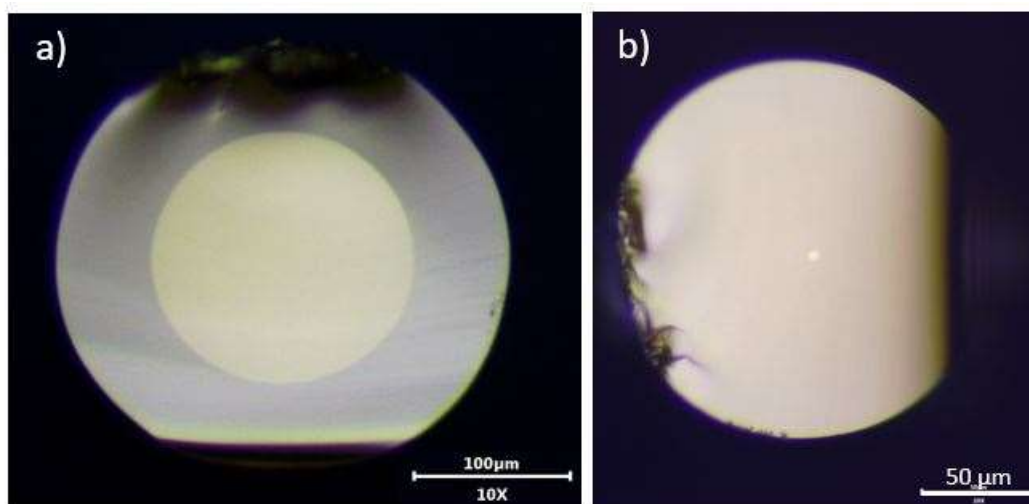


Fig. III. 7. Photos prises au microscope respectivement d'une clive de fibre a) réalisée à partir uniquement de l'étape de BiC et b) réalisée à partir de l'association BiC + RiT

## II.2. Techniques de caractérisation

Dans cette section, nous présentons et détaillons l'ensemble des techniques qui ont été employées pour caractériser les verres synthétisés.

### *II.2.1. Mesure de DSC*

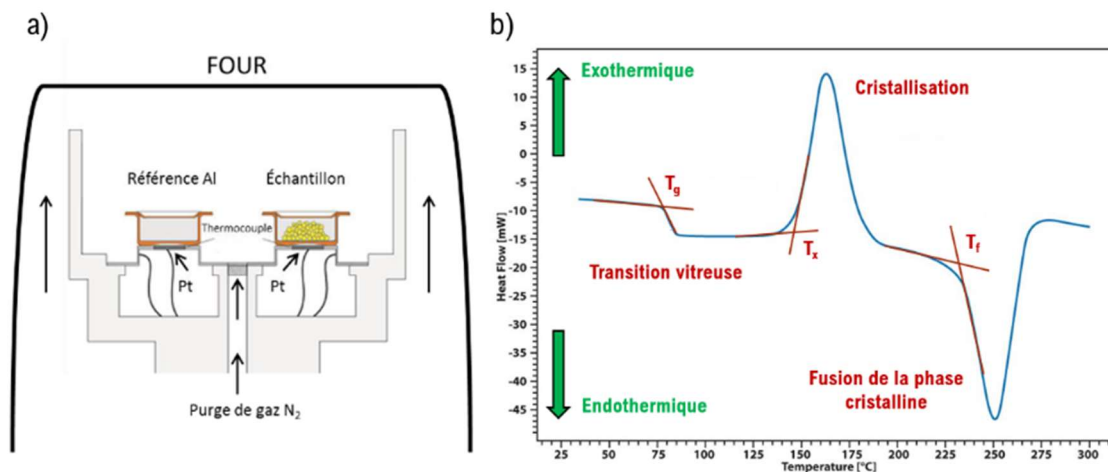
Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 1, d'un point de vue thermique, un verre est défini par deux températures caractéristiques : sa température de transition vitreuse  $T_g$  et sa température de première cristallisation  $T_x$ . Ces deux températures peuvent être mesurées à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential Scanning Calorimetry en anglais, DSC). Cette technique consiste à analyser la capacité thermique d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à absorber ou libérer la chaleur afin de déterminer ses transitions thermiques caractéristiques telles que sa transition vitreuse, sa cristallisation et sa fusion.

Pendant ces travaux de doctorat, deux types de DSC ont été utilisés : une DSC à compensation de puissance à l'ICB où on mesure la différence de puissance à fournir à chacun des fours pour maintenir à la même température l'échantillon et une référence et une DSC à flux de chaleur ou ATD (Analyse thermique différentielle) où on suit l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et la référence au sein

d'un même four. Ces deux derniers sont scellés dans des capsules d'aluminium (ou platine à haute température) et placés sur un porte-échantillon à l'intérieur d'un four (Fig. III.8a). Pour l'échantillon, on pèse généralement une vingtaine de milligrammes du matériau d'étude tandis que la référence est une capsule vide. Ainsi, une courbe de DSC représentée idéalement ici à la Fig. III.8b permet de visualiser tout évènement thermique qui intervient au niveau de l'échantillon. Une libération de chaleur est un phénomène exothermique tandis qu'une absorption de chaleur est un phénomène endothermique.

Le premier évènement endothermique de la Fig. III.8b est un changement de la chaleur spécifique du matériau représentant le phénomène de transition vitreuse. La  $T_g$  est mesurée comme le point d'inflexion de la déviation endothermique de la ligne de base. Le second évènement est un pic exothermique traduisant la cristallisation du matériau tandis que le troisième évènement est un pic endothermique correspondant à la fusion de cette phase cristalline. La  $T_x$  et la  $T_f$  sont également déterminées comme le point d'inflexion entre la ligne de base et le changement de pente.

L'ensemble des mesures par DSC ont été effectuées à une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux d'azote à l'aide d'un appareil TA Instruments modèle 2920 à l'ICB et d'un appareil Netzsch modèle DSC 404 F3 Pegasus au COPL. Ce dernier appareil possède deux fours : un premier en argent dédié aux analyses basses températures pour les polymères ou les verres à très faibles  $T_g$  et un second en carbure de silicium pour les analyses hautes températures permettant ainsi de faire des mesures calorimétriques dans une large gamme de température comprise entre  $-120^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ .



**Fig. III. 8.** a) Schéma détaillant le principe de fonctionnement d'une DSC, ici à flux de chaleur ou ATD [186]. b) Courbe idéale de DSC représentant les évènements thermiques possibles que l'on peut apercevoir chez un matériau

### II.2.2. Dilatométrie

Dans le chapitre 2, nous avons précisé que dans la perspective d'une fibre multimatériaux, il fallait respecter certaines contraintes dans le choix des matériaux afin de s'assurer de leur compatibilité physico-chimique

à la température de fibrage et de garantir post-fibrage la conservation de la géométrie initiale et une bonne qualité d'interface entre les matériaux. Une de ces contraintes était de choisir idéalement des matériaux avec un coefficient d'expansion thermique (CET) proche dans la plage de température de fibrage pour éviter de possibles désaccords thermomécaniques pouvant conduire à l'apparition de fissures à l'interface des deux matériaux et fragiliser la préforme et la fibre. Pour mesurer le CET d'un matériau, on réalise une analyse thermomécanique par dilatométrie qui consiste à mesurer l'expansion thermique du matériau en fonction de la température. Pour cela, on prépare préalablement un échantillon cylindrique de 10 mm de diamètre et de 5-6 mm d'épaisseur avec les deux faces parfaitement planes et parallèles entre elles. L'échantillon est placé dans le four d'un dilatomètre modèle Netzsch 402 PC (ICB) et maintenu à l'aide d'une tige en alumine. En procédant de cette manière, lors de la montée en température à une vitesse constante de 10 °C/min, on vient mesurer le déplacement de la tige à l'aide d'un transducteur qui nous permet de déduire comment l'échantillon et notamment son volume se comporte en fonction de la température (contraction ou dilatation). La Fig. III.9 montre une courbe classique de dilatométrie d'un verre de tellurite. On aperçoit trois régimes différents : un premier non-linéaire traduisant la stabilisation du système, un deuxième linéaire exploitable pour mesurer le CET et enfin un dernier régime symbolisant le changement d'état de l'échantillon qui correspond ici à la transition vitreuse. Il est par ailleurs possible de mesurer également la  $T_g$  avec cette technique en prenant le point d'inflexion entre le régime linéaire et le changement de pente. Il est toutefois important de noter qu'une légère différence peut être mesurée entre une  $T_g$  mesurée à partir d'une DSC ou par analyse thermomécanique. On peut observer également à plus haute température un fléchissement de la courbe symbolisant le ramollissement du verre et l'enfoncement de la tige dans ce dernier. La température à laquelle la dérivée du CET en fonction de la température est nulle, c'est-à-dire le maximum atteint avant le fléchissement de la courbe, est définie comme la température de ramollissement dilatométrique  $T_d$  et correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{9.5}$  Poises.

Si on revient sur le second régime qui est linéaire, il est possible dans cette plage de température de définir et déterminer le CET en  $K^{-1}$  comme étant la pente de la déformation relative de l'échantillon  $\varepsilon$  ( $\Delta L/L_0$  avec  $\Delta L$  la variation de longueur et  $L_0$  la longueur initiale) en fonction de la variation de température  $\Delta T$  (Eq. III.2).

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \varepsilon = CET \times \Delta T \quad (Eq. III.2)$$

Le CET linéaire de l'ensemble des compositions tellurites étudiées au cours de cette thèse a été mesuré dans la gamme de température 150-300°C.



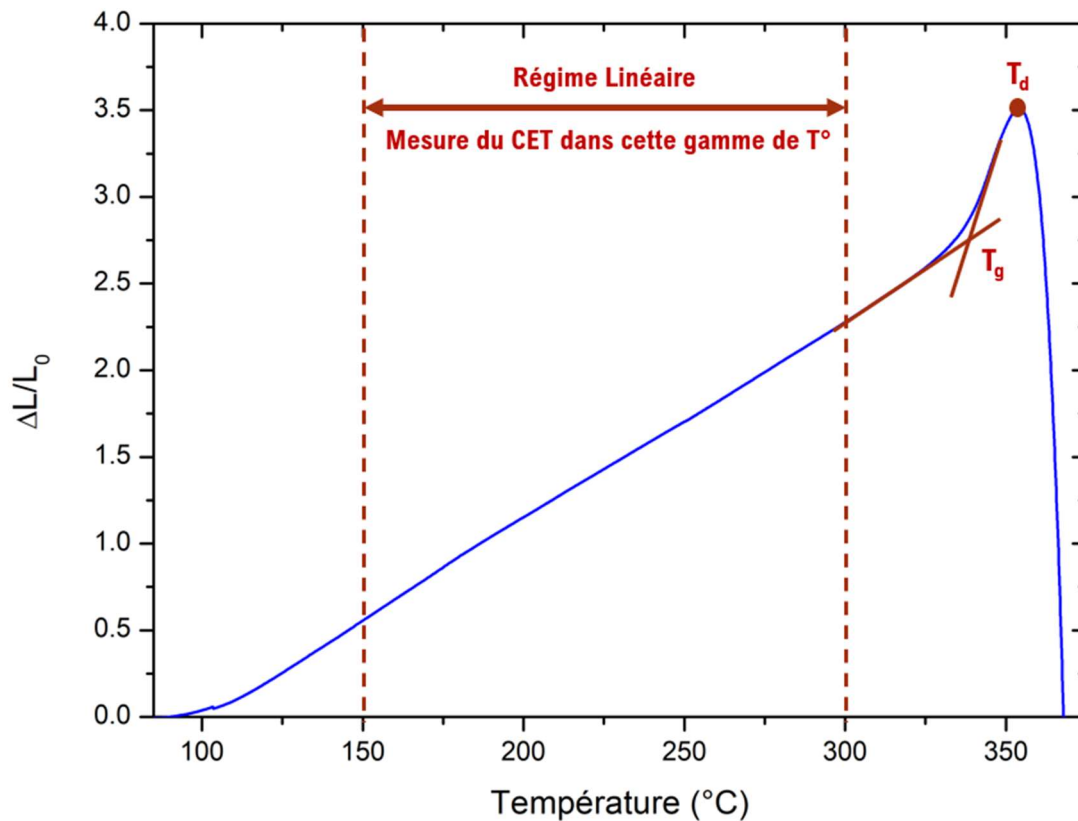


Fig. III. 9. Courbe classique de dilatométrie d'un verre tellurite

### II.2.3. Viscosité

Dans la perspective de concevoir des fibres et par conséquent d'étirer des matériaux (verres ou polymères), il est important d'avoir une idée de leurs propriétés rhéologiques et de savoir vers quelle gamme de température, on atteint une viscosité convenable pour le procédé de fibrage. Comme il a été mentionné dans le chapitre 1, la viscosité représente la résistance à l'écoulement d'un fluide soumis à une contrainte extérieure. La courbe classique montrant l'évolution non linéaire de la viscosité en fonction de la température avec les points de viscosité importants a été présentée au Chapitre 1, Fig. I.11. Par conséquent, la viscosité est souvent décrite à l'aide de l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (Eq. III.3) avec  $\eta$  la viscosité en Poises et  $A$ ,  $B$  et  $T_0$  des paramètres empiriques dépendant du matériau [18]. Cependant, pour obtenir une telle courbe, il est nécessaire de réaliser plusieurs mesures de viscosité avec des techniques différentes afin de connaître la viscosité du matériau dans l'ensemble des gammes de température.

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{Eq. III.3})$$

Dans ce travail, nous avons pu mesurer la dépendance en température de la viscosité dans la gamme de  $10^7$ - $10^{11}$  Poises à l'aide d'un viscosimètre haute température à plateaux parallèles Bansbach Easylift Theta

US (COPL). Dans cette gamme de viscosité, l'évolution de la viscosité est linéaire. Comme les valeurs de viscosité pour le travail et l'étirage des matériaux vitreux se situe dans la gamme  $10^{4.5-5.5}$  Poises, la plage de température de fibrage a été déterminée par extrapolation linéaire de la courbe expérimentale obtenue en émettant l'hypothèse que la viscosité évolue de manière linéaire jusqu'à cette gamme de viscosité.

Pour la mesure de viscosité, des échantillons cylindriques de 10 mm de diamètre et de 5-6 mm d'épaisseur avec deux faces parfaitement planes et parallèles (les mêmes que pour la dilatométrie) de chaque composition de verre ont été préparés. Les échantillons sont ensuite placés entre deux disques de silice afin d'obtenir une compression uniforme sur l'ensemble de l'échantillon et introduits dans un four bien isolé sous flux d'azote et avec une charge de compression de 300 g (Fig. III.10). A partir de là, ils subissent une montée en température avec une vitesse de  $10\text{ °C/min}$  jusqu'à  $T_g - 10\text{ °C}$  puis une étape de thermalisation pendant 20 minutes et enfin une seconde rampe de  $2\text{ °C/min}$  jusqu'à l'obtention d'une viscosité de  $10^7$  Poises. La vitesse de changement d'épaisseur de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps à l'aide d'un transformateur différentiel linéaire variable (LVDT), puis le logarithme de la viscosité en fonction de la température est déterminé par le logiciel Dilasoft®. L'erreur estimée est d'environ  $\pm 3\text{ °C}$  sur les valeurs de température et de  $\sim 10^{\pm 0.2}$  Poises sur les valeurs de viscosité.

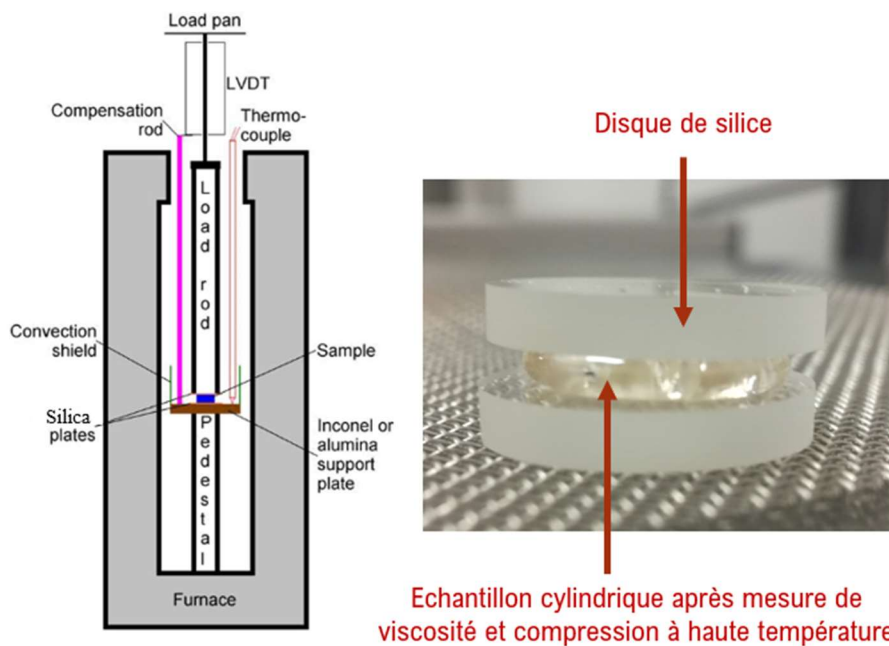


Fig. III. 10. Schéma d'un viscosimètre à plateaux parallèles et photo d'un échantillon après mesure de viscosité [186]

#### II.2.4. Mesure de masse volumique

Les mesures de densité des différents verres ont été effectuées à l'aide de la méthode de la poussée d'Archimède en pesant le matériau dans l'air puis dans l'éthanol absolu avec une densité ajustée en fonction

de la température (au dixième près). Ainsi, via cette technique, la masse volumique d'un verre  $\rho$  en  $g/cm^3$  peut être calculée à l'aide de l'Équation III.4.

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_L - \rho_0) + \rho_0 \quad (Eq. III.4)$$

Avec  $A$  et  $B$  respectivement la masse de l'échantillon dans l'air et dans l'éthanol absolu en gramme puis  $\rho_0$  et  $\rho_L$  respectivement la masse volumique de l'air et de l'éthanol absolu en  $g/cm^3$ .

Comme la masse volumique de l'eau est de l'ordre de 1, la masse volumique et la densité ont la même valeur. Par abus de langage, la densité peut être également exprimée en  $g/cm^3$ . L'erreur de mesure a été estimée ici à environ  $\pm 0.002 g/cm^3$ .

### *II.2.5. Propriétés structurales : DRX et Spectroscopie Raman*

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation permettant de nous donner des informations sur la structure cristalline d'un matériau telles que la nature et la proportion des phases présentes lorsque celles-ci possèdent une structure périodique. Or comme le verre ne présente aucun ordre à longue distance, cette technique a été employée ici uniquement pour les compositions de verre totalement ou partiellement cristallisées afin de déterminer quelles phases apparaissaient. Pour cela, nous avons employé la technique des poudres, c'est-à-dire que l'ensemble des échantillons caractérisés ont été préalablement broyés afin d'obtenir une poudre de granulométrie la plus fine et homogène possible. Ensuite, les rayons X sont dirigés sur les poudres et l'intensité des rayons réfléchis est mesurée en fonction de l'angle d'incidence. C'est l'interférence entre l'ensemble des rayons réfléchis qui conduit pour certaines positions angulaires à la production de signaux intenses qui sont finalement collectés par un détecteur et représentés sous forme d'un diffractogramme avec des pics fins et intenses se situant à des angles de diffraction spécifiques et caractéristiques du matériau. Dans une structure amorphe telle qu'un verre, le diffractogramme présente un halo de diffusion aux petits angles et non des pics. Au cours de ce travail de doctorat, les compositions de verre totalement ou partiellement cristallisées ont été étudiées par DRX en utilisant un X-Ray Bruker D2 Phaser XE-T (radiation  $CuK\alpha = 1.54184 \text{ \AA}$ ) (ICB). Les données de diffraction ont été collectées sur la plage  $2\theta$  [20-80°] avec un pas de  $0.02017^\circ$ . Les phases cristallines ont ensuite été identifiées à l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus associé à la base de données du Centre International des données de diffraction (ICDD).

Pour une meilleure compréhension de la structure et des différentes entités constituant les matériaux vitreux, il est plus intéressant et adapté d'utiliser des techniques de caractérisation telles que les spectroscopies infrarouges et Raman. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, la spectroscopie Raman permet de sonder les modes de vibrations des différentes entités et de remonter à leur nature et comment

celles-ci se connectent entre elles. Au cours de ce doctorat, les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un microscope Raman InVia Renishaw avec une source laser He-Ne de 633 nm (COPL) et réalisés sur un intervalle de 200 – 1300 cm<sup>-1</sup>.

### *II.2.6. Propriétés optiques : Transmission, Mesure d'indice & Pertes optiques*

La fenêtre de transmission d'un matériau massif est obtenue par la combinaison respectivement de spectroscopie d'absorption UV-visible pour définir le band gap à basse longueur d'onde et la spectroscopie infrarouge en transmission pour identifier la coupure multiphonon à haute longueur d'onde. Ces techniques permettent également d'identifier et localiser les possibles absorptions extrinsèques causées par l'introduction voulue ou non d'impuretés au sein du matériau. Pour cela, l'ensemble des échantillons sont polis à l'aide de papiers abrasifs en carbure de silicium afin d'obtenir deux faces planes et parallèles pour éviter une déviation du faisceau de mesure. Le polissage des échantillons est finalement peaufiné à l'aide d'une suspension de cérium de 1 µm. Ainsi, la transmission  $T$  peut être exprimée à l'aide de l'équation Eq. III.5 avec  $I$  et  $I_0$  respectivement les intensités du faisceau transmises et incidentes.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{Eq. III. 5})$$

Les spectres de transmission dans l'UV-visible et le proche infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900 tandis que les spectres de transmission dans l'infrarouge moyen ont été collectés à partir d'un spectromètre à transformée de Fourier infrarouge (FTIR) Perkin Elmer modèle Spectrum One (ICB). A partir de ces mesure et spectres obtenus, il est possible également de remonter au coefficient d'absorption  $\alpha$  présenté au Chapitre 1 et calculé à l'aide de l'Eq. I.19. Pour cela, plusieurs mesures de transmission doivent être effectuer sur le même échantillon avec des épaisseurs différentes.

L'évaluation de l'indice de réfraction des verres étudiés a été réalisée à partir de la mesure de l'angle de réfraction limite avec la technique du couplage par prisme fort indice. Ainsi, les indices de réfraction linéaires ont été mesurés sur des verres massifs polis à plusieurs longueurs d'onde (543.5, 632.8, 1064 et 1550 nm) à l'aide d'un dispositif fait maison à l'ICB et utilisant un prisme TiO<sub>2</sub> de dispersion connue. L'erreur de mesure a été estimée à environ 10<sup>-3</sup> près. La dépendance de l'indice de réfraction en longueur d'onde a ensuite été déterminée à partir de l'équation de Sellmeier présenté au Chapitre 1 (Eq. I.10). On a utilisé ici la formule 1 pôle où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont les coefficients de Sellmeier obtenus par la méthode des moindres carrés (Eq. III.6).

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} \quad (\text{Eq. III. 6})$$

Les pertes de transmission en dB/m des fibres fabriquées ont été mesurées avec la technique de cutback. Cette méthode illustrée à la Fig. III.11 consiste à injecter dans la fibre le signal d'une source lumineuse et de venir mesurer en sortie la puissance du signal après sa propagation le long de la fibre. Cette étape est itérée plusieurs fois pour différentes longueurs de fibres en coupant la fibre afin de déterminer l'atténuation générale engendrée par la fibre calculée avec l'équation Eq. III.7. La mesure a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier infrarouge (FTIR) Nicolet 6700 dans la gamme 1-4.5  $\mu\text{m}$ . Pour la mesure, une lampe halogène émettant de 0.1 à 4.5  $\mu\text{m}$  a été utilisée comme source optique. L'entrée et la sortie des fibres ont été clivées manuellement. La puissance de sortie de la fibre a été détectée à partir d'un photodétecteur InSb.

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_0 - L_1} \log\left(\frac{P_1(\lambda)}{P_0(\lambda)}\right) \quad (\text{Eq. III.7})$$

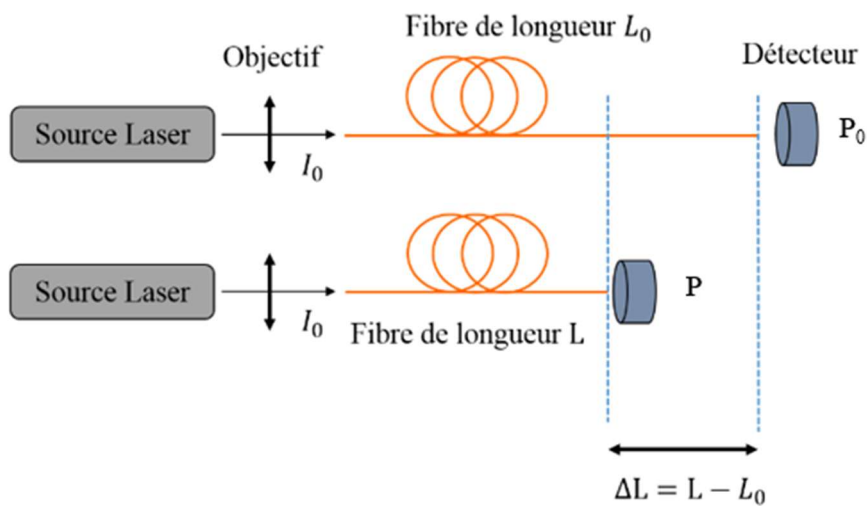


Fig. III. 11. Schéma pour illustrer le principe de cutback pour mesurer les pertes optiques d'une fibre [39, 47]

### II.2.7. Conductivité électrique ionique

Pour évaluer les mécanismes de conduction et les propriétés électriques des matériaux, on utilise généralement la technique de spectroscopie d'impédance complexe. Le principe de cette méthode est de déterminer les différents phénomènes électriques qui peuvent entraver la circulation d'un courant alternatif (AC) traversant un milieu. Ainsi, similairement à une résistance, l'impédance notée  $Z$  représente le ratio entre le potentiel  $V_A$  et le courant alternatif  $I_{AC}$  (Eq. III.8) qui induit un déphasage du courant avec le potentiel où  $\omega$  représente la fréquence radiale,  $\varphi$  l'angle de déphasage et  $Z_A$  la magnitude de l'impédance [35].

$$Z = \frac{V}{I_{AC}} = \frac{V_A \cdot \sin(\omega t)}{I_A \cdot \sin(\omega t + \varphi)} = Z_A \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (Eq. III.8)$$

Ainsi, par un balayage en fréquence du courant appliqué, il est possible de déduire les propriétés électriques du matériau telles que sa résistance électrique définie comme la partie réelle de l'impédance ( $Z_{RE}$ ) et enfin sa capacitance et son inductance définis comme la partie imaginaire ( $-Z_{IM}$ ). Dans les matériaux conducteurs ioniques tels que les verres, on néglige les phénomènes d'inductance car ces derniers sont relativement faibles et généralement indétectables. Par conséquent, pour identifier les mécanismes de conduction, on utilise le diagramme de Nyquist dont la spécificité est de présenter la partie imaginaire en fonction de la partie réelle. Dans une configuration où la résistance et la capacitance sont en parallèle, le diagramme de Nyquist illustré à la Fig. III.12 représente un dôme. Ainsi, pour chaque mesure, un fitting est réalisé afin de déduire les valeurs de la résistance R et la capacitance C de l'échantillon : R équivaut à la largeur de ce dôme car à haute fréquence, l'influence de la capacitance est quasi nulle et C est déterminé à l'aide du sommet du dôme où  $\omega = 1/RC$ .

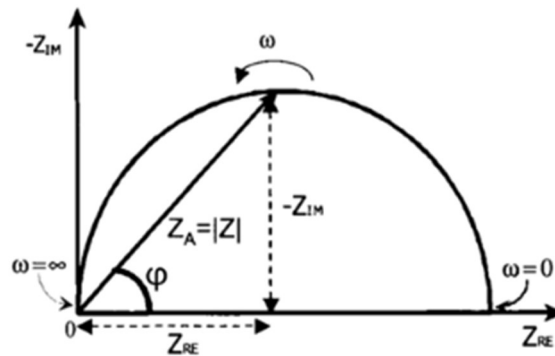


Fig. III. 12. Diagramme de Nyquist pour une configuration où la résistance et la capacitance sont en parallèle

De plus, à l'aide de cette technique, il est possible également de réaliser une étude en température afin d'évaluer l'énergie d'activation des porteurs de charge au sein du matériau tels que des ions mobiles alcalins ou alcalino-terreux ou des impuretés. L'énergie d'activation symbolise l'énergie qu'il faut fournir pour amorcer les mécanismes de diffusion des porteurs de charge au sein d'un milieu. Chaque matériau a une énergie d'activation qui lui est propre dépendant des mécanismes de migration des porteurs de charge et de la variation d'enthalpie associée. L'étude se fait pour des températures inférieures et proches de la  $T_g$  car l'énergie d'activation est le plus sensible lors d'une modification de la structure. Cette énergie d'activation notée  $E_A$  est déterminée à l'aide d'une loi Arrhénius appliquée à la conductivité électrique ionique  $\sigma$  (Eq. III.9) qui est préalablement calculée à l'aide de la valeur de la résistance obtenue par fitting et des dimensions de l'échantillon [187]. Ainsi, en traçant  $-\ln(\sigma)$  en fonction de  $1/k_B T$  avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$ ) et T la température, on obtient une droite dont la valeur de la pente correspond à l'énergie d'activation du matériau.

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

Pour évaluer la conductivité électrique ionique des verres TZLN, nous avons préparé préalablement des disques de chaque composition de 16 mm de diamètre avec une épaisseur d'environ 0.9-1 mm. Sur chacune des deux faces, un dépôt Pt-Pd a été effectué par sputtering à l'aide d'un sputter coater Modèle Cressington. Enfin, la mesure a été réalisée à partir d'un spectromètre d'impédance Solartron 1260A opérant sur une gamme de fréquence entre 10  $\mu$ Hz et 32 MHz avec une précision de 0.1 % [35, 134]. Chaque disque est ensuite déposé sur un porte-échantillon Probostat TM de chez Norecs et inséré entre deux électrodes de platine afin d'éviter d'éventuelles réactions d'oxydo-réduction qui perturberaient la mesure (Fig. III.13). Le support est enfin mis dans un four résistif Mellen afin de pouvoir faire une étude en température et déterminer ainsi l'énergie d'activation de chacune des compositions. L'ensemble du processus est contrôlé via ordinateur à partir d'un programme réalisé sur le logiciel Labview.

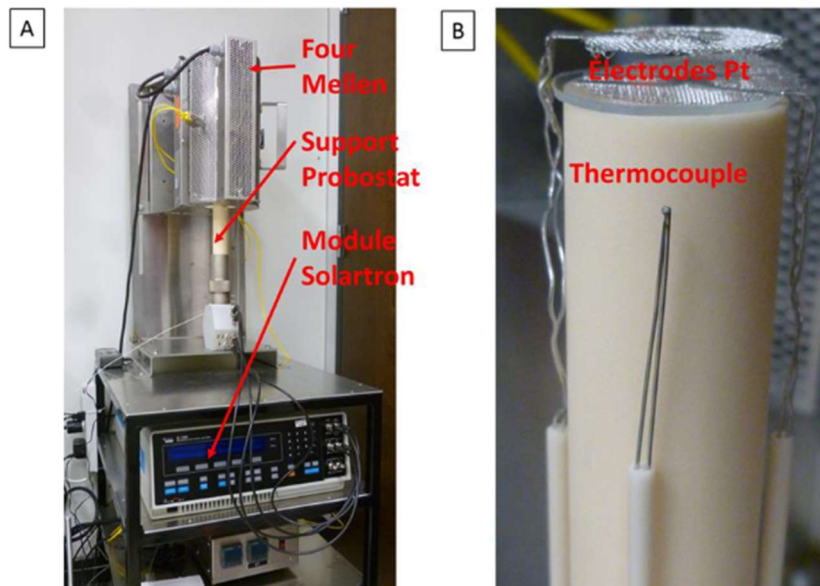


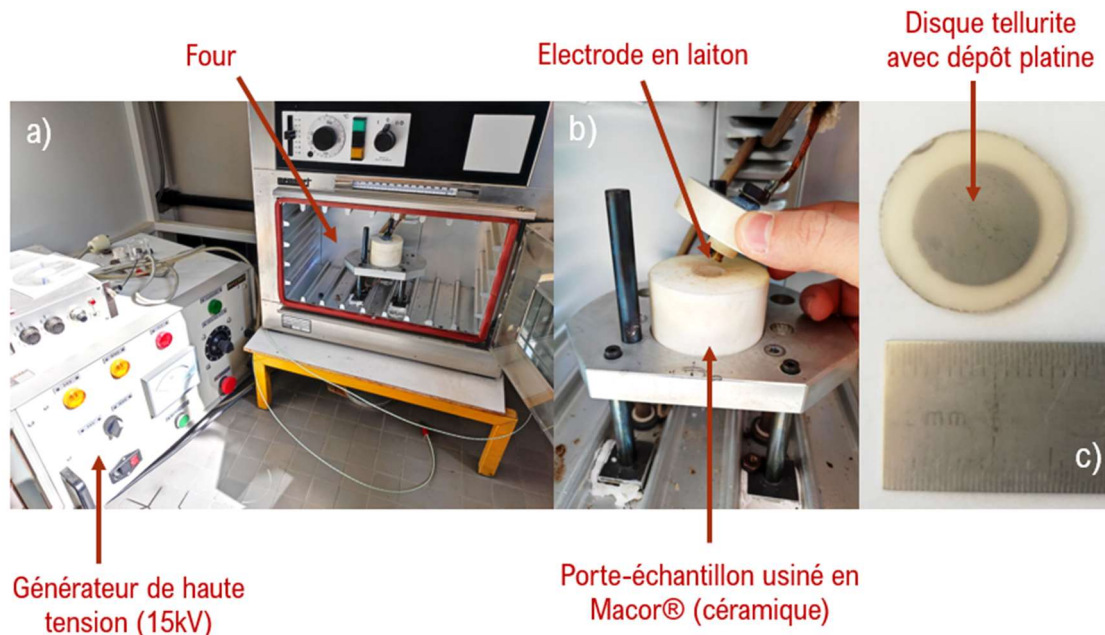
Fig. III. 13. Ensemble du setup utilisé pour la caractérisation des propriétés électriques et de conduction des échantillons TZLN par spectroscopie d'impédance complexe [35]

### II.2.8. Électrique : Mesure de tension de claquage

Pour les futures mesures électro-optiques, nous avons besoin d'avoir un ordre de grandeur de la tension de claquage des verres TZL afin de ne pas franchir ce seuil qui endommagerait le matériau. La tension de claquage est une grandeur visible dans les milieux diélectriques et représente une tension critique qui une fois atteinte va permettre l'établissement et la circulation d'un courant électrique au travers de ce milieu isolant. Le phénomène se manifeste généralement avec l'apparition d'arcs électriques. Généralement, on ne donne pas directement la tension de claquage d'un matériau mais sa rigidité diélectrique en MV/m ou kV/mm faisant intervenir l'aspect dimensionnel du matériau et représentant le champ électrique maximum

que le milieu peut endurer avant la génération d'un arc électrique. La rigidité diélectrique de l'air est estimée à environ 3.6 MV/m.

Pour cette mesure, nous avons préparé préalablement des disques de verre tellurite de 10 mm de diamètre et de 0.9-1 mm d'épaisseur. Pour cela, nous avons synthétisé un barreau de verre tellurite de quelques centimètres de longueur que nous avons découpé en plusieurs tronçons à la scie disco, puis poli afin d'obtenir deux faces planes et parallèles entre elles. Des couches minces de platine agissant comme électrode ont ensuite été déposées par un procédé de sputtering sur les deux faces en s'assurant que celles-ci ne soient pas bord à bord pour éviter une génération d'arc qui empêcherait la mesure (Fig. III.14c). Ensuite, un porte-échantillon en Macor® qui est une céramique commerciale a été fabriqué spécialement pour cette mesure et introduit dans un four (Fig. III.14b). Enfin, une vis en laiton découpée a été insérée dans le couvercle de ce porte-échantillon afin de servir de contact électrique avec le platine sur une des faces de l'échantillon et est reliée à un générateur de haute tension (max. 15 kV). La seconde électrode est le socle en laiton sur lequel est placé l'échantillon. L'ensemble du montage et la préparation des échantillons sont présentés sur la Fig. III. 14. L'idée de ce montage est de mesurer la tension de claquage des échantillons et remonter à leur rigidité diélectrique en augmentant progressivement la tension jusqu'à apparition d'arcs électriques ou destruction de l'échantillon. Il était également prévu de mesurer d'éventuels courants de dépoliarisation en fonction de la température mais ceci n'a pas été poursuivi.



**Fig. III. 14.** Montage mis en place pour la mesure de tension de claquage et rigidité diélectriques des verres étudiés. a) Générateur de haute tension + four. b) Porte-échantillon et contact électrique réalisé avec deux vis en laiton. c) Préparation de l'échantillon



### II.2.9. Mécanique : Mesure de microdureté Vickers & Résistance à la traction

Afin de comparer les performances mécaniques des verres et fibres TZL et TZN, nous avons réalisé également des essais mécaniques de microdureté Vickers et de résistance à la traction. La microdureté consiste à regarder comment le matériau se comporte suite à l'indentation sous charge connue. La microdureté Vickers a été mesurée sur des verres massifs à l'aide d'un appareil de microdureté Buehler Micromet 2100 Series (ICB) composé d'un indenteur en diamant de forme pyramidale à base carrée avec un angle apical de  $136^\circ$ . Pour cela, une charge  $F$  de 25 g a été appliquée avec un temps de maintien de 15s laissant ainsi une empreinte à la surface de l'échantillon (Fig. III.15). La longueur des diagonales  $d$  de l'indentation a été déterminée avec précision à partir d'un grossissement 100x à l'aide d'un microscope connecté à un système d'imagerie. Pour chaque composition, les valeurs ont été calculées à l'aide de l'Eq. III.10 [26] et nous avons retenu la moyenne sur huit indentations à différents endroits de la surface du verre afin de minimiser l'erreur sur la mesure de microdureté. Les barres d'erreur pour cette mesure mécanique ont été évaluées à  $\pm 2.5\%$ .

$$HV (kg_f \cdot mm^{-2}) = \frac{2F \sin(\frac{136^\circ}{2})}{9.80665 \cdot d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (Eq. III. 10)$$

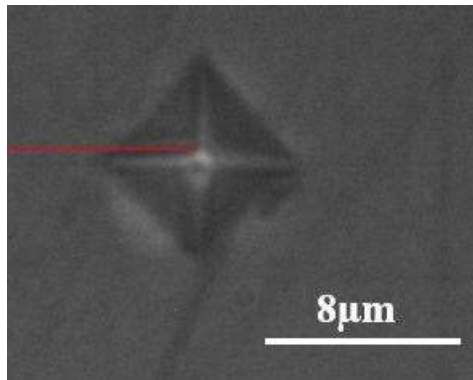


Fig. III. 15. Image de la surface d'un échantillon prise au microscope montrant l'empreinte laissée après une indentation lors de la mesure de microdureté

Les mesures de résistance à la traction donnent des informations sur la résistance maximale à la traction uniaxiale que les fibres peuvent supporter avant la rupture. Ces mesures de résistance à la traction ont été effectuées à l'aide d'un dispositif de mise en forme de fibre de verre Vytran GPX3000 Series (soudure par épissure, réalisation de taper et traction) qui nous a permis de connaître la plage de contrainte maximale acceptée et de la comparer pour les fibres TZN et TZL. Pour chaque fibre, les valeurs ont été moyennées sur quinze essais.

### **III. Exploration du système ternaire $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{La}_2\text{O}_3$ et comparaison avec la composition $80\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{O}$**

#### **III.1. Détermination du domaine vitreux du système ternaire TZL**

Comme il a été précisé dans l'introduction de ce chapitre, dans la perspective de concevoir des fibres hybrides verre de tellurite/métal, nous avons recherché une composition de verre tellurite présentant une  $T_g$  plus élevée que les TZN utilisés dans les travaux précédents de C. Strutynski *et al.* [7] afin d'optimiser la qualité de l'interface verre/métal mais aussi de faciliter le procédé de co-fibrage. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés et orientés vers le système ternaire TZL qui n'inclut aucun alcalin ou alcalino-terreux responsable d'une diminution de la  $T_g$  dans les verres d'oxydes. Dans le but de réaliser une préforme double indice dans laquelle on va venir insérer les électrodes métalliques par la méthode Rod-in-Tube, il est primordial dans un premier temps d'explorer le système ternaire TZL afin de déterminer le domaine vitreux, c'est-à-dire l'ensemble des compositions qui permettent d'accéder à la formation d'un verre sans aucun signe de cristallisation. Une fois le domaine vitreux établi, il devient nécessaire d'identifier quel couple de compositions cœur/gaine serait le plus adapté et compatible pour la conception de cette préforme double indice. Outre les deux binaires  $\text{TeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$  qui ont déjà été étudiés respectivement par R. El Mallawany *et al.* [188] et N.S. Tagiara *et al.* [189], plusieurs compositions TZL ont été synthétisées et caractérisées pendant cette étude. Chaque composition a été analysée par DRX pour confirmer sa nature amorphe et ensuite par DSC pour mesurer sa  $T_g$  et une éventuelle température de cristallisation. Les frontières du domaine vitreux ont été déterminées à l'aide des compositions qui cristallisaient totalement ou partiellement, c'est-à-dire présentant des pics de diffraction distincts sur leur diffractogramme obtenu par DRX, caractéristiques de la présence de cristaux ou de structures ordonnées et périodiques au sein du matériau (Fig. III.16 et Fig. III.17). La première observation que l'on peut extraire des Fig. III.16 et Fig. III.17 est que le composé  $\text{La}_2\text{O}_3$  doit être introduit dans la matrice vitreuse en quantité limitée ( $< 15$  mol. %) pour empêcher la cristallisation. Le diffractogramme de la Fig. III.17a où on fait varier la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  (de 5 à 25 mol. %) et où on maintient une concentration en  $\text{TeO}_2$  fixe (70 mol. %) illustre cette apparition de pics de cristallisation pour des compositions au-delà de ce seuil et la croissance progressive de ces pics lorsque la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  augmente. En revanche, lorsque l'on fixe la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et on fait varier la teneur en  $\text{TeO}_2$  par rapport à  $\text{ZnO}$  (Fig. III.17b), on peut constater que malgré la dépendance de la teneur en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , il est indispensable que la concentration en  $\text{TeO}_2$  soit supérieure à 55 mol. % pour éviter également la cristallisation. Les phases cristallines correspondant aux principaux pics sont indiquées sur la Fig. III.17 : la Zincite  $\text{ZnO}$  apparaissant pour des fortes teneurs en  $\text{ZnO}$  et  $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$  et  $\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$  apparaissant majoritairement à partir de 15 mol. % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Par conséquent, afin d'assurer une matrice vitreuse, les compositions TZL suivantes seront considérées :

$$x \text{ TeO}_2 - (100-x-y) \text{ ZnO} - y \text{ La}_2\text{O}_3 \text{ avec } x \geq 60 \text{ mol. \% et } 0 < y < 15 \text{ mol. \%}.$$

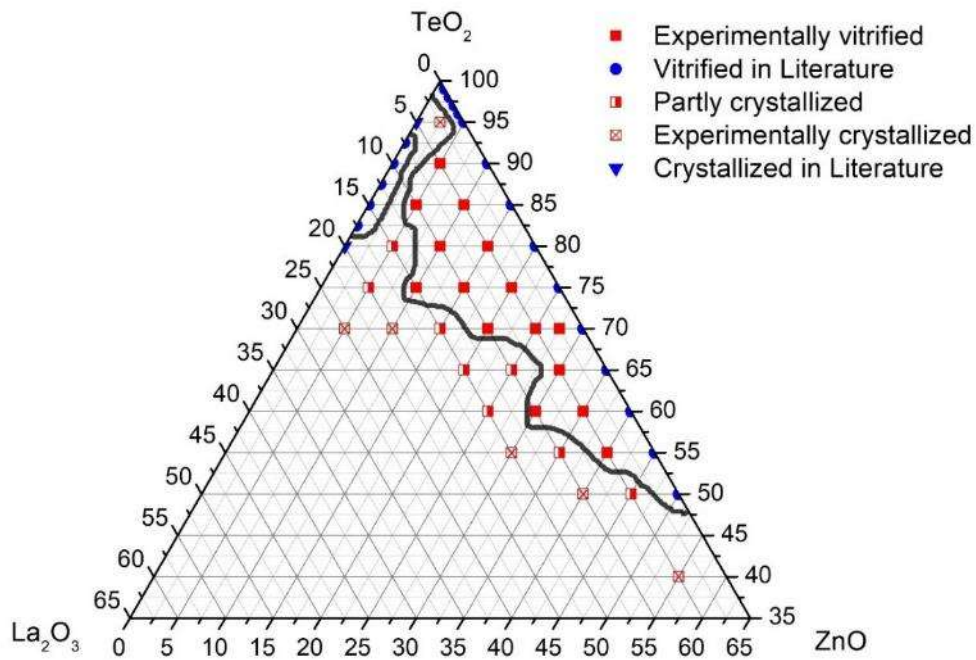


Fig. III. 16. Diagramme ternaire du système  $\text{TeO}_2$  -  $\text{ZnO}$  -  $\text{La}_2\text{O}_3$  et son domaine vitreux

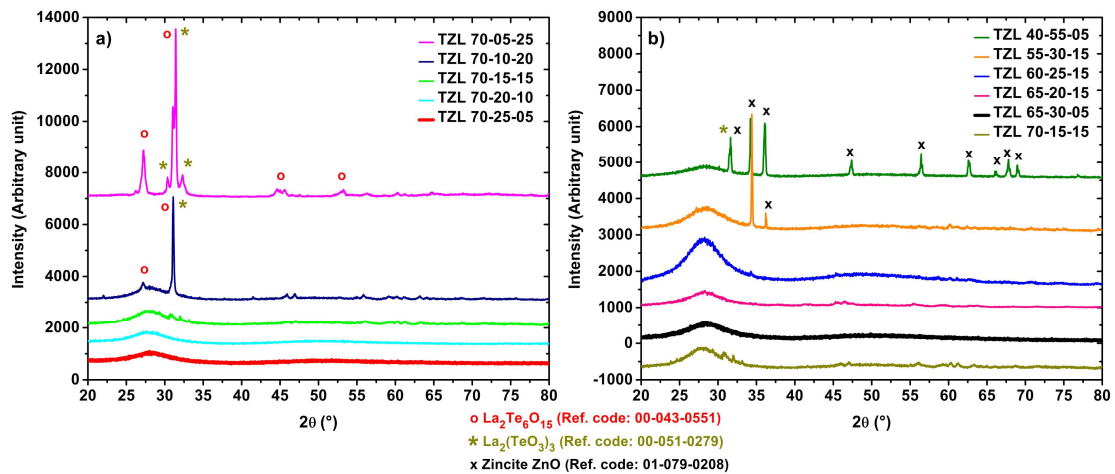
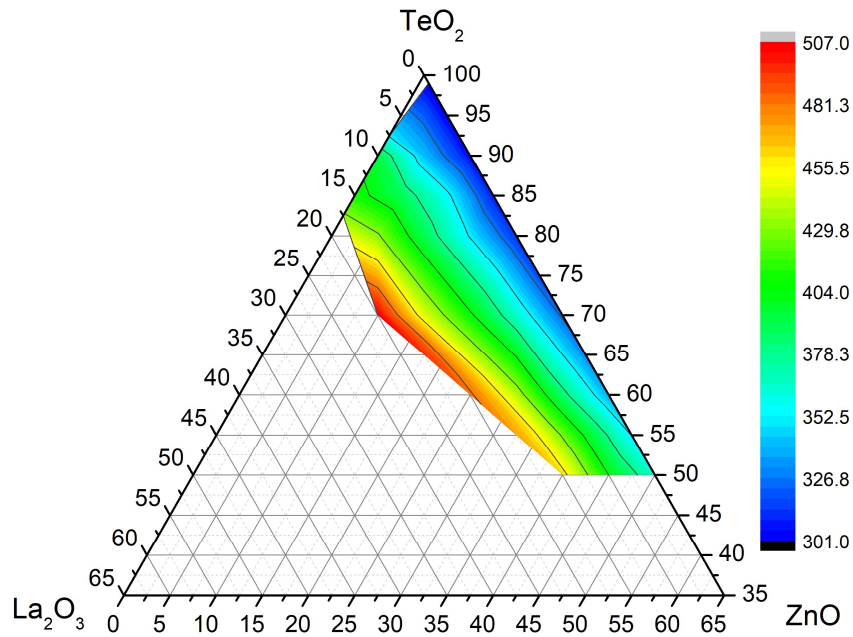


Fig. III. 17. Diffractogramme des rayons X des échantillons TZL en faisant varier respectivement a) la teneur en  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{TeO}_2$  mol. % fixe) et b) la teneur en  $\text{TeO}_2$ . Les deux compositions symbolisées en gras rouge et noir sont celles retenues pour la conception d'une fibre double indice

### III.1.1. Propriétés thermiques

Les températures de transition vitreuse  $T_g$  de toutes les compositions vitreuses ont été mesurées par DSC et sont rassemblées dans le diagramme ternaire à la Fig. III.18 et le tableau Table. III.2. On note une forte variation de la  $T_g$  dans le système TZL s'étalant de 300°C à 500°C selon les compositions permettant d'avoir un large éventail de possibilités et d'associations dans la perspective de concevoir une préforme et une

fibre double indice multimatériaux. Par conséquent, afin d'augmenter le seuil d'endommagement des fibres et améliorer la compatibilité verre/métal lors du co-fibrage, il est possible avec le système TZL de venir sélectionner des compositions avec une  $T_g$  plus élevée que celle de la composition 80TeO<sub>2</sub> – 10ZnO – 10Na<sub>2</sub>O ( $T_g = 285$  °C) que l'on notera 80TZN pour la suite du manuscrit et qui a été utilisée dans les travaux de C. Strutynski *et al.* [7].



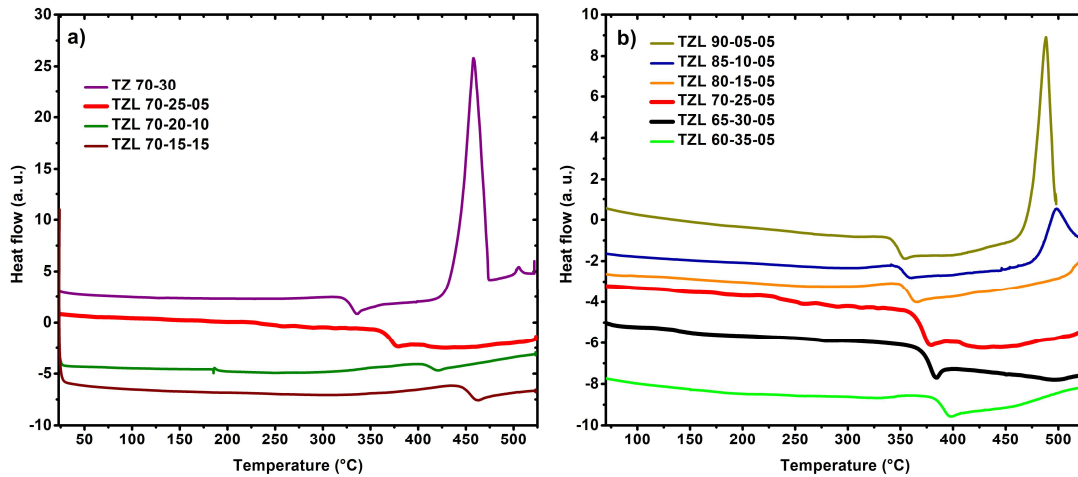
**Fig. III. 18.** Diagramme ternaire du système TZL illustrant l'évolution de la  $T_g$  en fonction de la composition

**Table. III. 2.** Tableau récapitulant l'ensemble des propriétés thermiques des verres TZL (en gras, les compositions réunissant aisément les critères de vitrification et de stabilité thermique pour le fibrage)

Compositions (mol. %)	T <sub>g</sub> (±2 °C)	T <sub>x</sub> (±2 °C)	ΔT (±4 °C)
<i>Série 70TeO<sub>2</sub>-(30-x)ZnO-xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (variation de la teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>			
TZ 70-30	325	423	98
<b>TZL 70-25-05</b>	<b>365</b>	<b>525</b>	<b>160</b>
<b>TZL 70-20-10</b>	<b>407</b>	-	<b>&gt;100</b>
TZL 70-15-15	449	-	>100
<i>Série (95-y)TeO<sub>2</sub>-yZnO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe et variation de TeO<sub>2</sub>)</i>			
TZL 60-35-05	385	-	>100
<b>TZL 65-30-05</b>	<b>374</b>	-	<b>&gt;100</b>
<b>TZL 70-25-05</b>	<b>365</b>	<b>525</b>	<b>160</b>
<b>TZL 75-20-05</b>	<b>360</b>	-	<b>&gt;100</b>
TZL 80-15-05	353	510	157
TZL 85-10-05	350	481	131
TZL 90-05-05	343	472	129

Nous avons également étudié l'évolution de la T<sub>g</sub> sur deux séries de compositions différentes : une première série 70 TeO<sub>2</sub> – (30-x) ZnO – x La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprise entre 0 et 15 mol. % et une concentration en TeO<sub>2</sub> fixe (70 mol. %) et une deuxième série (95-y) TeO<sub>2</sub> – x ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe et une concentration en TeO<sub>2</sub> comprise entre 60 et 90 mol. % (Table. III.2 et Fig. III.19). Pour l'exploration du système ternaire TZL, nous avons systématiquement regardé l'évolution des propriétés à l'aide de ces deux séries. Tout d'abord, sur la Fig. III. 19a, on observe un décalage de la T<sub>g</sub> vers les hautes températures de 325°C à 449°C avec l'augmentation de la concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0 à 15 mol. %. Ce décalage peut s'expliquer par l'énergie de liaison de La-O (448.4 kJ.mol<sup>-1</sup>) qui est significativement plus élevée que celle de Zn-O (350.4 kJ.mol<sup>-1</sup>) et également par la modification du réseau vitreux. La stabilité thermique ΔT, que l'on a présentée précédemment et qui correspond à l'écart entre T<sub>x</sub>, température de cristallisation et la T<sub>g</sub>, augmente avec l'ajout d'une faible concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ΔT (TZ 70-30) = 98°C tandis que ΔT (TZL 70-25-05) = 160°C. Ce résultat est en accord avec les travaux de Dorofeev *et al.* [178] et Oermann *et al.* [179] qui ont montré que l'ajout de terres rares tel que l'élément lanthane améliore la stabilité thermique du verre. Cependant, comme indiqué précédemment, une tendance à la cristallisation a été observée pour les échantillons avec une concentration supérieure à 15 mol. % de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On peut donc en déduire que cette stabilité thermique atteint un maximum avant de décroître lorsque l'on augmente la teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette hypothèse n'a pas pu être mise en évidence car on était limité par la plage de température accessible avec l'appareil de DSC. On rappelle également que dans la perspective d'un fibrage, les compositions ayant une stabilité thermique supérieure à 100°C sont empiriquement préférées pour éviter la cristallisation lors du traitement thermique. Enfin, la Fig. III.19b illustre qu'à une teneur fixe de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 mol. %), la T<sub>g</sub> et ΔT tendent tous deux à augmenter légèrement lorsque TeO<sub>2</sub> est

progressivement substitué par ZnO. Cette élévation de la  $T_g$  a déjà été étudiée par N.S. Tagiara *et al.* [189] et expliquée par le caractère intermédiaire de ZnO qui va agir, ici comme formateur du réseau vitreux et par la température de fusion de ZnO (1975°C) supérieure à celle de TeO<sub>2</sub> (733°C). Par conséquent, dans le cas de compositions TZL avec une teneur fixe en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5 mol. %, nous privilégierons les compositions avec une concentration en TeO<sub>2</sub> inférieure à 80 mol. %. Dans la Table. III.2, nous avons mis en gras les compositions TZL qui réunissaient simultanément les critères de vitrification et de stabilité thermique pour le fibrage.



**Fig. III. 19.** Graphes de DSC de plusieurs verres TZL avec respectivement une variation de a) la teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et b) la teneur en TeO<sub>2</sub>. Les thermogrammes ont été volontairement décalés en ordonnée pour plus de clarté. Les deux compositions symbolisées en gras rouge

### III.1.2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption de l'UV-visible à l'infrarouge des deux séries d'étude des verres TZL sont présentés sur la Fig. III.21. A 0.48  $\mu\text{m}$ , nous pouvons observer un petit épaulement caractéristique de l'absorption des impuretés de platine [34, 180, 181]. Comme il a été indiqué plutôt, ces impuretés de Pt sont responsables de la coloration orange du verre (Fig. III. 20) et sont introduites pendant le processus de fabrication en raison d'une interaction entre le bain liquide en fusion et le creuset en platine. A 3.3  $\mu\text{m}$  et 4.4  $\mu\text{m}$ , nous pouvons identifier deux pics d'absorption relatifs aux groupes OH et qui correspondent respectivement aux Te-OH faiblement liés et fortement liés par la liaison hydrogène. En observant la Fig. III. 21a qui montre l'influence de la concentration de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on aperçoit que ces deux pics d'absorption diminuent lorsque La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est introduit dans la matrice. Ainsi, l'incorporation de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit la sensibilisation aux espèces OH et on obtient donc un verre moins hydraté. Nous observons également une légère augmentation de la fenêtre de transmission avec l'ajout de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TZ 70-30 : band-gap à 0.37  $\mu\text{m}$  et absorption multiphonon à 6.20  $\mu\text{m}$  vs TZL 70-15-15 : band-gap à 0.35  $\mu\text{m}$  et absorption multiphonon à 6.29  $\mu\text{m}$ ). On peut faire la même observation pour la Fig. III. 21b qui illustre l'influence de la concentration de TeO<sub>2</sub> avec une teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe. En effet, lorsque la concentration en TeO<sub>2</sub> diminue, la fenêtre de

transmission a tendance à s'élargir légèrement (TZL 60-35-05 : band gap à 0.34  $\mu\text{m}$  et absorption multiphonon à 6.24  $\mu\text{m}$  vs TZL 90-05-05 : band gap à 0.39  $\mu\text{m}$  et absorption multiphonon à 6.20  $\mu\text{m}$ ). De plus, lorsque la teneur en  $\text{TeO}_2$  augmente par rapport à la teneur en  $\text{ZnO}$ , nous observons également une croissance des pics d'absorption OH. Par ailleurs, on peut noter aussi un léger décalage du pic d'absorption relatif aux OH faiblement liés entre 60 et 70 mol. % de  $\text{TeO}_2$ . Cette observation a été faite pour plusieurs mesures avec différents appareils et différentes synthèses de verre afin de s'assurer que cela ne provenait pas d'une erreur. Actuellement, nous n'avons aucune explication concernant ce décalage.



Fig. III. 20. Photo d'un verre massif de TZL 70-25-05 (mol. %) après polissage

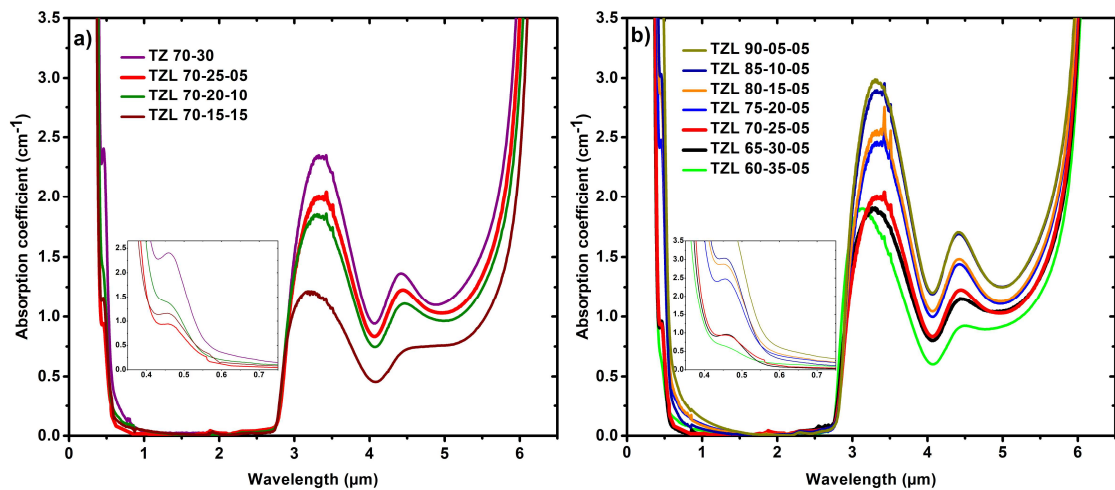


Fig. III. 21. Spectres de coefficient d'absorption de l'UV-visible à infrarouge des échantillons de verre TZL en fonction de a) leur teneur en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et b) leur teneur en  $\text{TeO}_2$ . Les deux compositions symbolisées en gras rouge et noir sont celles retenues pour la conception d'une fibre double indice

Ensuite, nous avons mesuré l'indice de réfraction de chaque composition de verre TZL. L'ensemble des indices de réfraction aux différentes longueurs d'ondes sont rassemblés dans la Table. III.3 et tracés sur la Fig. III.22. L'ajout de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans la matrice diminue l'indice de réfraction (Fig. III.22a) tandis qu'à concentration de  $\text{La}_2\text{O}_3$  fixe, l'indice de réfraction augmente avec la teneur en  $\text{TeO}_2$  (Fig. III.22b). Cette dernière observation était prévisible car une augmentation de l'indice de réfraction est généralement observée avec l'introduction d'oxyde de métaux lourds tels que  $\text{TeO}_2$ . Faznny et al. [190] qui ont fait la même observation sur l'évolution de l'indice de réfraction avec l'ajout de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans une matrice de verre

borotellurite justifie cet effet par la diminution du nombre d'oxygène non pontant lorsque la teneur en oxyde de lanthane augmente. La dépendance de l'indice de réfraction en longueur d'onde est représentée sur les Fig. III.22c et III.22d en utilisant l'équation de Sellmeier. Les coefficients de Sellmeier A, B et C obtenus à partir de la méthode des moindres carrés sont rassemblés dans la Table. III.4 pour chaque composition TZL.

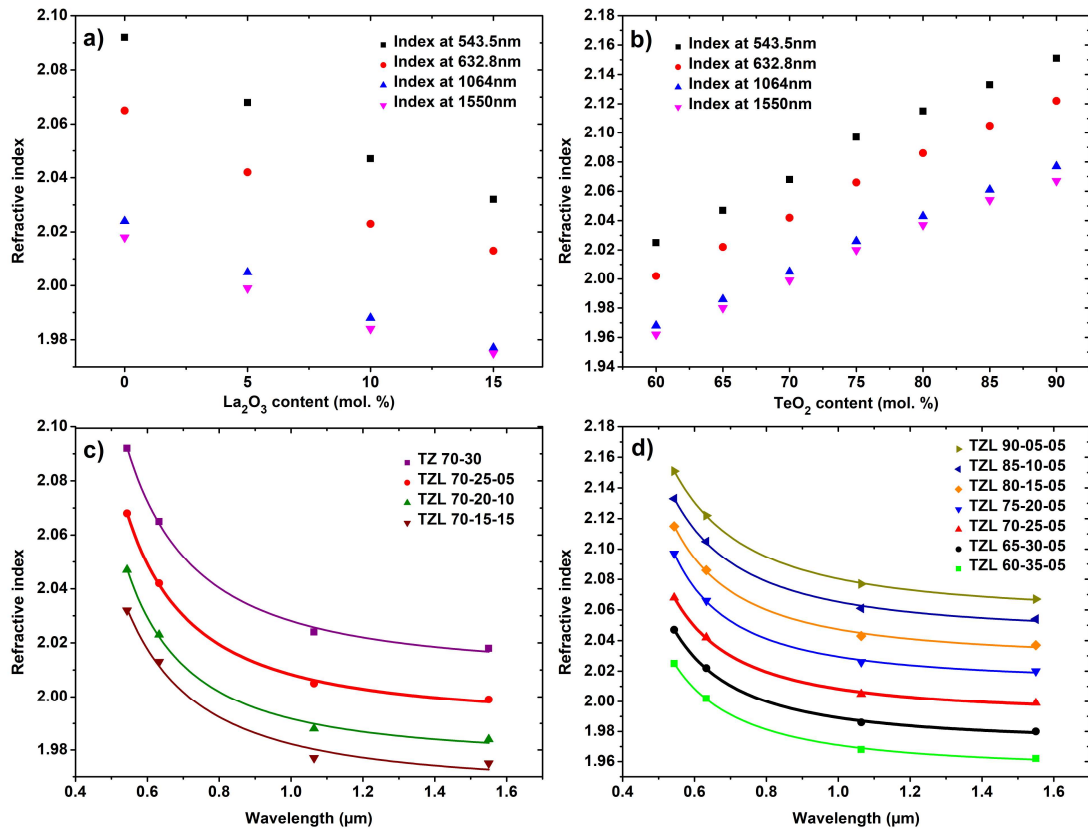
**Table. III. 3.** Tableau récapitulant l'ensemble des indices de réfraction des verres TZL

Compositions (mol. %)	543.5nm	632.8nm	1064nm	1550nm
<i>Série 70TeO<sub>2</sub>-(30-x)ZnO-xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (variation de la teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>				
TZ 70-30	2.092	2.065	2.024	2.018
TZL 70-25-05	2.068	2.042	2.005	1.999
TZL 70-20-10	2.047	2.023	1.988	1.984
TZL 70-15-15	2.032	2.013	1.977	1.975
<i>Série (95-y)TeO<sub>2</sub>-yZnO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe et variation de TeO<sub>2</sub>)</i>				
TZL 60-35-05	2.025	2.002	1.968	1.962
TZL 65-30-05	2.047	2.022	1.986	1.980
TZL 70-25-05	2.068	2.042	2.005	1.999
TZL 75-20-05	2.097	2.066	2.026	2.020
TZL 80-15-05	2.115	2.086	2.043	2.037
TZL 85-10-05	2.133	2.105	2.061	2.054
TZL 90-05-05	2.151	2.122	2.077	2.067

**Table. III. 4.** Tableau rassemblant l'ensemble des coefficients de Sellmeier A, B et C des compositions TZL étudiées

Compositions (mol.%)	A	B	C (µm)
<i>Série 70TeO<sub>2</sub>-(30-x)ZnO-xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (variation de la teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>			
TZ 70-30	3.312	0.726	0.307
TZL 70-25-05	3.384	0.583	0.321
TZL 70-20-10	3.417	0.490	0.329
TZL 70-15-15	3.099	0.767	0.275
<i>Série (95-y)TeO<sub>2</sub>-yZnO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe et variation de TeO<sub>2</sub>)</i>			
TZL 60-35-05	3.203	0.619	0.303
TZL 65-30-05	3.302	0.590	0.315
TZL 70-25-05	3.384	0.583	0.321
TZL 75-20-05	3.564	0.486	0.351
TZL 80-15-05	3.412	0.701	0.317
TZL 85-10-05	3.257	0.923	0.291
TZL 90-05-05	2.976	1.257	0.266





**Fig. III. 22.** Évolution de l'indice de réfraction en fonction de a) la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  pour 70% de  $\text{TeO}_2$  et b) la concentration en  $\text{TeO}_2$  pour 5 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Dépendance de l'indice de réfraction en longueur d'onde en fonction de c) la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et d) la concentration en  $\text{TeO}_2$

### III.1.3. Étude de l'évolution de l'indice de réfraction des verres TZL en fonction de $\text{TeO}_2$ et $\text{La}_2\text{O}_3$

Afin de comprendre comment évolue l'indice de réfraction des verres TZL en fonction de la composition et plus particulièrement lors de l'ajout d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , nous avons calculé et étudié plusieurs paramètres tels que la densité  $\rho$ , la polarisabilité  $\alpha$ , la basicité optique  $\Lambda$  et la densité molaire en oxygène dans le verre (en anglais « oxygen packing density », *OPD*). Toutes ces valeurs sont rassemblées et répertoriées dans la Table III.5.

Tout d'abord, nous observons que la densité des verres TZL augmente lorsque la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  augmente également. Ce constat peut être expliqué par le fait que l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  ayant un poids moléculaire plus léger soit remplacé par  $\text{La}_2\text{O}_3$  dont le poids moléculaire est plus conséquent. Le même comportement est observé pour une teneur fixe en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et une évolution de la concentration en  $\text{TeO}_2$ . La densité augmente lorsque  $\text{ZnO}$  est substitué par  $\text{TeO}_2$  dont le poids moléculaire est plus élevé.

Nous avons calculé, par la suite, l'*OPD* qui est défini comme la concentration volumique de l'oxygène dans le verre et déterminé à l'aide de l'Eq. III.11 où  $V_m$  est le volume molaire et  $C$  le nombre d'atomes d'oxygène

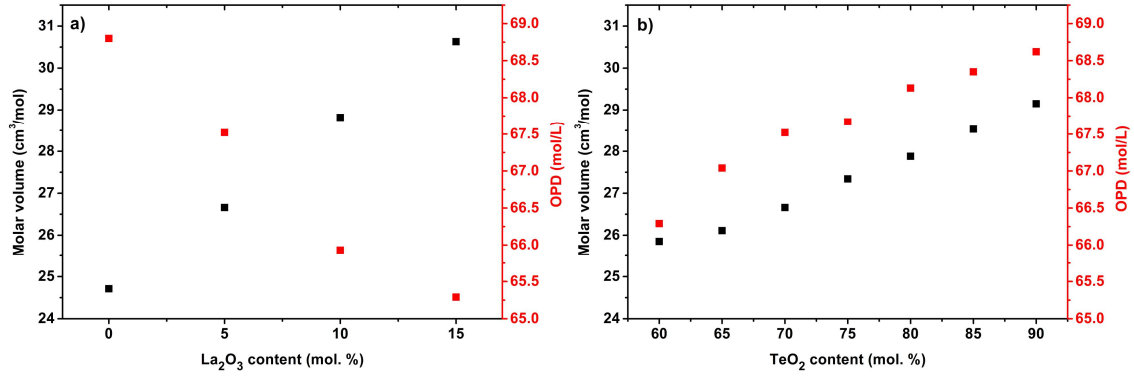
pour chaque unité moléculaire [18]. Le volume molaire  $V_m$  est lui-même exprimé à l'aide de  $M$  la masse molaire et  $\rho$  la densité. Ces données sont rassemblées dans la Table III.5.

$$OPD \text{ (mol/L)} = 1000 \times C \times \frac{1}{V_m} \text{ avec } V_m \text{ (cm}^3\text{/mol)} = \frac{M}{\rho} \quad (\text{Eq. III. 11})$$

Ainsi, quand la teneur en  $\text{La}_2\text{O}_3$  augmente, pour une concentration de  $\text{TeO}_2$  fixe (Fig. III.23a), le volume molaire augmente (24.71 à 30.63  $\text{cm}^3\text{/mol}$ ) et l'OPD diminue (68.80 à 65.29 mol/L). D'un autre côté, on peut voir à la Fig. III.23b que le volume molaire (25.65 à 29.15  $\text{cm}^3\text{/mol}$ ) et l'OPD (66.29 à 68.62 mol/L) augmentent pour une teneur fixe en  $\text{La}_2\text{O}_3$  avec la substitution de  $\text{ZnO}$  par  $\text{TeO}_2$ .

**Table. III. 5.** Tableau réunissant pour les différentes séries de verre TZL étudiées des paramètres tels que leur densité  $\rho$ , leur masse molaire  $M$ , leur volume molaire  $V_m$ , leur réfraction molaire  $R_m$ , leur indice de réfraction  $n$ , leur polarisabilité  $\alpha$ , leur OPD et leur basicité optique  $\Lambda_{th}$

Compositions (mol.%)			$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) (±0.002)	M (g/mol)	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol) (±0.01)	$R_m$ (cm <sup>3</sup> /mol) (±0.005)	n 1550nm (±0.001)	$\alpha$ (Å <sup>3</sup> ) (±0.002)	OPD (mol/L) (±0.02)	$\Lambda_{th}$
TeO <sub>2</sub>	ZnO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
<i>Série 70TeO<sub>2</sub>-(30-x)ZnO-xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (variation de la teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>										
70	30	0	5.510	136.14	24.71	12.50	2.018	4.96	68.80	0.960
70	25	05	5.565	148.36	26.66	13.32	1.999	5.29	67.52	0.962
70	20	10	5.572	160.58	28.82	14.26	1.984	5.66	65.93	0.964
70	15	15	5.641	172.80	30.63	15.06	1.975	5.97	65.29	0.966
<i>Série (95-y)TeO<sub>2</sub>-yZnO-5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe et variation de TeO<sub>2</sub>)</i>										
60	35	05	5.480	140.54	25.65	12.49	1.962	4.96	66.29	0.972
65	30	05	5.533	144.44	26.11	12.88	1.980	5.11	67.04	0.967
70	25	05	5.565	148.36	26.66	13.32	1.999	5.29	67.52	0.962
75	20	05	5.570	152.27	27.34	13.85	2.020	5.49	67.67	0.957
80	15	05	5.601	156.18	27.88	14.28	2.037	5.66	68.13	0.952
85	10	05	5.612	160.09	28.53	14.77	2.054	5.85	68.35	0.947
90	05	05	5.627	164.00	29.15	15.21	2.067	6.03	68.62	0.942



**Fig. III. 23.** Évolution du Volume molaire et de l'OPD des verres TZL étudiés en fonction de a) la concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et b) la concentration en TeO<sub>2</sub>

A partir de  $V_m$ , il est possible de calculer la réfraction molaire notée  $R_m$  en utilisant l'équation de Lorentz-Lorenz avec l'indice de réfraction linéaire (Eq. III.12).  $R_m$  représente la valeur moyenne de la réfraction molaire pour les substances isotropes telles que les verres.

$$R_m (cm^3/mol) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times V_m \quad (Eq. III. 12)$$

Par ailleurs, cette dernière expression nous permet d'exprimer et d'interpréter l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du taux  $R_m/V_m$  qui représente le taux spatial de remplissage optique (Eq. III.13) [18].

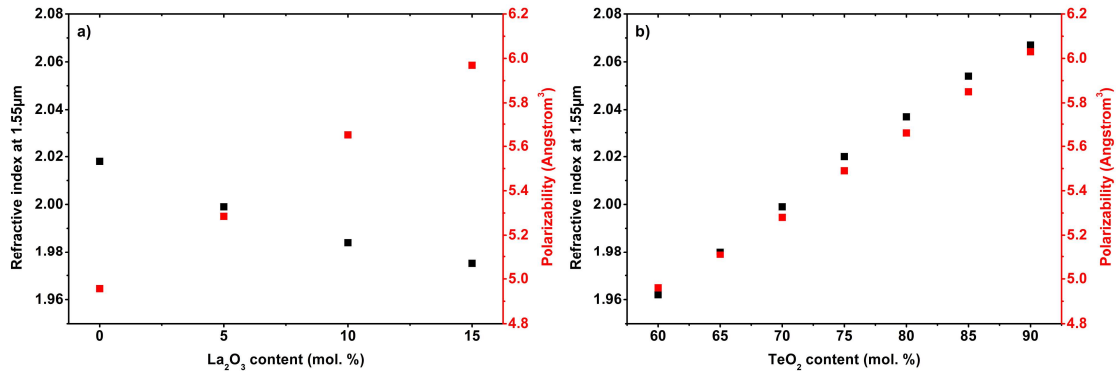
$$n = \sqrt{\frac{2 \left( \frac{R_m}{V_m} \right) + 1}{1 - \left( \frac{R_m}{V_m} \right)}} \quad (Eq. III. 13)$$

Finalement,  $R_m$  donne accès à la détermination de la polarisabilité électronique  $\alpha$  à l'aide de l'Eq. III. 14 avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro. La polarisabilité électronique traduit l'aptitude du nuages électronique à se déplacer dans un champ électrique [191]. Il est important de noter que tous ces calculs ont été effectués pour une longueur d'onde de 1550 nm et de la même manière que l'indice de réfraction, l'ensemble de ces paramètres sont dépendants de la longueur d'onde.

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_A} \times R_m \quad (Eq. III. 14)$$

La Fig. III.24 montre l'évolution combinée de la polarisabilité électronique et de l'indice de réfraction en fonction de la composition TZL. On observe sur la Fig III.24a. que lorsque la concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente (Fig. III.24a), la polarisabilité électronique augmente (ainsi que la réfraction molaire) tandis que l'indice de réfraction diminue en accord avec l'augmentation du volume molaire et la diminution de l'OPD. En revanche, pour une teneur fixe de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en variant le rapport TeO<sub>2</sub>/ZnO (Fig. III.24b), nous pouvons

observer la même tendance pour l'indice de réfraction et la polarisabilité électronique. Plus la concentration en  $\text{TeO}_2$  est forte, plus l'indice de réfraction et la polarisabilité électronique sont élevés.



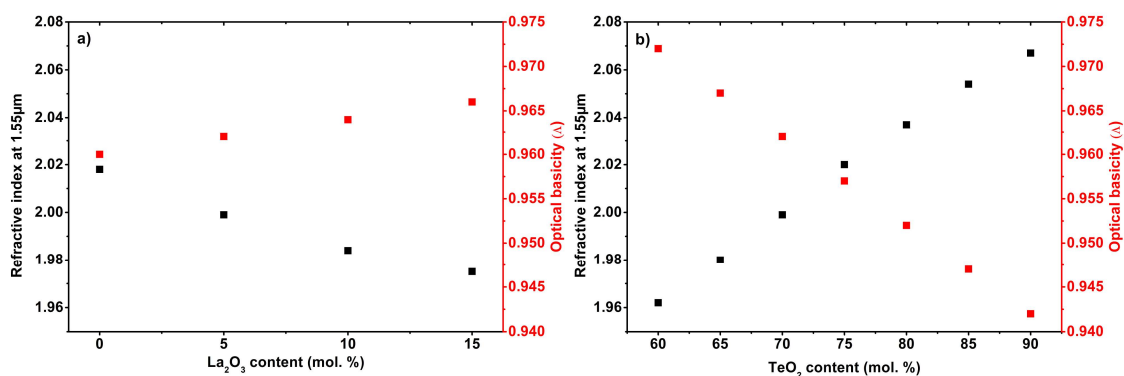
**Fig. III. 24.** Évolution de l'indice de réfraction à 1.55 µm et de la polarisabilité électronique des verres TZL étudiés en fonction de a) la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et b) la concentration en  $\text{TeO}_2$

Enfin, nous avons regardé la basicité optique théorique des verres TZL. Le concept de basicité optique est basé sur l'approche de Lewis. Il représente le pouvoir donneur d'électrons moyen des oxydes constituant le milieu. La valeur théorique de la basicité optique  $\Lambda_{th}$  peut être déterminée en utilisant la formule proposée par Duffy et Ingram [191] (Eq. III.15) avec X, Y, Z des fractions équivalentes basées sur la quantité d'oxygène apportée par chaque oxyde à la stœchiométrie globale du verre et  $\Lambda_x$  les valeurs de basicité optique des différents oxydes intervenant au sein de la matrice et relié à la polarisation des ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  calculée pour  $n_D$  (notons que la tendance de la variation de l'indice de réfraction avec la composition reste identique quelle que soit la longueur d'onde à laquelle l'indice de réfraction est mesuré (Fig. III.22)). L'ensemble des valeurs de basicité optique des oxydes ont été prises dans les travaux de Lebouteiller *et al.* [192]. Dans ce cas, la contribution de la polarisabilité des cations est soustraite de la polarisabilité totale du verre afin d'obtenir la polarisabilité des ions oxydes.

$$\Lambda_{th} = X \cdot \Lambda_{TeO_2}(0.93) + Y \cdot \Lambda_{ZnO}(1.03) + Z \cdot \Lambda_{La_2O_3}(1.07) \quad (\text{Eq. III. 15})$$

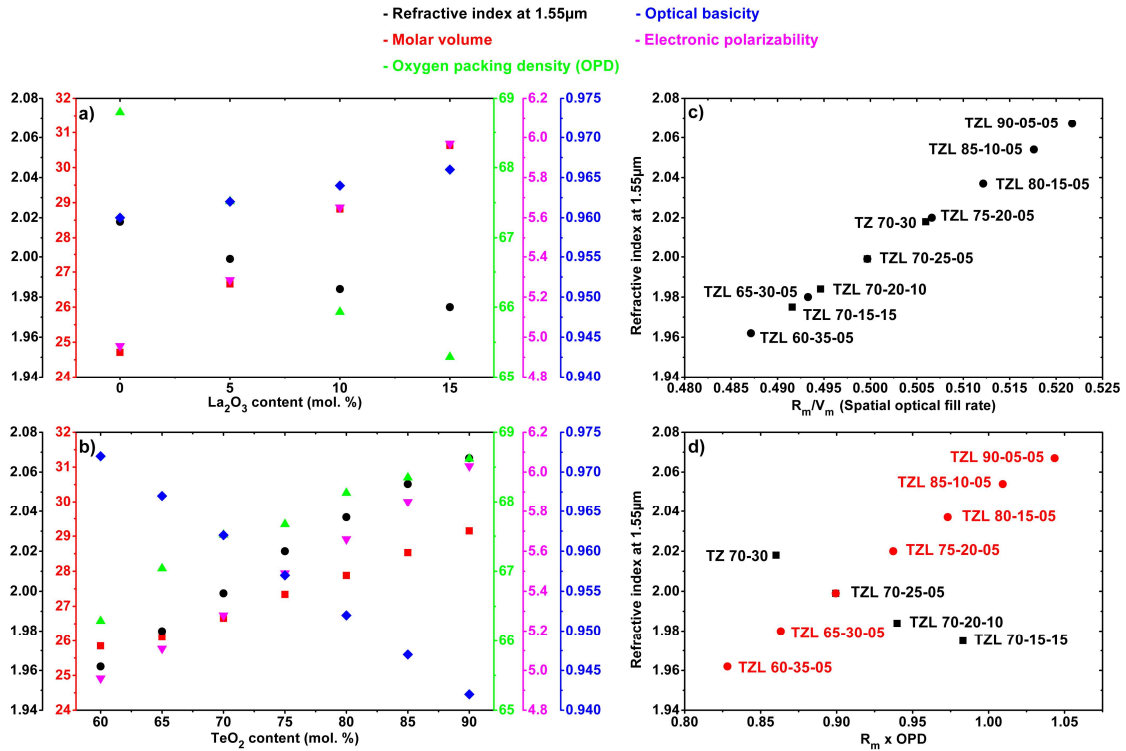
La Fig. III.25 présente la variation combinée de la basicité optique et de l'indice de réfraction à 1.55 µm en fonction de la composition des verres TZL. A partir de l'estimation de  $\Lambda_{th}$ , on constate que quelle que soit la variation de la basicité optique, l'indice de réfraction ne suit jamais la même tendance bien que cette évolution devrait être liée à la variation de l'indice de réfraction puisque la basicité optique est liée à l'amplitude de la charge négative portée par les atomes ou anions oxygène et donc à leur polarisabilité [193]. Par conséquent, en première approximation, la contribution des cations est négligée dans la prédiction de l'évolution de l'indice de réfraction. Cependant, ici, Te (+IV) a une polarisabilité importante, qui n'est plus négligeable et son effet sur la polarisation des ions oxydes ne peut plus être négligé. De plus, selon les polyèdres d'oxyde de tellure intervenant dans le réseau vitreux ( $\text{TeO}_4^0$ ,  $\text{TeO}_4^-$ ,  $\text{TeO}_3^-$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ ), leur basicité optique est significativement différente, variant respectivement de 1.23 à 0.82 [194]. Ainsi, pour atteindre une basicité optique qui serait représentative de la variation de l'indice de réfraction des

compositions TZL, il faudrait effectuer une étude structurale complémentaire telle qu'une analyse Raman afin d'identifier l'importance relative des différents polyèdres  $[Te_xO_y]$  présents dans ces compositions TZL. Cette étude Raman a été effectuée par une autre doctorante Marianne Evrard et sera accessible dans son manuscrit de thèse.



**Fig. III. 25.** Évolution de l'indice de réfraction à 1.55 μm et de la basicité optique des verres TZL étudiés en fonction de a) la concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et b) la concentration en TeO<sub>2</sub>

Nous avons regroupé finalement l'ensemble de ces résultats dans la Fig. III.26a et III.26b respectivement pour une variation de la concentration de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TeO<sub>2</sub>. Ainsi, finalement, on observe que c'est l'OPD qui est le paramètre le plus pertinent pour prédire la variation de l'indice de réfraction des compositions TZL. En conclusion de cette étude, nous avons tracé l'indice de réfraction en fonction du taux spatial de remplissage optique  $R_m/V_m$  que l'on a mentionné plutôt (Fig. III.26c). On obtient la globalité des compositions sur une même ligne avec une augmentation de l'indice de réfraction et de  $R_m/V_m$  lorsque la teneur en TeO<sub>2</sub> augmente et une diminution de l'indice de réfraction et du taux  $R_m/V_m$  lorsque la teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente. A l'aide de ce graphique, il est donc possible de prédire et d'anticiper l'indice de réfraction d'une nouvelle composition TZL appartenant à ces séries. Par la suite, nous avons également tracé l'indice de réfraction en fonction du produit  $R_m \times OPD$  (Fig. III.26d) qui par rapport au taux spatial de remplissage optique prend en compte le paramètre  $C$  qui est le nombre d'atomes d'oxygènes pour chaque unité moléculaire. Ce paramètre représente une pondération de la réfraction molaire  $R_m$  par l'OPD et permet donc de distinguer les deux séries de verre TZL.



**Fig. III. 26.** a) et b) Graphique récapitulant l'évolution de l'ensemble des paramètres étudiés tels que l'indice de réfraction à 1.55 μm, le volume molaire, l'OPD, la basicité optique et la polarisabilité électronique en faisant varier respectivement la concentration de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TeO<sub>2</sub> dans les verres TZL. c) et d) Évolution de l'indice de réfraction en fonction respectivement du taux spatial de remplissage optique R<sub>m</sub>/V<sub>m</sub> et du produit R<sub>m</sub> × OPD

### III.2. Choix des compositions de cœur et de gaine pour la fabrication

#### d'une fibre double indice

A partir de l'étude réalisée ci-dessus du système ternaire TZL, deux compositions ont été sélectionnées dans le but de concevoir une fibre optique double indice. Ces deux compositions doivent présenter des propriétés thermiques et thermomécaniques proches afin d'assurer une compatibilité physico-chimique pour le procédé de fibrage, ainsi que des propriétés optiques adaptées pour garantir le confinement et le guidage de la lumière le long de la fibre. Les deux compositions retenues (cœur et gaine) et leurs propriétés fondamentales sont présentées dans la Table III.6. Pour le cœur de la fibre, nous avons choisi la composition 70TeO<sub>2</sub> – 25ZnO – 05La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol. %) en raison de sa très grande stabilité thermique de 160°C permettant de limiter le risque de cristallisation pendant le fibrage. Pour la gaine, nous avons opté pour la composition 65TeO<sub>2</sub> – 30ZnO – 05La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol. %) qui a la particularité d'être une composition très proche de celle du cœur donc thermiquement compatible, un ΔT supérieur à 100°C et présentant un indice de réfraction de 1.98 inférieur à celui du cœur pour assurer le guidage de la lumière. D'un point de vue thermomécanique, ces compositions présentent un coefficient d'expansion thermique relativement proche permettant également de réduire le risque de fractures thermomécaniques et garantir une bonne cohésion

de l'ensemble. Avec ce couple de verre, la fibre optique est monomode à partir de 2.6  $\mu\text{m}$  pour un rayon de cœur de 3.5  $\mu\text{m}$ . L'ouverture numérique de la fibre est de l'ordre de 0.27 (Fig. III.7b).

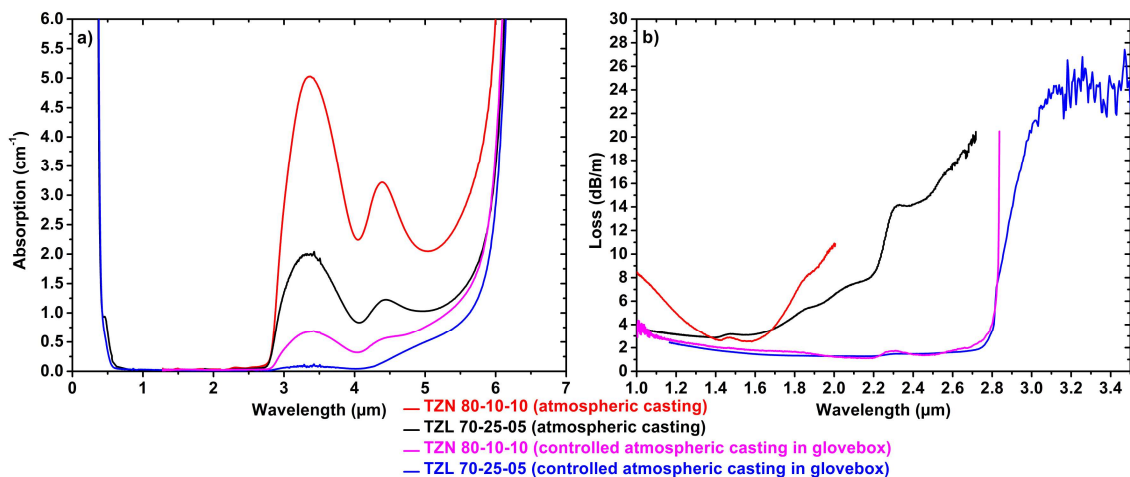
**Table. III. 6.** Tableau récapitulatif des propriétés thermiques et optiques des deux compositions TZL sélectionnées pour la fabrication de notre fibre optique double indice

Compositions (mol%)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	CET (°C <sup>-1</sup> )	$n$ (1.55 $\mu\text{m}$ )
<b>TZL 70-25-05 (cœur)</b>	365	525	160	$1.143 \times 10^{-5}$	1.999
<b>TZL 65-30-05 (gaine)</b>	374	-	>100	$1.025 \times 10^{-5}$	1.980

Dans la perspective de remplacer la composition 80TZN par les verres TZL très prometteurs pour la conception de fibres optiques hybrides verre/métal ou leur utilisation pour des applications de génération de supercontinuum, nous avons réalisé une étude comparative des propriétés optiques et mécaniques de 80TZN et de la composition de cœur retenue TZL 70-25-05. Pour les propriétés optiques, nous avons comparé les spectres de transmission sur verre massif et les pertes obtenues en sortie de fibre monoindice (Fig. III.27). Les deux verres massifs et préformes pour le fibrage ont été préparés à l'atmosphère ambiante sans aucun procédé de purification et en utilisant la même pureté pour les précurseurs. On peut apercevoir sur la Fig. III.27a que les pics d'absorption relatifs aux OH à 3.3  $\mu\text{m}$  et 4.4  $\mu\text{m}$  sont largement plus prononcés pour la composition 80TZN. On peut donc aisément supposer que cette composition est plus sensible à la contamination atmosphérique par les OH qui vont venir par conséquent modifier et altérer les propriétés optiques aussi bien que les propriétés mécaniques. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation. Premièrement, en se basant sur la température de fibrage qui est plus élevée pour le verre TZL que celle du 80TZN, on peut supposer que la viscosité du TZL est plus élevée que celle du 80TZN à la température de synthèse fixée à 850°C pour les deux verres. Cette viscosité plus élevée pourrait empêcher la diffusion de l'eau issu de l'atmosphère vers le bain fondu, mais pourrait aussi contradictoirement empêcher l'élimination des OH de ce bain fondu. Deuxièmement, le précurseur de départ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilisé pour préparer 80TZN peut également apporter de l'eau dans le bain fondu en raison de son caractère fortement hygroscopique. Enfin, cette grande sensibilité aux OH de 80TZN peut être expliquée par le fait que l'incorporation de  $\text{Na}_2\text{O}$  conduisant à la formation d'oxygènes non pontants, augmente la basicité du verre fondu et donc par conséquent la réactivité avec l'eau [18, 32, 33]. Les pertes optiques des fibres monoindices de ces compositions sont présentées sur la Fig. III.27 et nous confirment la meilleure transmission des fibres TZL par rapport aux fibres 80TZN, même si bien sûr la transmission dans l'infrarouge est limitée par l'absorption des OH. La fibre TZL transmet jusqu'à 2.7  $\mu\text{m}$ , présente des pertes minimales de 2.85 dB/m à 1.4  $\mu\text{m}$  et des pertes nettement inférieures dans la plage 1-1.3  $\mu\text{m}$ . Cependant, la transmission et les pertes de ces fibres peuvent être améliorées en déshydratant les verres par une synthèse en atmosphère contrôlée et par l'utilisation de précurseurs de meilleure qualité chimique afin de limiter la contamination respectivement par l'eau et les métaux de transition qui conduisent à des

absorptions parasites [180, 195]. Les spectres de transmission et les pertes de ces verres et fibres issus d'une synthèse en sous atmosphère contrôlée (en BAG) sont également présentés sur la Fig. III.27. Nous pouvons observer la forte diminution des pics d'absorption relatifs aux OH pour chacun des deux verres mais la purification des verres TZL est plus efficace probablement en raison de leur faible sensibilité initiale comme nous l'avons démontré ci-dessus. Ainsi, cette baisse importante des absorptions OH nous permet d'abaisser les pertes optiques de la fibre à moins de 2 dB/m jusqu'à 2.75 $\mu$ m pour les fibres TZL et 2.65 $\mu$ m pour les fibres 80TZN. On note également des pertes minimales de l'ordre de 1.25 dB/m à 2.15  $\mu$ m pour la fibre TZL. Cependant, la grande quantité d'OH résiduels dans les verres 80TZN ne permet pas une transmission au-delà de 2.8  $\mu$ m tandis que pour les fibres TZL malgré la forte augmentation des pertes, la transmission s'étend au-delà de 3 $\mu$ m.

Une doctorante, M. Evrard a poursuivi ces travaux de purification et déshydratation des verres TZL préparés en atmosphère contrôlée en boîte à gants en travaillant sur les conditions de synthèse et en incorporant des agents déshydratants tels que  $ZnF_2$  en substitution de  $ZnO$  qui vont venir capter les OH résiduels et qui s'évacueront sous forme de HF gazeux, acide fluorhydrique [182].



**Fig. III. 27.** a) Spectres d'absorption des compositions TZL 70-25-05 et TZN 80-10-10 réalisées en atmosphère libre et en boîte à gants. b) Comparaison des pertes obtenues sur fibre monindice pour ces mêmes compositions

Mécaniquement, les fibres TZL semblent être plus solides et plus faciles à manipuler que les fibres 80TZN, en particulier à l'écrasement. Pour vérifier cette observation, des premiers tests mécaniques ont été réalisés tels que des mesures de microdureté sur les verres massifs et des mesures de résistance à la traction sur les fibres. L'ensemble des résultats sont résumés dans la Table. III.7. Les mesures de microdureté fournissent des informations intéressantes sur le comportement du matériau face aux dommages de surface. Tout d'abord, la dureté Vickers moyenne augmente d'environ 35%, passant de 2.04GPa à 2.73GPa lors du passage de 80TZN au TZL 70-25-05. Nous avons également comparé la dureté d'un verre TZL 70-25-05 réalisé en atmosphère libre et en atmosphère contrôlée. On peut apercevoir que dans notre cas,



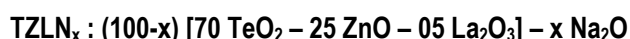
l'atmosphère de synthèse ne semble pas avoir une influence significative sur la valeur de dureté finale du matériau (2.73GPa pour un verre fait à l'air libre contre 2.68GPa en boîte à gants). De même, pour les mesures de résistance à la traction, la contrainte mécanique maximale de traction augmente également d'environ 140%, passant de 37 MPa à 89 MPa entre les fibres 80TZN et TZL 70-25-05. Ces premières mesures mécaniques confirment la meilleure tenue mécanique des verres et fibres TZL, facilitant ainsi leur utilisation.

**Table. III. 7.** Tableau comparatif des propriétés mécaniques des compositions TZL 70-25-05 et TZN 80-10-10 mesurées sur massif pour la microdureté Vickers et sur fibre pour la résistance maximale à la traction

Compositions (mol%)	Dureté Vickers (GPa)	Résistance maximale à la traction (MPa)
TZN 80-10-10 (atmosphère libre)	2.04	37
TZL 70-25-05 (atmosphère libre)	2.73	89
TZL 70-25-05 (atmosphère contrôlée en boîte à gants)	2.68	-

#### **IV. Influence de Na<sub>2</sub>O dans la composition TZL 70-25-05**

Après avoir étudié le système TZL et son domaine vitreux, nous avons réalisé une seconde étude qui consiste à incorporer en petite quantité un élément qui puisse migrer facilement au sein de la matrice en réponse à des contraintes thermiques et/ou électriques. Cet aspect peut être très intéressant dans la perspective de futurs travaux et axes de recherche tels que la polarisation thermique et la génération de seconde harmonique. Pour cette étude, nous avons donc choisi d'ajouter l'oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O en sur-stœchiométrie dans la composition de cœur TZL 70-25-05 afin d'incorporer des ions Na<sup>+</sup>, connus pour leur mobilité [196], au sein du réseau vitreux. Pour simplifier, on notera ces verres TZLN<sub>x</sub> avec x = 0, 1, 2, 3, 4 et 5 mol. % de Na<sub>2</sub>O.



Au cours de cette investigation, nous avons étudié l'influence de la concentration en Na<sub>2</sub>O sur la conductivité ionique et les propriétés thermiques, structurales et optiques.

##### **IV.1. Propriétés thermiques**

Nous avons commencé par analyser l'évolution de la T<sub>g</sub> en fonction de la concentration de Na<sub>2</sub>O incorporée. La Fig. III.28 rassemble l'ensemble des courbes de DSC de cette série et consigne les T<sub>g</sub> mesurées à partir des courbes DSC dans un tableau.

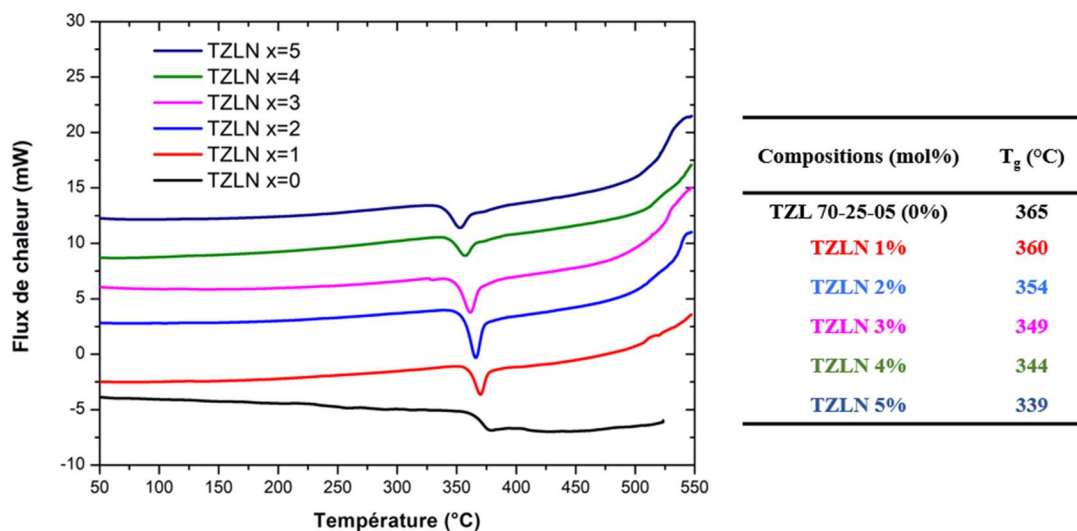


Fig. III. 28. Évolution de la T<sub>g</sub> des verres TZLN

On observe donc une diminution plus ou moins linéaire de la T<sub>g</sub> quand la teneur en Na<sub>2</sub>O augmente. On passe d'une T<sub>g</sub> de 365°C pour TZLN 0% à 339°C pour TZLN 5%. Comme il a été mentionné dans le Chapitre 1, les oxydes alcalins appelés « fondants » agissent comme oxyde modificateur et sont généralement utilisés pour abaisser les températures de synthèse et de transition vitreuse en réduisant la viscosité. Pour mesurer précisément la température de première cristallisation T<sub>x</sub> et donc l'évolution de la stabilité thermique sur cette même série, il aurait fallu aller plus haut en température lors de la mesure de DSC. Malgré les restrictions de l'équipement qui ne nous permettent pas d'aller au-delà de 550°C, on peut toutefois apercevoir un changement de pente vers les 515-520°C pour certaines compositions. Le constat que l'on peut faire malgré tout est que la stabilité thermique de ces verres est très bonne (> 100°C) et que leur utilisation dans la perspective de fabrication de fibre optique est largement envisageable.

## IV.2. Propriétés structurales

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre 1, l'ajout d'oxyde modificateur alcalin tel que Na<sub>2</sub>O conduit généralement à la dépolymérisation du réseau vitreux et on assiste à une transformation progressive des entités TeO<sub>4</sub> en entités TeO<sub>3</sub> avec la rupture des liaisons pontantes Te-O-Te et la formation de liaisons non pontantes Te-O-M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup>, l'ion alcalin introduit. Pour vérifier cette transition structurale lors de l'ajout progressif de Na<sub>2</sub>O dans notre matrice TZL, nous avons réalisé une analyse Raman sur l'ensemble des verres TZLN. Cette étude a été effectuée à une longueur d'onde de 785 nm et les spectres de chaque composition sont représentés sur la Fig. III.29. Chacun des spectres a été normalisé par rapport à l'aire sous la courbe afin qu'on puisse observer l'évolution des différents pics et ainsi estimer la proportion des différentes entités structurales au sein du matériau. Pour chaque spectre, dans la plage de mesure 400 – 1000 cm<sup>-1</sup>, une déconvolution de l'ensemble des pics a été réalisée pour chacun des pics avec un

ajustement effectué à l'aide d'une fonction gaussienne (exemple représenté sur la Fig. III.30a). Le spectre Raman caractéristique des verres de tellurite présente cinq pics principaux, notés ici J, K, L, M, et N dont les positions et les attributions sont données dans le tableau de la Fig. III.30. On retrouve également dans ce tableau l'intensité de chacun des pics pour chaque composition. La bande J à  $450\text{ cm}^{-1}$  illustre la déformation des ponts Te-O-Te. Or, N. Ghribi *et al.* [197] ont démontré que l'ajout de ZnO au-delà de 20 mol. % conduisait à un décalage du pic vers  $410\text{ cm}^{-1}$  avec l'apparition des ponts Zn-O-Te et Zn-O-Zn. Nous observons bien ce décalage dans nos verres TZLN avec une position du pic estimée à environ  $410 - 420\text{ cm}^{-1}$  et une intensité qui diminue lors de l'introduction progressive de  $\text{Na}_2\text{O}$ . De même, l'intensité de la bande K située à  $600\text{ cm}^{-1}$  représentant la déformation des liaisons Te-O dans les polyèdres  $\text{TeO}_4$  diminue également pour la même série. Ces deux premières observations semblent donc montrer une diminution des entités  $\text{TeO}_4$  au sein du matériau lors de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$ . A l'opposé, les bandes L et M représentant respectivement la déformation symétrique des liaisons Te-O dans les entités  $\text{TeO}_4$  et  $\text{TeO}_3$  à  $660\text{ cm}^{-1}$  et la déformation des liaisons non pontantes Te-O (NBO pour « Non Bonding Oxygen) dans les polyèdres  $\text{TeO}_3$  à  $750\text{ cm}^{-1}$ , augmentent tous deux symbolisant la croissance des entités  $\text{TeO}_3$  au sein du matériau lors de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Comme il est complexe d'analyser les pics séparément, N. Ghribi *et al.* [198], [199] étudient plutôt l'évolution du ratio  $(I_M + I_L)/(I_K + I_L + I_M)$  représentant le degré de connectivité du verre et donnant des informations sur le ratio  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ . Cette transition des entités  $\text{TeO}_4$  vers les entités  $\text{TeO}_3$  lors de l'introduction d'oxyde de sodium est illustrée à la Fig. III. 30b où on observe bien une augmentation du ratio  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$  avec l'introduction de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

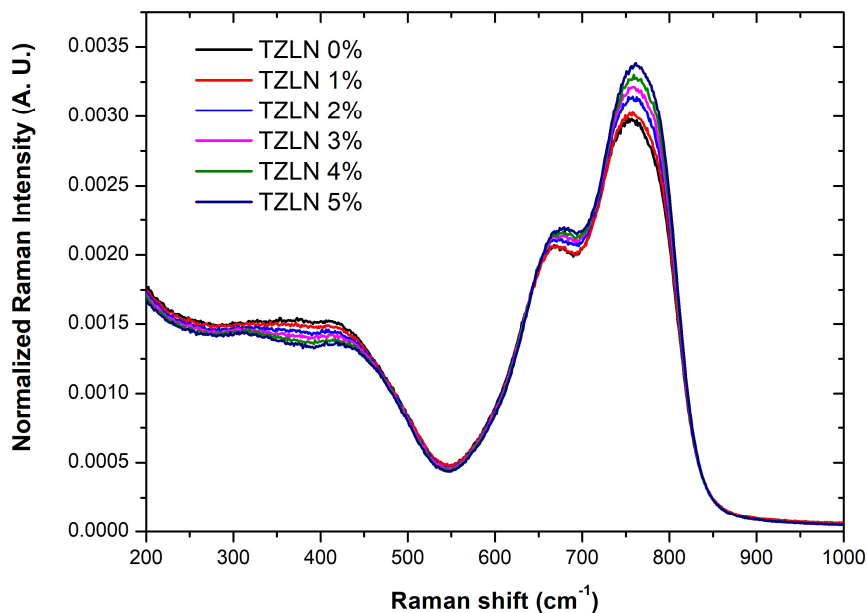
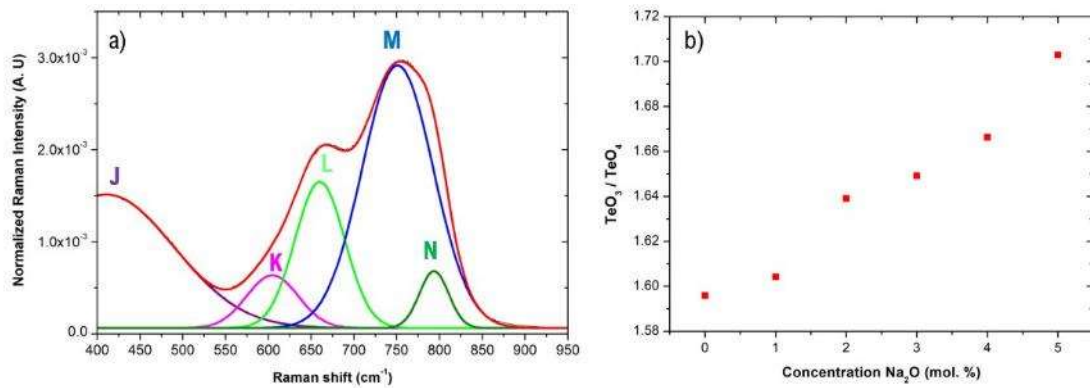


Fig. III. 29. Spectres Raman des verres TZLN normalisés à partir de l'aire sous la courbe



Nombre d'onde (cm <sup>-2</sup> )	Attribution pic	Intensité Raman après normalisation (U. A.)					
		TZLN 0%	TZLN 1%	TZLN 2%	TZLN 3%	TZLN 4%	TZLN 5%
J (410 – 450)	Déformation symétrique des ponts Te-O-Te, Zn-O-Te, Zn-O-Zn	0,00145	0,00141	0,00138	0,00136	0,00133	0,00131
K (590 – 610)	Déformation non-symétrique des liaisons Te-O dans TeO <sub>4</sub>	5.74 x 10 <sup>-4</sup>	5.37 x 10 <sup>-4</sup>	5.08 x 10 <sup>-4</sup>	4.77 x 10 <sup>-4</sup>	4.50 x 10 <sup>-4</sup>	4.10 x 10 <sup>-4</sup>
L (650 – 670)	Déformation symétrique des liaisons Te-O dans TeO <sub>4</sub> et TeO <sub>3</sub>	0,00159	0,00162	0,00171	0,00177	0,00182	0,00189
M (745 – 760)	Déformation des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO <sub>3</sub>	0,00285	0,00288	0,003	0,00306	0,00313	0,00321
N (775 – 795)	Déformation des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO <sub>4</sub>	6.18 x 10 <sup>-4</sup>	6.48 x 10 <sup>-4</sup>	6.55 x 10 <sup>-4</sup>	6.82 x 10 <sup>-4</sup>	7.01 x 10 <sup>-4</sup>	6.95 x 10 <sup>-4</sup>

**Fig. III. 30.** a) Fitting, déconvolution et attribution des pics du spectre TZLN 0%, b) Ration TeO<sub>3</sub>/TeO<sub>4</sub> en fonction de l'ajout de Na<sub>2</sub>O et Tableau représentant l'ensemble des bandes caractéristiques d'un verre de tellurite avec leur attribution et leur intensité pour chaque composition [198], [200]

### IV.3. Propriétés optiques

La Fig. III.31 nous dévoile les spectres d'absorption dans l'infrarouge des verres TZLN. On peut apercevoir que plus la concentration en Na<sub>2</sub>O est importante, plus les pics d'absorption relatifs aux OH à 3.3 μm et 4.4 μm deviennent intenses. Les différentes propositions d'explication de cette observation ont été présentées lors de la comparaison entre les verres TZL et la composition 80TZN au paragraphe III.2. Cette observation confirme que le précurseur Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et le Na<sub>2</sub>O au sein du verre sont responsables d'une partie de la pollution en groupement OH.

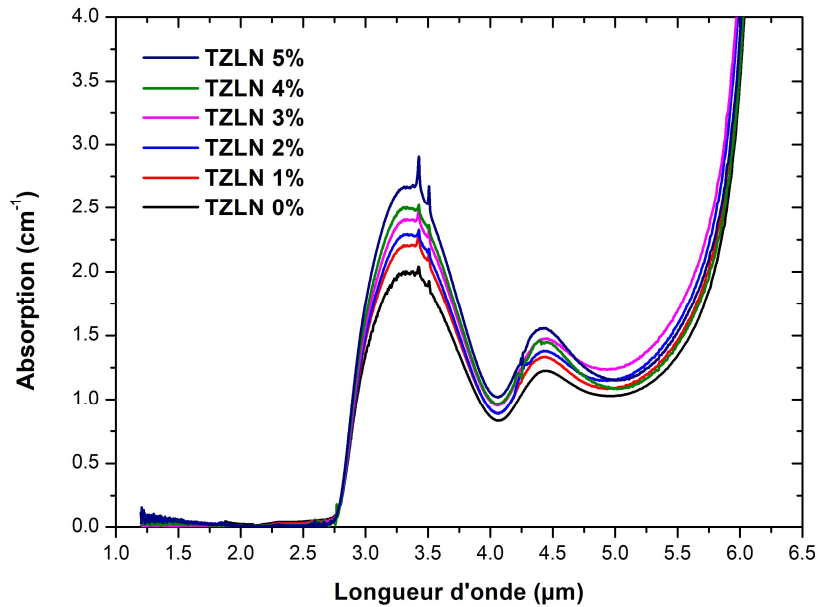


Fig. III. 31. Spectres d'absorption dans l'infrarouge des verres TZLN

L'ensemble des indices de réfraction des verres TZLN à différentes longueurs d'onde ont également été mesurés et rassemblés dans la Table. III.8. et représentés sur les Fig. III.32a & b. En observant ces deux figures, on remarque que l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans la matrice diminue l'indice de réfraction.

Les coefficients de Sellmeier A, B et C obtenus à partir de la méthode des moindres carrés sont donnés dans la Table. III.9 pour chaque composition TZLN.

Table. III. 8. Tableau récapitulant l'ensemble des indices de réfraction des verres TZLN

Compositions (mol. %)	543.5nm	632.8nm	1064nm	1550nm
TZLN 70-25-05 (0%)	2.068	2.042	2.005	1.999
TZLN 1%	2.065	2.039	1.999	1.994
TZLN 2%	2.056	2.030	1.993	1.987
TZLN 3 %	2.044	2.020	1.981	1.976
TZLN 4%	2.032	2.007	1.970	1.967
TZLN 5%	2.022	1.999	1.963	1.957

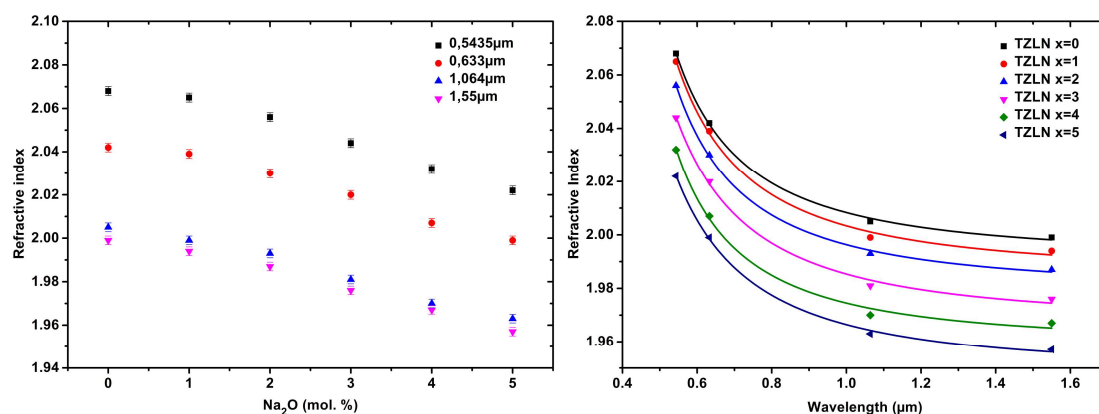


Fig. III. 32. Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  et dépendance de l'indice de réfraction en longueur d'onde en fonction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$

Table. III. 9. Tableau rassemblant l'ensemble des coefficients de Sellmeier A, B et C des compositions TZLN étudiées

Compositions (mol.%)	A	B	C ( $\mu\text{m}$ )
TZL 70-25-05 (0%)	3.384	0.583	0.321
TZLN 1%	3.272	0.670	0.310
TZLN 2%	3.335	0.584	0.320
TZLN 3%	3.106	0.764	0.292
TZLN 4%	3.362	0.477	0.335
TZLN 5%	3.051	0.749	0.287

Cette diminution de l'indice de réfraction avec l'introduction croissante d'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  peut être expliquée à l'aide de l'étude structurale Raman et de l'évolution des propriétés physiques des verres TZLN. A l'instar de l'étude du système ternaire TZL, nous avons suivi l'évolution de propriétés telles que la densité, le volume molaire, la réfraction molaire, la polarisabilité, l'OPD et la basicité optique. Toutes ces propriétés sont réunies dans la Table. III.10 et données pour chacune des compositions TZLN. L'analyse structurale Raman a permis de confirmer et mettre en évidence la rupture des oxygènes pontants et la formation des oxygènes non pontants avec l'apport de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le réseau. Une des conséquences de cette augmentation du nombre d'oxygènes non pontants est l'augmentation croissante du volume molaire avec l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Cette tendance a déjà été rapportée lors de l'étude du système binaire  $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  par Yakhkind *et al.* [201] et du système ternaire  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$  par Shen *et al.* [202]. Ainsi, cette transition vers les oxygènes non pontants conduit à une structure moins compacte due à la décroissance du nombre d'atome par unité de volume [202]. Cette affirmation est confirmée avec la diminution conjointe de la densité, de la réfraction molaire et de l'OPD. Par ailleurs, en plus de l'augmentation de liaisons non portantes engendrées par l'introduction de  $\text{Na}_2\text{O}$ , cette structure moins compacte explique la diminution de  $T_g$  que l'on a observé auparavant avec l'incorporation de  $\text{Na}_2\text{O}$ . La Fig. III.33 montre l'évolution de l'indice de réfraction et de l'OPD en fonction de la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  mais aussi l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du taux

spatial de remplissage optique  $R_m/V_m$ . A l'aide de ces deux courbes, on peut aisément voir que la diminution de l'indice de réfraction est reliée à une structure qui devient de moins en moins compacte. Sur ce dernier graphe, on obtient une droite qui nous permet de prédire et d'anticiper l'indice de réfraction d'autres compositions de cette même série TZLN.

De plus, ces liaisons non pontantes ont un caractère ionique beaucoup plus important ainsi que des énergies de liaison plus faibles [203]. En outre, les liaisons non pontantes présentent des polarisabilités plus élevées et l'indice de réfraction de la composition en dépend. Dans cette série, la polarisabilité varie peu mais on peut noter tout de même une légère décroissance quand on ajoute  $\text{Na}_2\text{O}$ . En revanche, on observe une légère augmentation de la basicité optique. Ceci peut se justifier par une plus grande basicité optique de l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.15) par rapport aux autres oxydes présents mais aussi par le fait que la basicité de groupe de l'entité  $\text{TeO}_3^-$  (0.91) soit très proche de celle de  $\text{TeO}_4^0$  (0.99) [204]. Il est important de rappeler que la basicité optique ne prend pas en considération la contribution des cations qui ici, avec l'élément tellure ne peut plus être négligée en raison de sa polarisabilité importante et de son effet sur la polarisation des ions oxydes. Par ailleurs, on peut supposer que cette augmentation de la basicité optique fait croître la sensibilité des verres TZLN à l'eau atmosphérique.

Toutes ces observations nous permettent de comprendre pourquoi l'indice de réfraction des verres TZLN diminue lorsqu'on augmente la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$ .

**Table. III. 10.** Tableau réunissant des paramètres tels que la densité  $\rho$ , la masse molaire  $M$ , le volume molaire  $V_m$ , la réfraction molaire  $R_m$ , l'indice de réfraction  $n$ , la polarisabilité  $\alpha$ , l'OPD et la basicité optique de l'ensemble des verres TZLN

Compositions (mol.%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) (±0.002)	$M$ (g/mol)	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol) (±0.01)	$R_m$ (cm <sup>3</sup> /mol) (±0.005)	$n$ 1550nm (±0.001)	$\alpha$ (Å <sup>3</sup> ) (±0.002)	OPD (mol/L) (±0.02)	$\Delta_{th}$
TZL 70-25-05 (0%)	5.565	148.36	26.66	13.32	1.999	5.28	67.52	98.45
TZLN 1%	5.495	147.49	26.84	13.37	1.994	5.30	66.76	98.62
TZLN 2%	5.455	146.63	26.88	13.32	1.987	5.28	66.37	98.78
TZLN 3%	5.423	145.76	26.88	13.22	1.976	5.24	66.08	98.95
TZLN 4%	5.358	144.90	27.04	13.22	1.967	5.24	65.38	99.11
TZLN 5%	5.333	144.04	27.01	13.11	1.957	5.20	65.16	99.28

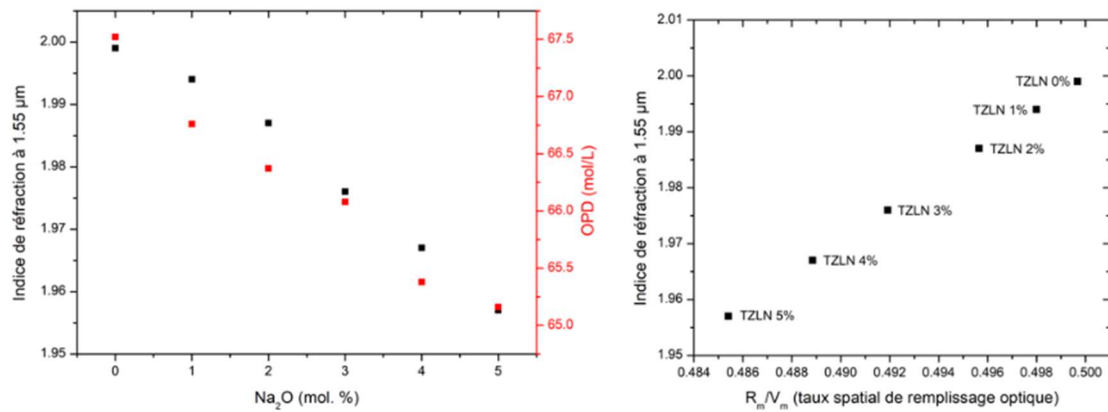


Fig. III. 33. Évolution de l'indice de réfraction et de l'OPD en fonction de la teneur en Na<sub>2</sub>O et en fonction du taux R<sub>m</sub>/V<sub>m</sub>

#### IV.4. Conductivité ionique électrique des verres TZLN

Des mesures de conductivité (Fig. III.34a) ont également été réalisées afin de suivre l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en Na<sub>2</sub>O (Fig. III.34b). Sur la Fig. III.34a, il est important de ne pas se fier à la valeur absolue de la conductivité qui est faussée. Ces courbes ont permis à partir d'une loi d'Arrhenius présentée en début de chapitre (Eq. III. 9) d'extraire la valeur de la pente et de déterminer l'énergie d'activation E<sub>a</sub> des verres de la série TZLN. On peut observer à l'aide de la Fig. III.34b que l'énergie d'activation diminue avec la concentration en Na<sub>2</sub>O. Par conséquent, l'ajout de Na<sub>2</sub>O permet de diminuer l'énergie qu'il faut fournir pour amorcer les mécanismes de diffusion des porteurs de charges au sein du réseau. Cette observation permet de confirmer la volonté première de cette étude qui était d'incorporer des ions Na<sup>+</sup> connus pour leur bonne conductivité ionique afin d'améliorer les propriétés conductrices de notre matrice TZL.

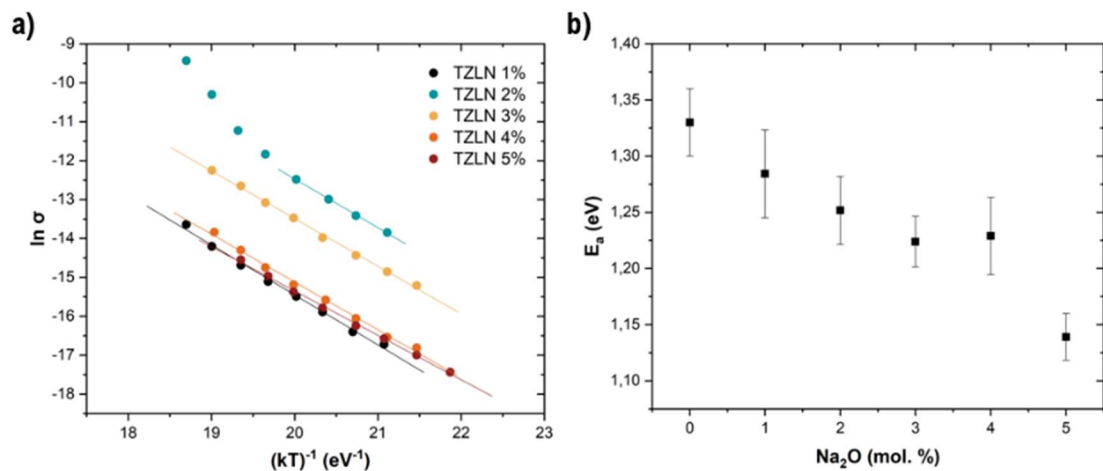


Fig. III. 34. Conductivité des verres TZLN et Évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en Na<sub>2</sub>O



## V. Synthèse des fibres hybrides tellurite/métal

Dans ce paragraphe, nous rapportons l'élaboration de la fibre hybride tellurite-métal en détaillant le procédé de fabrication et en se focalisant sur la qualité de l'interface verre-métal, la continuité des électrodes le long de la fibre optique et le développement de techniques afin de connecter les électrodes à un circuit électrique externe.

### V.1. Choix des matériaux

Pour sélectionner les matériaux, nous nous sommes appuyés sur la littérature présentée dans le Chapitre 2 mais aussi sur l'expérience du laboratoire, notamment en reprenant les premiers travaux de C. Strutynski [7].

Ainsi, pour les matériaux vitreux, nous avons choisi de conserver les compositions étudiées par C. Strutynski (cœur : 80 TeO<sub>2</sub> – 10 ZnO – 10 Na<sub>2</sub>O [T<sub>g</sub> = 285°C] et gaine : 60 TeO<sub>2</sub> – 5 ZnO – 20 Na<sub>2</sub>O – 15 GeO<sub>2</sub> [T<sub>g</sub> = 272°C]) mais également les compositions TZL que nous avons identifiées précédemment et qui ont l'avantage de présenter une T<sub>g</sub> plus élevée (cœur : TZL 70-25-05 [T<sub>g</sub> = 365°C] et gaine : TZL 65-30-05 [T<sub>g</sub> = 360°C]).

Pour les électrodes métalliques, plusieurs alliages ont été testés au cours de cette thèse mais les travaux se sont focalisés sur l'alliage Au<sub>80</sub>Sn<sub>20</sub> (wt. %) dont le diagramme binaire est représenté à la Fig. III.35, qui a déjà fait ses preuves dans la littérature et qui répond aux critères de compatibilité avec un eutectique présentant une T<sub>F</sub> de 282°C située en dessous de la température de fibrage du duo de composition TZL sélectionné et un CET de  $1.6 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  très proche de ces mêmes compositions. De plus, l'or a l'avantage de présenter une excellente conductivité électrique, et une forte résistance à la corrosion qui lui vaut par ailleurs d'être utilisé dans les circuits imprimés pour préserver les conducteurs en cuivre ou en argent des phénomènes d'oxydation. Son association avec l'étain permet d'abaisser considérablement sa température de fusion.

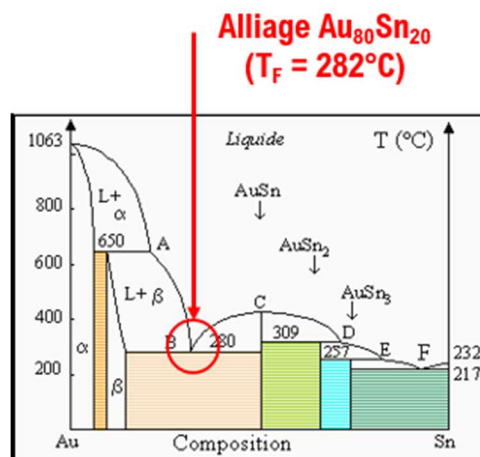
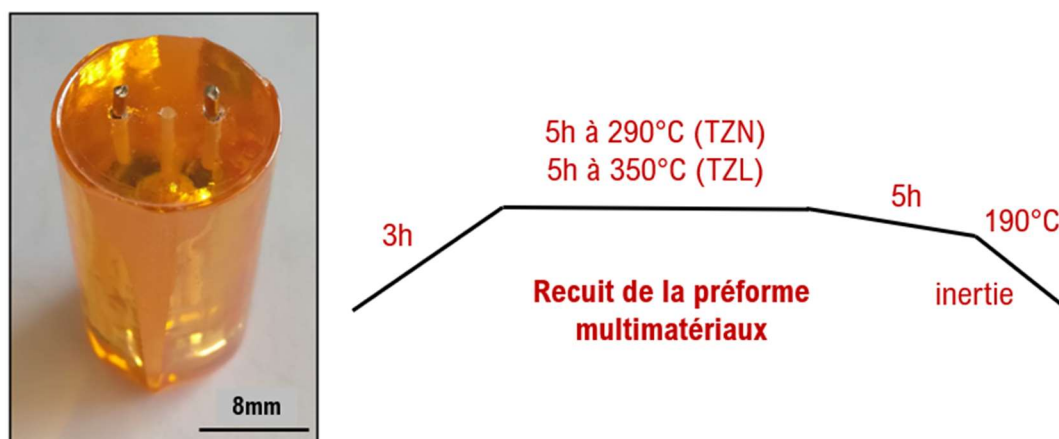


Fig. III. 35. Diagramme binaire Or-Etain

## V.2. Préparation de la préforme multimatériaux

Dans un premier temps, on prépare une préforme avec une structure double indice classique comme nous l'avons présentée plutôt avec l'association des techniques Built-in-Casting et Rod-in-Tube illustrées à la Fig. III.5. Pendant l'étape de perçage, en complément du trou central où la tige cœur-gaine obtenue par BiC est insérée, deux trous supplémentaires de 1.1 mm de diamètre sont percés de part et d'autre à égale distance pour l'insertion des électrodes métalliques de 1 mm de diamètre (Fig. III.36). La profondeur des trous dépend de la hauteur initiale de la préforme mais le trou central est toujours légèrement plus profond afin qu'au moment du fibrage le cœur arrive avant les électrodes métalliques.

Avant fibrage, la préforme multimatériaux subit une longue étape de consolidation et recuit où il est important de monter et descendre lentement en température afin de ne pas choquer et fissurer le verre qui a déjà subi une première étape de recuit lors de sa synthèse (Fig. III.36). Pendant cette étape, les fils métalliques commencent à fondre et à combler les espaces vacants permettant d'améliorer l'adhérence et l'interface verre/métal.



**Fig. III. 36.** Préparation de la préforme multimatériaux avec l'insertion des fils métalliques et profil de température de l'étape de recuit avant fibrage

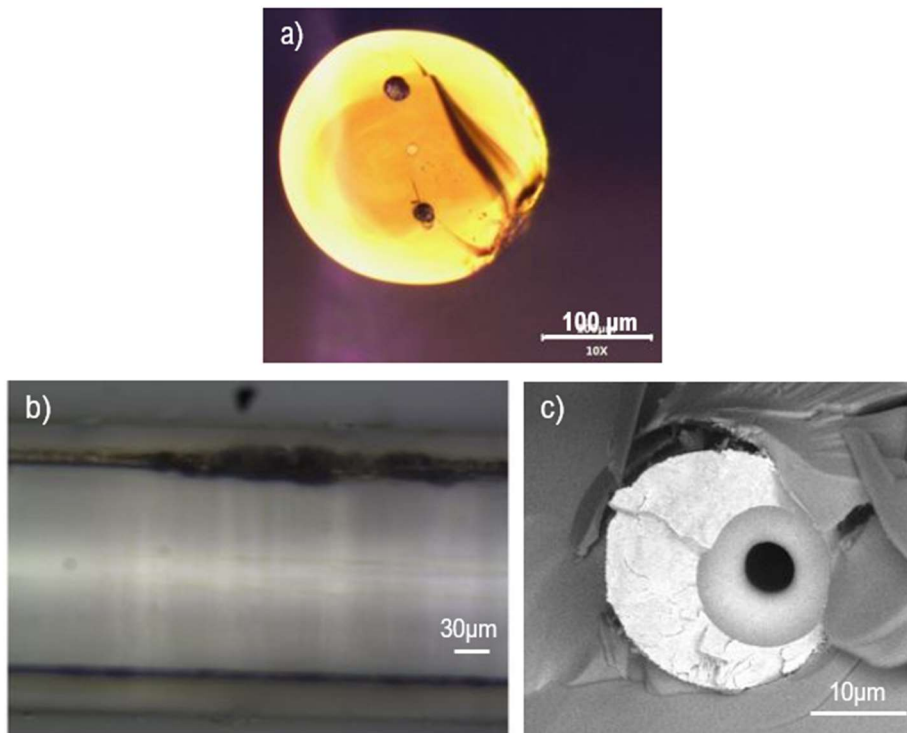
## V.3. Fibrage des fibres tellurite/métal et amélioration de l'interface verre/métal avec TZL

Après fabrication des préformes hybrides, celles-ci sont fibrées. Le co-fibrage est concluant et nous obtenons plusieurs mètres de fibres avec électrodes tout en conservant la géométrie initiale de la préforme (Fig. III.37a).

Tout d'abord, pour les fibres TZN/métal, plusieurs observations ont pu être faites. Premièrement, les fibres sont fragiles et difficiles à manipuler. Ensuite, en regardant les fibres longitudinalement à l'aide d'une binoculaire, on aperçoit bien les deux électrodes le long de la fibre (Fig. III. 37b). Cependant, on visualise

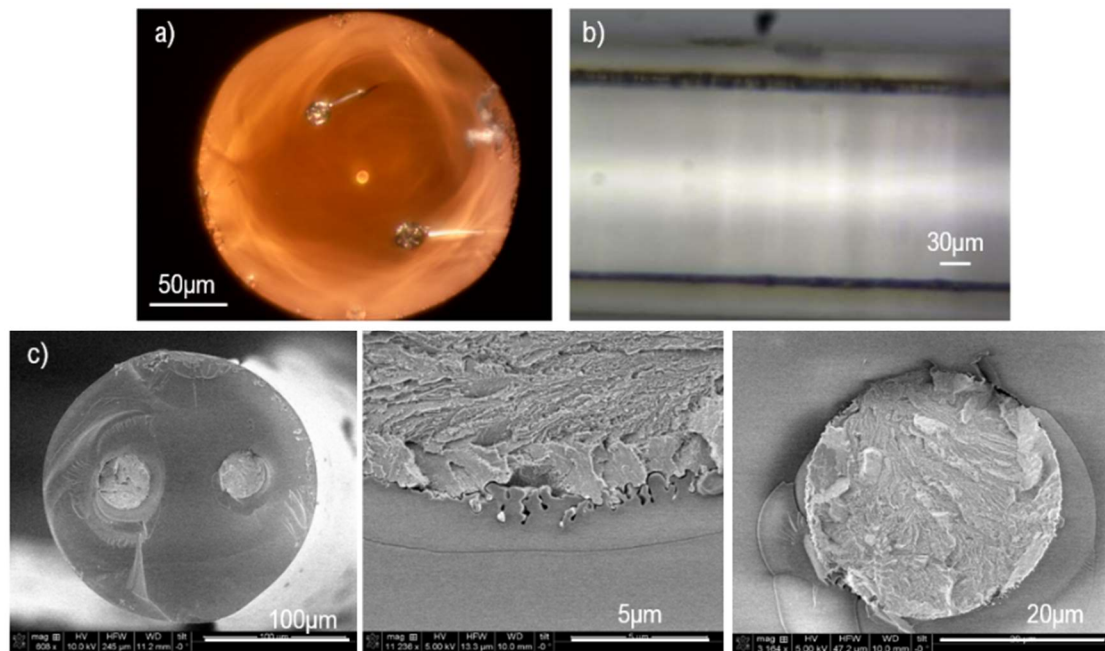
également l'apparition régulière de bourrelets induits par un écoulement irrégulier du métal au moment du fibrage (passage des électrodes en « grappe »). Enfin, au MEB (Fig. III. 37c), on observe aussi des bulles à l'interface verre/métal, probablement dues à une mauvaise interface verre/métal et à un dégazage lors du fibrage.

Pour pallier à cela, nous avons décidé de choisir une autre composition de verre de tellurite avec des propriétés mécaniques plus élevées et une  $T_g$  plus grande afin de réaliser un recuit de la préforme hybride à température plus élevée pour améliorer l'adhérence verre/métal. Ce sont donc ces observations qui sont à l'origine de la transition vers les verres TZL et l'exploration de son diagramme ternaire.



**Fig. III. 37.** a) Image de la section de la fibre hybride TZN/métal prise au microscope. b) Image de la tranche de la fibre prise à la binoculaire témoignant de l'apparition de bourrelets et des irrégularités de diamètre des électrodes métalliques. c) Présence de bulles à l'interface verre/métal observé au MEB

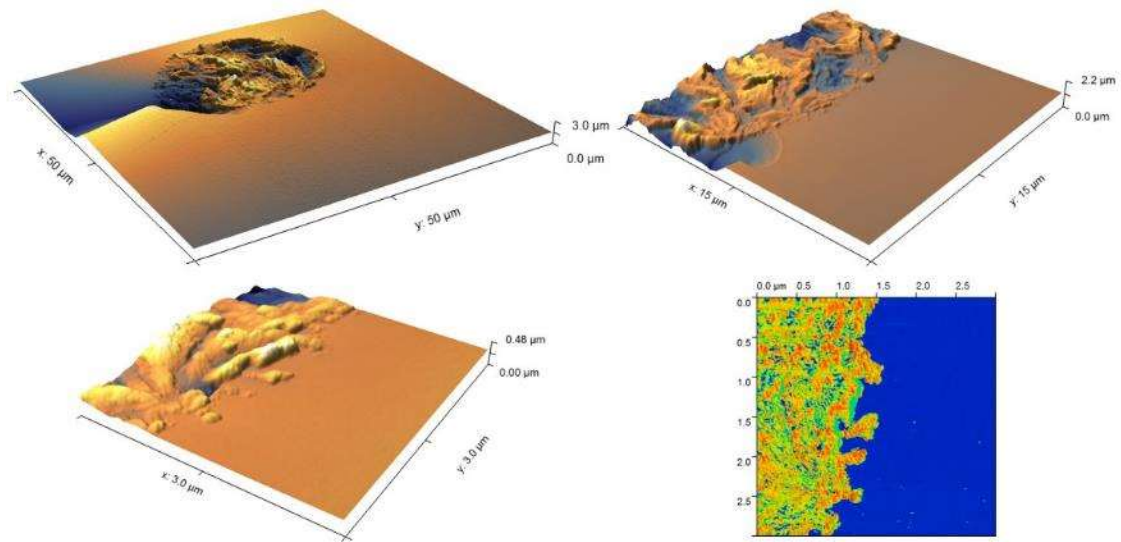
Visuellement, après fibrage, l'état des fibres hybrides TZL/métal semble plus propre et moins fragile mécaniquement. Cette observation est vérifiée dans un premier temps avec la clive obtenue plus facilement (Fig. III.38a) et la qualité des électrodes le long de la fibre vue à la binoculaire (Fig. III.38b). En effet, on ne voit plus d'irrégularités, prouvant ainsi un meilleur écoulement du métal lors du fibrage. De plus, au MEB (Fig. III.38c), lorsqu'on regarde la section transversale de la fibre, on peut noter également l'absence de bulles à l'interface verre/métal. On observe cependant des microfissures qui peuvent être dues à d'éventuels désaccords thermomécaniques.



**Fig. III. 38.** a) Image de la section de la fibre hybride TZL/métal prise au microscope. b) Image de la tranche de la fibre prise au binoculaire. c) Image de la section de la fibre hybride TZL/métal vu au MEB pour vérifier la qualité de l'interface verre/métal

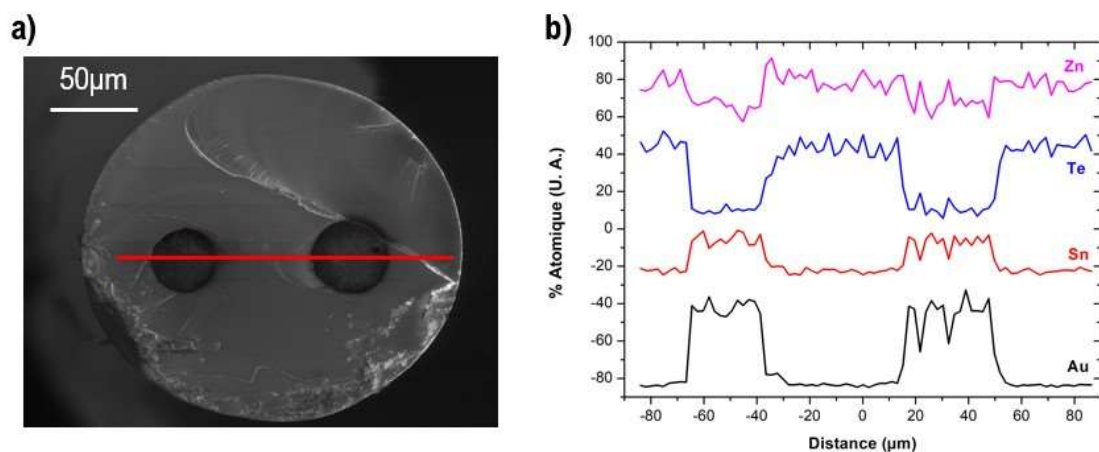
Enfin, pour compléter ces premières observations au MEB, une analyse par AFM (Atomic Force Microscopy) a été employée dans le but de regarder la topographie de la surface de la fibre et la phase. Les images AFM de la Fig. III.39 ont été obtenues à l'aide d'un AFM Veeco modèle Dimension V SPM, en mode « tapping ». Dans ce mode, en balayant la surface de la fibre avec la pointe d'une sonde, il est possible d'obtenir simultanément une représentation 3D de la topographie de la surface à partir de l'évolution de l'amplitude du déplacement décrit par la pointe et une image de phase illustrant l'interaction entre la pointe et la surface apportant des informations telles que l'adhérence ou la rigidité permettant de délimiter des matériaux différents.

Ainsi, toutes ces caractérisations nous permettent d'affirmer que la réalisation d'un recuit avant fibrage plus haut en température ( $70^{\circ}\text{C}$  au-dessus de la  $T_F$  de l'alliage  $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ ) grâce à l'utilisation de compositions à plus hautes  $T_g$  a permis d'améliorer considérablement la qualité des électrodes et l'interface verre/métal le long de la fibre. Ce changement a conduit à un écoulement plus régulier du métal lors du fibrage, réduisant ainsi les irrégularités de diamètres des électrodes et les défauts aux interfaces.



**Fig. III. 39.** a) Images topographiques et de phase de la fibre par AFM pour vérifier la qualité de l'interface verre/métal (zoom progressif)

Les fibres ont été aussi étudiées par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) pour une analyse élémentaire sur la section de la fibre. Un profil a été réalisé le long d'une ligne passant par les deux électrodes et le cœur de la fibre (trait rouge sur la Fig. III.40a) afin de détecter d'éventuelles déviations stœchiométriques ou une inter-diffusion entre le verre et le métal pouvant nous alerter sur une possible altération des propriétés optiques du verre et par conséquent de la fibre. Sur le graphique Fig. III.40b, 0  $\mu\text{m}$  correspond au cœur de la fibre et les différentes courbes obtenues pour chaque élément ont été translatées verticalement pour une meilleure visibilité. On peut noter logiquement à l'emplacement des électrodes une augmentation des éléments Au et Sn composant l'alliage des électrodes et une disparition des éléments Te et Zn intervenant dans nos compositions.



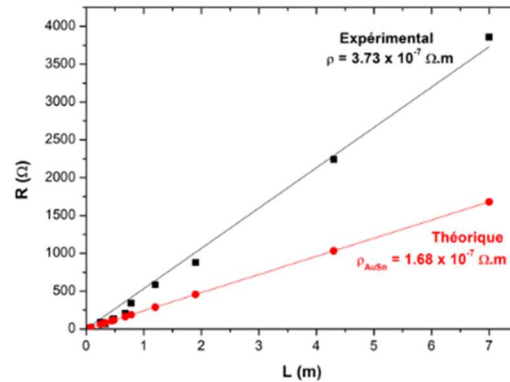
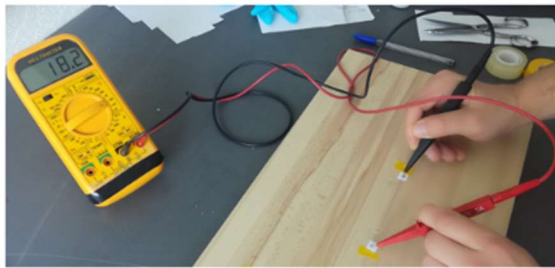
**Fig. III. 40.** a) Profil choisi pour l'analyse élémentaire par EDX (trait rouge) passant par les deux électrodes et le cœur de la fibre. b) Évolution élémentaire le long de ce profil

Enfin, après plusieurs fibrages, nous avons remarqué que l'arrivée des électrodes entraînait une diminution de tension lors du processus d'étirage et que celle-ci chutaient brutalement créant des grosses électrodes au début du fibrage avant de se stabiliser. Cette chute brutale est responsable de l'épuisement rapide du métal, limitant ainsi la possibilité d'obtenir des longueurs de fibres hybrides plus conséquentes. De plus, l'incertitude d'erreur sur la longueur des trous percés ( $\pm 100\mu\text{m}$ ) amène généralement l'arrivée d'une électrode avant l'autre. Ainsi, ces deux observations conjuguées entraînent l'obtention d'une fibre hybride avec des grosses électrodes asymétriques en termes de diamètre au début du fibrage, rendant ce premier tronçon souvent inutilisable. Après plusieurs essais, pour pallier à cela, nous avons retenu comme solution de démarrer le fibrage par des petits diamètres de fibres afin de limiter l'écoulement du métal. On maintient ensuite ces conditions jusqu'à ce que les deux électrodes soient présentes au sein de la fibre. En procédant de cette manière, on limite la consommation des électrodes en début de fibrage et on obtient des électrodes de diamètre similaire pour la suite du fibrage.

#### V.4. Vérification de la continuité des électrodes et mesure de résistivité

Enfin, nous avons vérifié la continuité des électrodes le long de la fibre à l'aide d'un multimètre et de contacts réalisés avec de la laque d'argent ou une solution InGa déposée aux extrémités de la fibre (Fig. III.41). La mesure d'une résistance finie signifie que au moins une des deux les électrodes est continue, ceci a été confirmé sur plusieurs mètres de fibres, jusque 7 mètres. Nous observons certaines discontinuités pour des tronçons en fin de fibrage dues probablement à l'épuisement du métal qui conduit progressivement à un écoulement irrégulier. A partir de cette caractérisation, sur ce même tronçon de 7 m, nous avons prélevé plusieurs longueurs de fibre hybride et mesuré leur résistance électrique en ohm. Pour chaque longueur, le diamètre des électrodes a été mesuré à l'aide d'un microscope pour visualiser d'éventuelles fluctuations de diamètres sur l'ensemble des 7 m. On a estimé un diamètre moyen de  $23\ \mu\text{m}$  pour une première électrode et un diamètre moyen de  $19\ \mu\text{m}$  pour la seconde. Sur la Fig. III.41, nous avons ensuite tracé en noir la résistance électrique  $R$  en fonction de la longueur  $L$  à température ambiante. A l'aide d'une régression linéaire (Eq. III.16), il est possible de mesurer la pente de la droite obtenue et de remonter à la résistivité expérimentale  $\rho$  des fibres hybrides ( $3.73 \times 10^{-7}\ \Omega\cdot\text{m}$ ). La surface  $S$  correspond à l'aire totale des deux électrodes. En parallèle, nous avons tracé en rouge sur le même graphique la courbe théorique attendue à partir de la valeur de la résistivité des fils  $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$  donnée par le fournisseur ( $1.68 \times 10^{-7}\ \Omega\cdot\text{m}$ ). Cet écart peut être expliqué par la fluctuation de diamètre des deux électrodes entraînant une variation de la valeur de la surface calculée, une contamination des électrodes pendant le fibrage et/ou des résistances de contact lors de la mesure (mouillage de la laque, contact pointes et laques...).

$$R = \frac{\rho}{S} \cdot L \quad (\text{Eq. III. 16})$$



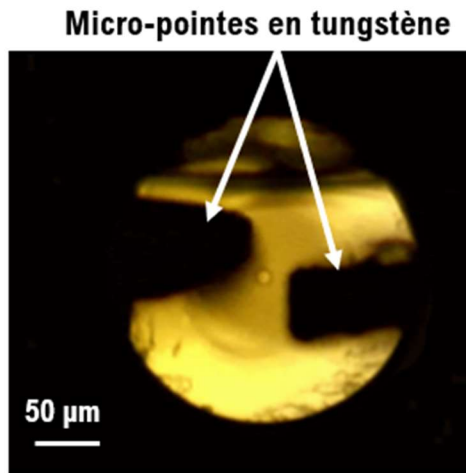
**Fig. III. 41.** Vérification de la continuité des électrodes le long de la fibre hybride en mesurant la résistance électrique à l'aide d'un multimètre et  $R = f(L)$  afin de comparer la résistivité expérimentale en noire avec la valeur théorique en rouge

### V.5. Techniques mises en place pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe

Après la préparation des fibres hybrides, une des étapes majeures a été de développer une ou des techniques pour accéder aux électrodes insérées dans la fibre afin de les connecter à un circuit électrique externe et notamment à un générateur de tension. Cette partie de l'étude est essentielle pour pouvoir rendre utilisable et exploitable les fibres réalisées et générer des fonctionnalités électro-optiques. Chaque technique développée présente des avantages et des inconvénients. C'est pourquoi, malgré ces techniques mises en place, il reste encore beaucoup de travail à effectuer afin de développer une méthode performante et simple répondant à toutes les exigences.

#### ➤ **Par apposition de micro-pointes sur la section de la fibre**

La première technique développée a été d'apposer des micro-pointes en tungstène sur les électrodes en sortie de fibre à l'aide d'une microstation où il est possible de contrôler leur position en XYZ (Fig. III.42). Une caméra CCD installée provisoirement dans la continuité de la fibre nous permet de contrôler nos mouvements et de situer dans l'espace les micro-pointes par rapport à la section transversale de la fibre et aux électrodes. Ces micro-pointes étant reliées à un générateur de tension, il est possible de venir délivrer un champ électrique à la fibre si les deux contacts sont bons. Un inconvénient majeur que l'on a pu noter est qu'une fois la première pointe apposée, lorsqu'on vient approcher la seconde pointe, on fait légèrement bouger la fibre causant la perte du premier contact.



**Fig. III. 42.** Apposition de micro-pontes en tungstène en sortie de fibre pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe

➤ **Par polissage mécanique sur la tranche des fibres**

Dans un second temps, nous avons voulu préserver les faces d'entrée et de sortie de la fibre de façon à les réserver à l'injection et la collection d'un signal optique. C'est pourquoi, nous avons essayé d'accéder aux électrodes sur la tranche des fibres. La première tentative a été de venir gratter au scalpel mais les fibres étant fragile mécaniquement et difficile à manipuler, l'essai n'a pas été très concluant. Par la suite, nous nous sommes inspirés des travaux de K. Guo *et al.* [205] qui ont développé un montage afin de polir mécaniquement la tranche de la fibre dans le but d'exposer le cœur de celle-ci à l'extérieur en enlevant une épaisseur de gaine et de réaliser ensuite une structure particulière de fibre à réseau de Bragg (FBG) (Fig. III.43c). Nous avons élaboré un dispositif similaire qui consiste à maintenir la fibre en tension aux deux extrémités, puis de venir faire reposer la zone d'intérêt sur une roulette motorisée sur laquelle on a fixé un papier abrasif de SiC x600 dont on contrôle la vitesse et le sens de rotation (Fig. III.43). En tournant, le papier abrasif vient polir mécaniquement la fibre et nous pouvons suivre l'avancement du polissage à l'aide d'une caméra CCD (Fig. III.43b). Une fois l'électrode atteinte, il a été possible d'établir un contact électrique après séchage d'une goutte de laque d'argent déposée dans laquelle on est venu préalablement insérer un petit fil de cuivre. L'inconvénient de cette technique est le taux de réussite relativement faible dû à la fragilité mécanique des fibres tellurites qui cassent régulièrement une fois mise en tension sur le montage ou lors du déplacement pour leur utilisation. En revanche, cette technique peut être particulièrement intéressante dans le cadre de fibres plus robustes.



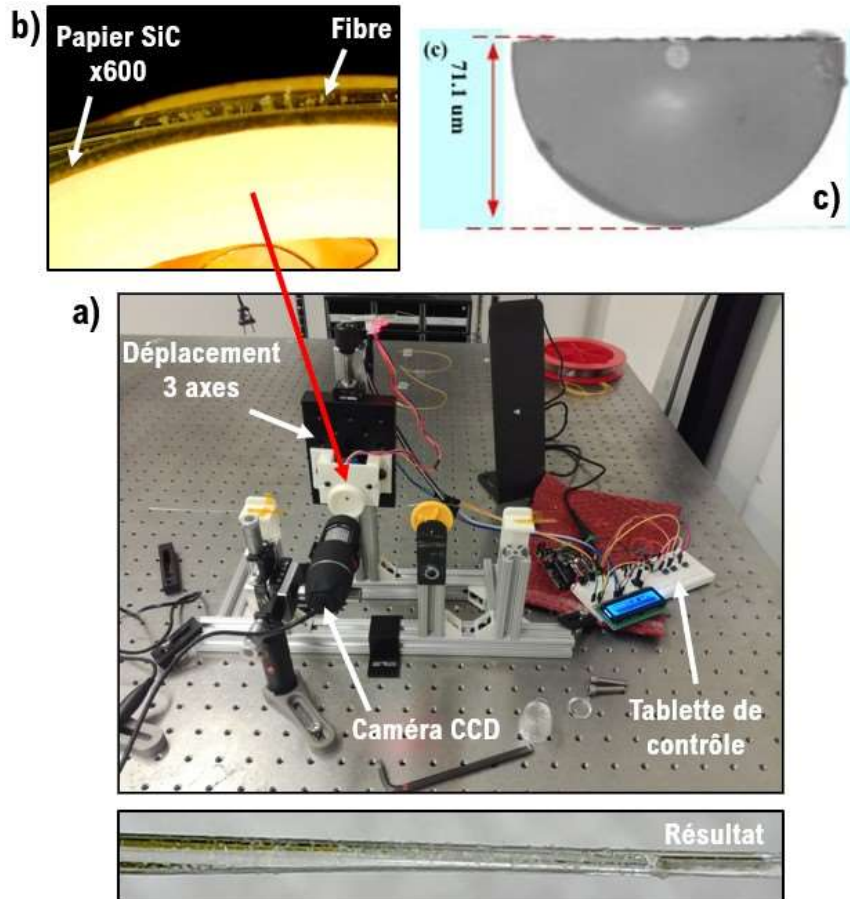


Fig. III. 43. a) Système mis en place pour polir mécaniquement la tranche d'une fibre afin d'accéder aux électrodes métalliques. b) Zoom sur la roulette où est déposée le papier de SiC et sur lequel la fibre est polie par rotation. c) Travaux de K. Guo et al. : polissage pour exposer le cœur de la fibre

## VI. Simulation numérique par éléments finis de la fibre hybride tellurite/métal

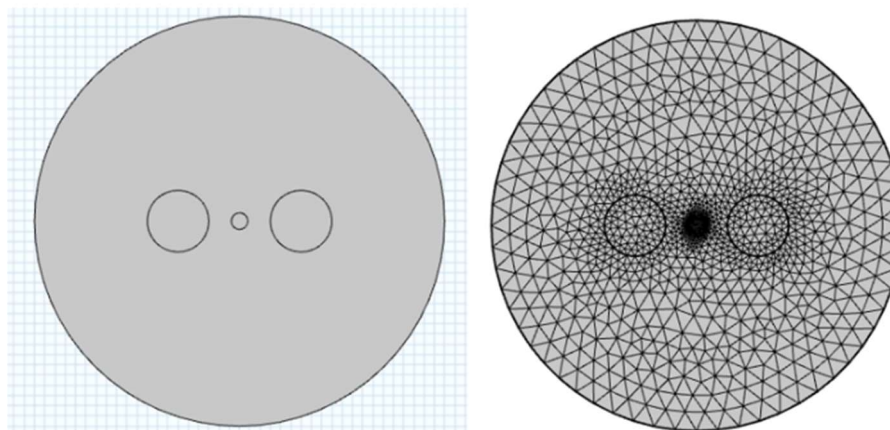
Afin de compléter nos travaux, nous avons effectué des simulations numériques par éléments finis à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics dans le but d'analyser et cartographier l'évolution du champ électrique sur la section transversale de la fibre pour différentes distances électrode-électrode et tensions appliquées. Nous avons aussi simulé l'évolution des pertes optiques de la fibre en fonction de la distance cœur-électrode afin de voir si la présence d'électrodes métalliques et/ou d'un fort champ électrique statique au plus près du cœur pouvaient induire des pertes supplémentaires.

### VI.1. Modélisation 2D de la section de la fibre

Pour cela, nous avons modélisé la section transversale de la fibre hybride : 200 μm pour le diamètre total de la fibre, 8 μm pour le diamètre du cœur, 30 μm pour le diamètre des deux électrodes et une distance électrode-électrode centre à centre variable entre 40 μm et 160 μm (Fig. III.44). Une fois, les paramètres géométriques imposés, il est nécessaire d'assigner un matériau et ses propriétés pour chaque composant.

On peut soit directement sélectionner un matériau dans la base de données du logiciel soit entrer soi-même les propriétés d'un matériau. Il est important de noter que suivant les grandeurs que l'on souhaite simuler, on doit choisir initialement un module de calcul. Or, en fonction de ce choix, le logiciel sélectionne ou demande directement les propriétés importantes du matériau pour pouvoir réaliser ce type de calcul et simulation. Dans le cadre de notre étude, nous voulions simuler des grandeurs telles que le champ électrique et les pertes optiques. C'est pourquoi, nous avons choisi respectivement le module AC/DC modèle Électrostatique et le module Waves Optics. Pour le module AC/DC modèle Électrostatique, l'unique propriété demandée était la permittivité relative des différents matériaux tandis que pour le module Waves Optics, il était nécessaire de renseigner les valeurs de la partie réelle et imaginaire de leur indice de réfraction. Toutes ces propriétés sont données dans le tableau à la Fig. III.44. Pour les électrodes métalliques, par simplification, nous avons choisi l'or dont les propriétés ont été récupérées via le site *Refractiveindex.info* tandis que pour le cœur et la gaine, nous avons renseigné les valeurs obtenues pour les compositions TZL 70-25-05 (cœur) et TZL 65-30-05 (gaine).

Enfin, un maillage fin de la pièce avec des éléments triangulaires a été effectué et affiné dans les zones d'intérêt telles que le cœur de la fibre et la frontière électrode/verre.



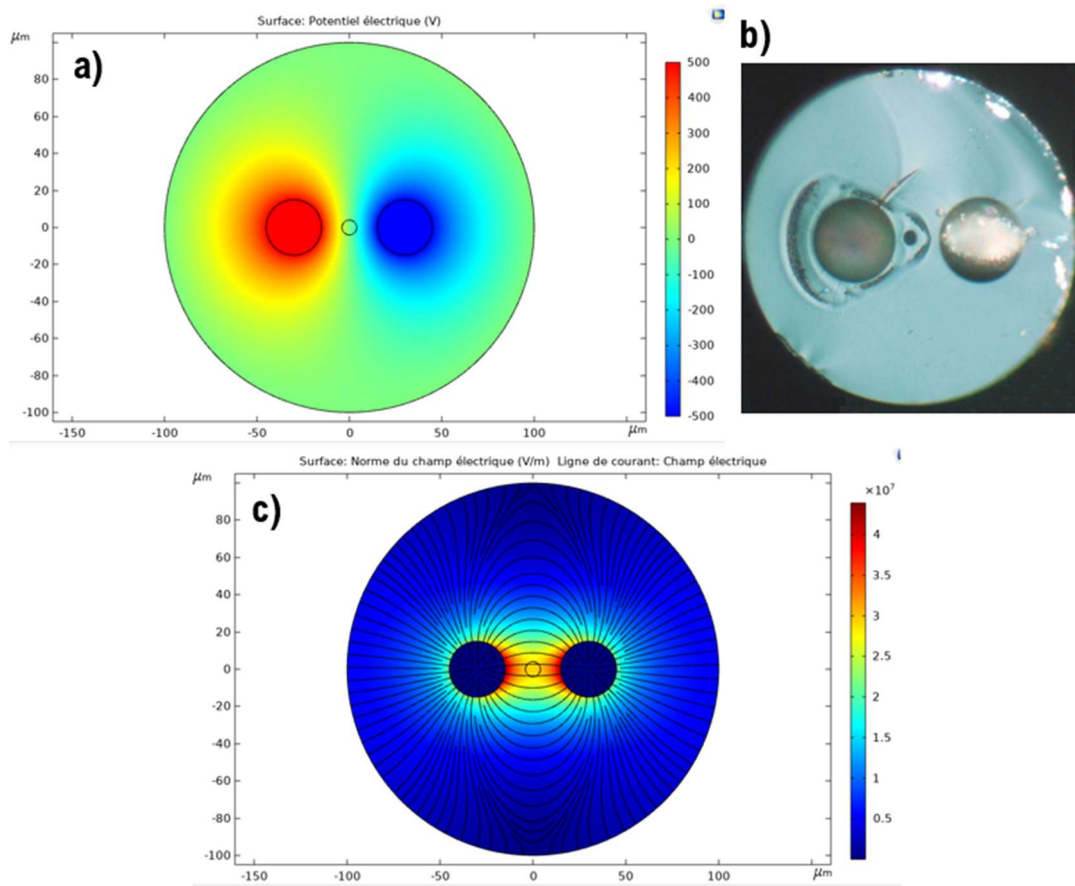
Matériau	Permittivité relative	Indice de réfraction à 1.55 $\mu\text{m}$
Or	$-115.13 + 11.259 \cdot i$	$0.52406 + 10.742 \cdot i$
TZL 70-25-05	4	1.999
TZL 65-30-05	4	1.980

Fig. III. 44. Modélisation 2D et maillage de la section transversale de la fibre hybride. Tableau récapitulatif de l'ensemble des propriétés matériaux demandées et renseignées par le logiciel

## VI.2. Simulation de l'évolution du champ électrique au sein de la fibre

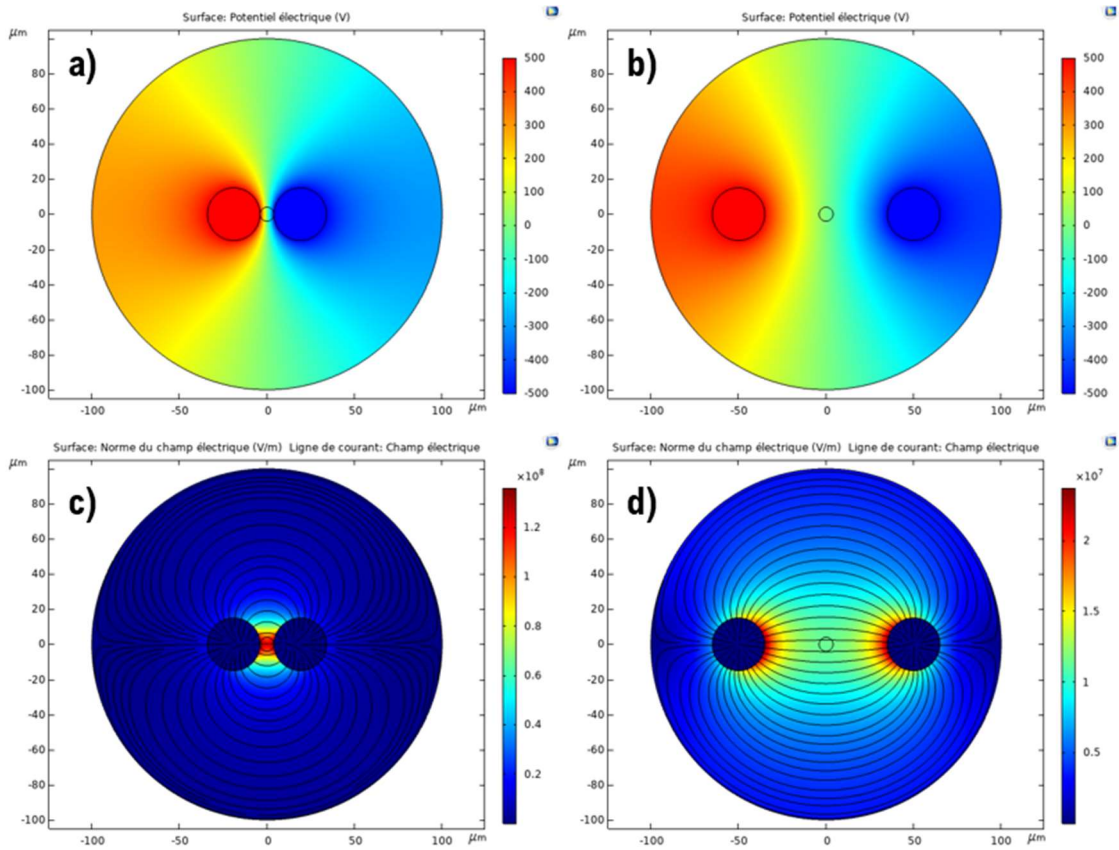
Nous nous sommes intéressés à simuler l'évolution du champ électrique au sein de la fibre dans le but d'avoir l'ordre de grandeur des valeurs de champ électrique atteignables selon différents paramètres tels que la tension appliquée aux électrodes et la distance électrode-électrode. En effet, il est important de connaître ces valeurs afin de trouver un compromis entre un champ électrique suffisamment fort pour induire une variation élevée de l'indice de réfraction dans le cœur et générer des fonctionnalités électro-optiques ( $10^8$  V/m conduit à une variation de l'indice de réfraction de  $10^{-3}$  et au minimum  $10^6$  V/m est nécessaire [206]) et un champ électrique suffisamment faible pour ne pas dépasser la rigidité diélectrique des verres TZL mesurée à 5 MV/m qui viendrait endommager la fibre hybride. Cette dernière valeur a été estimée préalablement à l'aide du dispositif de mesure de la tension de claquage décrit dans le premier paragraphe de ce chapitre.

Comme conditions limites, nous avons choisi tout d'abord d'appliquer une tension  $+V_0$  à l'anode (électrode gauche) et une tension  $-V_0$  à la cathode (électrode droite). L'avantage d'imposer une configuration  $+V_0$  et  $-V_0$  est de forcer les conducteurs à être en influence totale et d'obtenir un champ électrique le plus uniforme possible au sein du cœur. En revanche, la question qui s'est posée est le choix d'attribuer une seconde condition limite ou non au système en mettant à la terre, i.e. d'imposer un potentiel nul à la surface externe de la fibre, surface en contact avec l'environnement extérieur malgré que la gaine ne soit pas un matériau conducteur. D'après les travaux de polarisation thermique d'une fibre hybride à base de verre de silice de N. Myrén *et al.* [143] (Fig. III.45b) et W. Margulis *et al.* [207], on peut visualiser respectivement des régions de déplétion autour des électrodes pour une configuration anode  $+V_0$  / cathode 0V et une configuration anode  $+V_0$  / anode  $+V_0$ . En choisissant de mettre la surface externe de la fibre à la terre, le champ électrique simulé se répartit de façon à coïncider avec les régions de déplétion obtenues expérimentalement (Fig. III.45). Selon les auteurs, l'air environnant fournit les charges négatives nécessaires pour maintenir une mise à la terre de la surface, même sans contact électrique physique [143]. Cette condition est celle qui permet d'obtenir des simulations numériques les plus en accord avec la réalité [206]. Cependant, après plusieurs essais, nous avons décidé de ne finalement pas imposer cette condition limite pour la suite de l'étude car elle n'a pas une influence majeure sur les tendances observées de l'évolution du champ électrique (Fig. III.45c avec condition limite et Fig. III.46d sans condition limite à la surface). De plus, les lignes de champ semblent plus cohérentes sans condition limite car les lignes de champ issues d'un des conducteurs retournent de manière symétrique vers l'autre conducteur, contrairement à la Fig. III.45c où apparaissent des couplages entre les électrodes et la surface de la fibre.

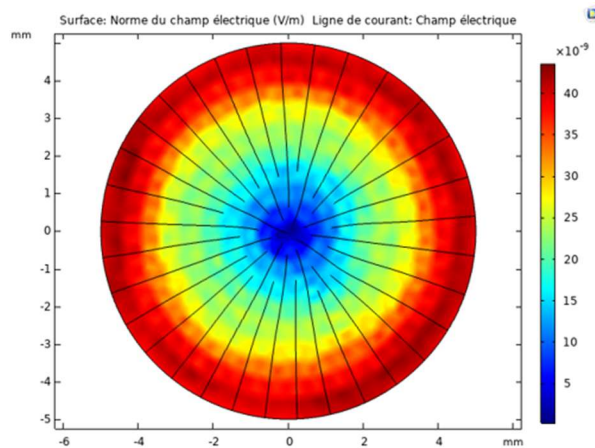


**Fig. III. 45.** Condition limite avec mise à la terre de la surface externe de la fibre : a) Simulation de l'évolution du potentiel électrique au sein de la fibre après application d'une tension  $V_0 = 100V$ . b) Travaux de polarisation thermique de N. Myrén et al. [143] où on peut voir une région de déplétion autour d'une des électrodes pour une configuration Anode  $+V_0$  et Cathode  $0V$ . c) Simulation de l'évolution du champ électrique avec ses lignes de champ dans les mêmes conditions

Les Fig. III.46a et III.46b illustrent l'évolution du potentiel électrique au sein de la fibre (sans condition limite à la surface et avec l'application d'une tension  $+V_0 = 500V$  à l'anode et  $-500V$  à la cathode soit une différence de potentiel de  $1000V$ ) pour différentes distances électrode-électrode. De même, les Fig. III.46c et III.46d montrent l'évolution du champ électrique au sein de la fibre pour les mêmes conditions. Plusieurs analyses ont été réalisés à partir de ces données. Tout d'abord, on peut voir la présence de lignes de champ au sein des conducteurs : la Fig. III.47 montre l'évolution du champ électrique au sein d'un des conducteurs. La distribution est radiale et les valeurs obtenues de l'ordre de  $10^{-8}$  V/m sont négligeables par rapport aux valeurs de champ à l'extérieur des électrodes.



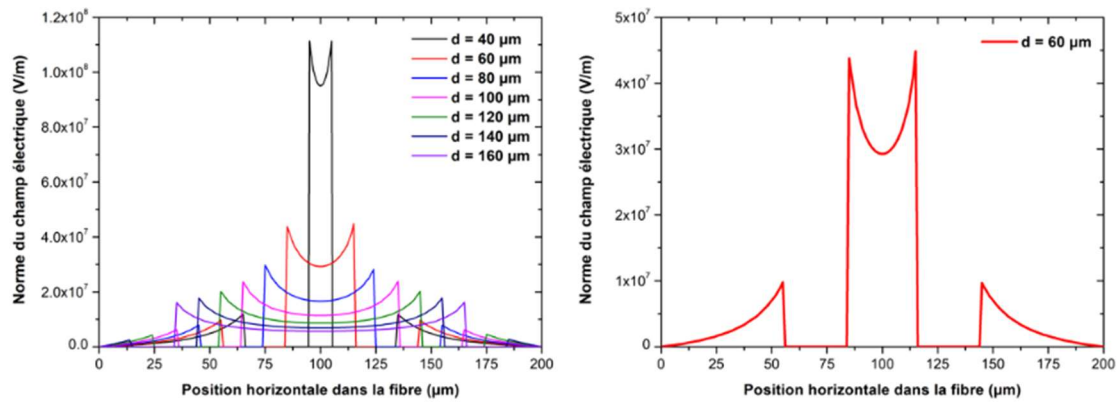
**Fig. III. 46.** Sans condition limite à la surface de la fibre : Simulation de l'évolution du potentiel électrique au sein de la fibre après application d'une tension  $V_0 = 100V$  a) pour une distance électrode-électrode centre à centre de  $40\mu m$  et b) pour une distance de  $100\mu m$ . Simulation de l'évolution du champ électrique avec ses lignes de champ dans les mêmes conditions c) pour une distance de  $40\mu m$  et d) pour une distance de  $100\mu m$



**Fig. III. 47.** Évolution du champ électrique au sein des conducteurs

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la norme du champ électrique  $E(x, y = 0)$  en fonction de  $d$  la distance électrode-électrode en suivant une coupe horizontale de la section de la fibre passant par le cœur et les deux électrodes (Fig. III.48). La position  $x = 0 \mu m$  correspond à l'extrémité gauche de la fibre,  $100 \mu m$  au centre de la fibre et  $200 \mu m$  à l'extrémité droite de la fibre. On visualise bien une symétrie des courbes par rapport à l'axe  $Oy$  et une extinction du champ à l'emplacement des électrodes. Le champ électrique est

maximal entre les deux électrodes avec une forme de cuvette dont le minimum se situe au centre de la fibre donc dans le cœur. On observe logiquement que plus les électrodes sont proches entre elles, plus le champ est intense.



**Fig. III. 48.** Évolution du champ électrique en fonction de la distance électrode-électrode le long du diamètre passant par le cœur de la fibre et les deux électrodes (100µm correspond au centre de la fibre)

Les Fig. III.49a et Fig. III.49b représentent l'évolution de la norme du champ électrique au centre du cœur de la fibre en position ( $x = 0$  ;  $y = 0$ ) en fonction de la distance électrode-électrode et de la tension appliquée. Ici aussi, plus les électrodes sont proches entre elles, plus le champ électrique est intense dans le cœur. En revanche, il varie peu pour une distance inter-électrode de 130µm. La même étude a été réalisée à la Fig. III.49c pour un point proche de l'électrode pris à 1 µm de sa surface. L'objectif de ces graphes est d'évaluer les meilleurs paramètres pour obtenir le champ électrique le plus intense dans le cœur tout en évitant de dépasser la rigidité diélectrique des verres TZL (tracée ici en rouge en pointillé) en tout point de la fibre. Ainsi, en combinant ces deux graphes, on constate que quelques dizaines de volts suffisent à induire un champ électrique suffisant.

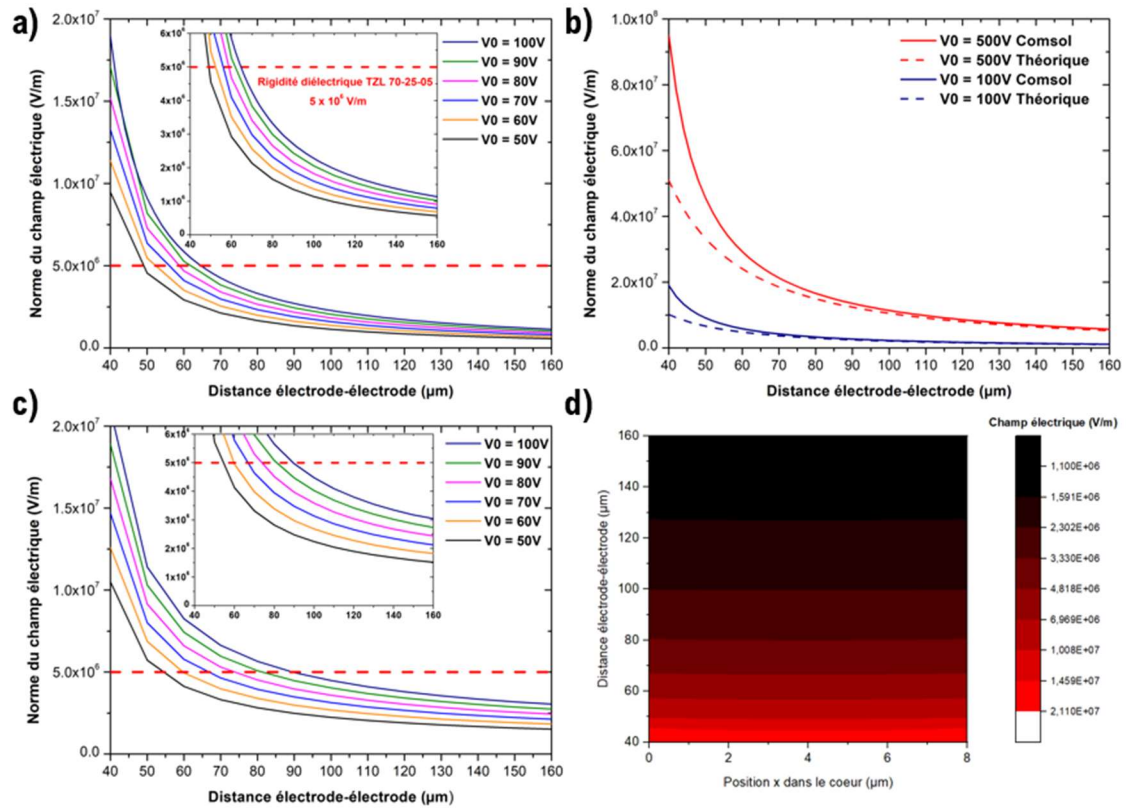
A partir de la Fig. III. 49b qui montre l'évolution de la norme du champ électrique en (0,0), nous avons comparé les valeurs obtenues par le logiciel et celles obtenues par un calcul théorique (Eq. III.17) avec  $d$  la distance électrode-électrode et  $a$  le rayon du conducteur.

$$|E(0,0)| = 4V_0 \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{d}{a}\right)} \cdot \frac{1}{d} \quad (Eq. III. 17)$$

On constate un accord satisfaisant pour des paramètres conduisant à des champs électriques faibles (faible tension appliquée et/ou distance inter-électrode). En revanche, plus le champ électrique est élevé, plus la divergence des valeurs issues de la simulation et de la théorie est marquée. Cette divergence s'explique par le fait que la relation est valable pour  $d \gg a$ .

Enfin, une cartographie de la norme du champ électrique dans le cœur à  $y = 0$  a été effectuée et représentée à la Fig. III.49d. En abscisse, 0 µm correspond à l'extrémité gauche du cœur, 4µm au centre et 8µm à

l'extrémité droite. Une des conclusions que l'on peut tirer de cette figure, c'est que le module du champ électrique est quasi constant dans l'intégralité du cœur quelle que soit la distance inter-électrode. Cette observation est intéressante pour la suite car cela signifie que la variation des indices linéaires et non linéaires suite à l'application d'un fort champ électrique sera uniforme dans le cœur et perturbera de façon homogène le ou les modes guidés.

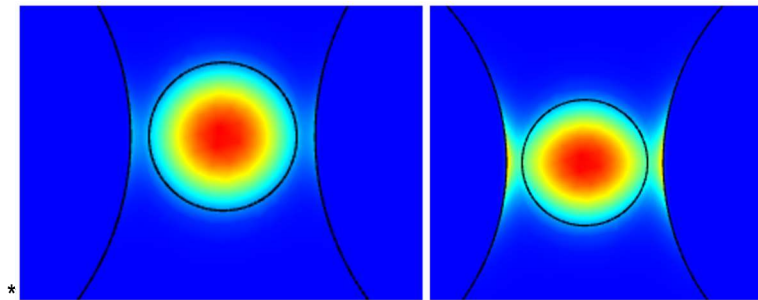


**Fig. III. 49.** a) Évolution de la norme du champ électrique au centre de la fibre ( $x = 0 ; y = 0$ ) en fonction de la distance inter-électrode et de la tension appliquée. La rigidité diélectrique des verres TZL est symbolisée en rouge en pointillé. b) Comparaison de l'évolution de la norme du champ électrique dans les mêmes conditions pour des valeurs obtenues par la simulation et par la théorie. c) Évolution de la norme du champ électrique pour un point proche du conducteur. d) Cartographie de la norme du champ électrique dans l'ensemble du cœur de la fibre à  $y=0$

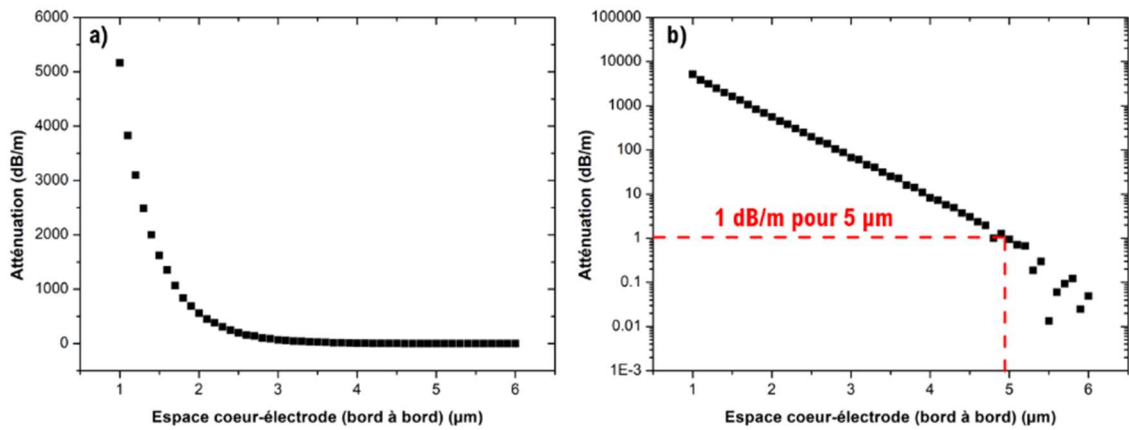
### VI.3. Évolution des pertes optiques en fonction de la distance électrode-cœur

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'évolution du champ électrique d'une onde optique injectée dans le cœur de la fibre pour des modes dont l'indice effectif de valeur 1.999 correspond à la composition du cœur (TZL 70-25-05) en fonction de la distance cœur-électrode afin de voir si la proximité d'électrodes métalliques pouvait perturber ce dernier. Sur la Fig. III.50, on peut voir le mode fondamental de la fibre symbolisé par une intensité maximale au centre et à répartition gaussienne. Lorsque les électrodes sont très proches du cœur, on observe un couplage de ce champ électrique avec les électrodes métalliques probablement dû au faible indice de réfraction des métaux. Ce couplage s'accroît lorsqu'on rapproche

progressivement les électrodes du cœur, jusqu'à atteindre une déformation du mode dont la forme devient elliptique. Par la suite, nous avons voulu regarder l'impact de cette observation sur l'atténuation du signal optique (Fig. III.51). On peut voir logiquement l'introduction de pertes considérables pour des distances cœur-électrodes très faibles. En revanche, il suffit d'éloigner les électrodes de quelques microns pour minimiser cette influence. En effet, une distance cœur-électrode bord à bord de 5  $\mu\text{m}$  conduit à ajouter des pertes de 1 dB/m supplémentaires aux pertes intrinsèques et extrinsèques initiales de la fibre hybride.



**Fig. III. 50.** Simulation de la perturbation du champ électrique de l'onde optique dans le cœur due à la proximité des électrodes métalliques. Aspiration progressive du mode qui se déforme pour devenir de forme elliptique.



**Fig. III. 51.** a) Évolution des pertes optiques suite à l'application d'un fort champ électrique en fonction de la distance cœur-électrode. b) Même évolution en échelle logarithmique



# Chapitre 4 – Mesure de l’effet Kerr électro-optique des verres tellurites TZL et TZLN

## I. Introduction

Dans la société moderne, la transmission de données par communication optique a connu un essor fulgurant ces dernières décennies en raison de leur large bande passante, d'un niveau de pertes relativement bas et d'une transmission à très grande vitesse permettant notamment la diffusion massive d'Internet dans la quasi-totalité des foyers à l'échelle mondiale [208]. Cet intérêt a conduit également au développement croissant de nombreux dispositifs tels que par exemple des connecteurs, des commutateurs, des modulateurs et des atténuateurs optiques. Parmi ces systèmes, on retrouve principalement des dispositifs à propriétés électro-optiques qui ont l'avantage de présenter de larges bandes passantes, une bonne stabilité et des taux de modulation élevés [208]. C'est pourquoi, pour répondre à cette forte demande, de nombreuses études ont été consacrées à la recherche de nouveaux matériaux électro-optiques pouvant être intégrés dans ces dispositifs. Comme il a été précisé dans le Chapitre 2, le domaine de l'électro-optique consiste à contrôler et ajuster les propriétés optiques d'un matériau via l'utilisation d'un fort champ électrique. Généralement, cela implique une modification de la biréfringence du milieu qui en retour va entraîner un changement des propriétés de l'onde optique le traversant telles que sa phase ou son amplitude. Ainsi, si le milieu est isotrope, une biréfringence dite « artificielle » sera induite tandis qu'un milieu anisotrope verra sa biréfringence naturelle être altérée. Pour cela, deux effets électro-optiques majeurs ont été mis en évidence : on parle d'effet électro-optique linéaire ou effet Pockels lorsque la modification de l'indice de réfraction est proportionnelle au champ électrique appliqué alors qu'on parle d'effet électro-optique quadratique ou effet Kerr lorsque celle-ci est proportionnelle au carré du champ électrique. L'effet Pockels peut se produire uniquement dans les milieux non centrosymétriques car il est principalement lié à la symétrie de rotation de certains cristaux tandis que l'effet Kerr est présent dans tous types de milieux mais comme  $\chi^{(3)} \ll \chi^{(2)}$ , il ne peut être aisément observé que dans des milieux dépourvus d'axe de symétrie donc centrosymétrique avec un  $\chi^{(2)} = 0$ . C'est pourquoi, l'effet Kerr est visible dans les gaz, les liquides, les verres et certains cristaux ferroélectriques qui présentent un  $\chi^{(3)}$  suffisamment élevé. Ainsi, parmi les milieux ayant une constante Kerr électro-optique  $K$  les plus élevés, on retrouve le nitrobenzène ( $K = 1.97 \times 10^{-12} \text{ m/V}^2$  [209]) et des céramiques optiques telles que le PLZT (Pb-La-Zr-Ti,  $K = 2.70 \times 10^{-9} \text{ m/V}^2$ ).

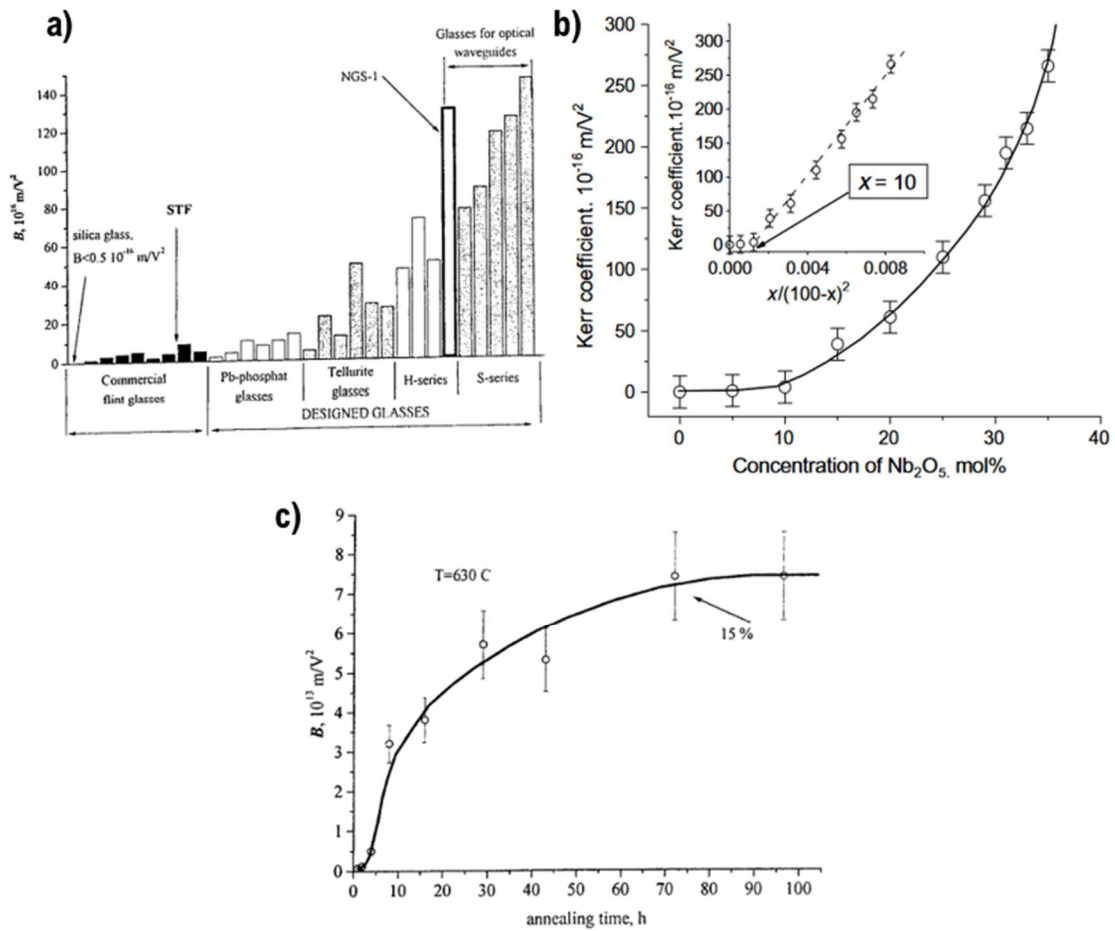
La recherche de matériaux vitreux avec une grande sensibilité électro-optique suscite un grand intérêt pour des raisons économiques. En effet, le faible coût de fabrication des verres est attractif par rapport à celui des cristaux électro-optiques. Néanmoins, l'utilisation des matériaux vitreux en tant que matériaux électro-optiques reste relativement faible à cause de leurs faibles constantes Kerr nécessitant l'application de champs électriques d'amplitude très élevée afin de réussir à moduler un signal lumineux ( $\text{SiO}_2$  pure :  $K <$

$0.5 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ ) [210]. De plus, le manque de compréhension sur l'origine de la sensibilité Kerr électro-optique des verres reste un frein et ne permet pas de déterminer et d'identifier les candidats les plus adaptés [211]. Par conséquent, il est important de préciser qu'il existe très peu de groupes qui se sont intéressés à la mesure et l'étude de l'effet Kerr électro-optique au sein des matériaux vitreux. La Fig. IV.1a répertorie les constantes Kerr électro-optiques de plusieurs verres commerciaux et de compositions déjà étudiées dans la littérature. Les verres commerciaux présentant une constante Kerr élevée sont les verres de type « flint » ( $\sim 5 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ ). Les premières observations pour tenter d'expliquer l'origine de la sensibilité Kerr électro-optique des verres ont été faites par N. F. Borrelli *et al.* [212, 213]. Ils identifièrent tout d'abord que les compositions riches en métaux lourds ou en éléments hautement polarisables tels que Te, Pb, Bi, Nb, Tl présentaient les constantes Kerr les plus élevées. Cependant, des compositions avec une même concentration de ces éléments mais un environnement différent peuvent présenter des constantes Kerr très éloignées, jusqu'à deux ordres de grandeurs de différence. C'est pourquoi, ils proposèrent également une possible dépendance de la constante Kerr avec la concentration des éléments et entités formant le réseau vitreux.

Plus tard, un groupe russe G. O. Karapetyan, A. A. Lipovskii *et al.* [210, 211, 214] étudièrent plusieurs systèmes vitreux et émirent l'hypothèse que la sensibilité Kerr électro-optique pouvait être reliée à la présence de structures singulières présentant des régions avec un ordre cristallin de 2-3 sphères de coordination sans limites de phases appelées « Motif Cristallin ». Ces derniers peuvent être considérés comme des pré-nucléi de cristallites, très difficiles à observer même par Diffraction des Rayons X, et qui après traitement thermique peuvent croître et former des vitrocéramiques. Ainsi, en sélectionnant des compositions pouvant amener à la précipitation et la formation de motifs cristallins connus comme étant des excellents cristaux électro-optiques avec une haute permittivité tels que  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  (S-series),  $\text{KNbO}_3$ , il a été possible pour eux d'obtenir des matériaux vitreux à très forte sensibilité électro-optique. En effet, sur la Fig. IV. 1b, on peut observer l'évolution de la constante Kerr d'un système  $(66-x)\text{SiO}_2 - x\text{Nb}_2\text{O}_5 - 19\text{Li}_2\text{O} - 11\text{K}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{CdO}$  en fonction de la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [214]. A partir de 10 mol. % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , la constante Kerr croît jusqu'à atteindre une valeur record de  $266 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$  pour une concentration de 35 mol. %. Ils démontrèrent par analyse Raman que cette forte augmentation était corrélée à la formation croissante de groupements  $2\text{LiNbO}_3$ . Ainsi, la constante Kerr semble dépendre de la fraction volumique de ces motifs cristallins au sein du réseau vitreux. Cette hypothèse a été confirmée avec la formation de vitrocéramiques à partir de ces compositions. En effet, à l'aide de la Fig. IV.1c, on peut voir que plus le traitement thermique est long, plus la phase cristalline prend d'importance et la constante Kerr augmente jusqu'à atteindre un maximum [210].

Un constat que nous pouvons faire sur ces précédentes études est que la formation de tels motifs cristallins au sein d'un matériau vitreux devrait induire de l'effet Pockels et donc une évolution linéaire de l'indice de réfraction en fonction du champ électrique appliqué. Or cet aspect n'a pas été discuté dans ces études. On peut donc légitimement se demander si cette augmentation considérable de la constante Kerr est due en

réalité à l'apparition de l'effet Pockels. On aurait donc éventuellement deux contributions électro-optiques. C'est un constat qu'on gardera en mémoire et que l'on essaiera de discuter dans ce chapitre.



**Fig. IV. 1.** a) Constante Kerr, notée ici  $B$ , de plusieurs verres commerciaux et compositions étudiées dans la littérature [210] (H-series : Compositions riches en métaux lourds de type  $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ ), (S-series :  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ ). b) Évolution de la constante Kerr pour un système  $(66-x)\text{SiO}_2 - x\text{Nb}_2\text{O}_5 - 19\text{Li}_2\text{O} - 11\text{K}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{CdO}$  en fonction de la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [214]. c) Évolution de la constante Kerr en fonction du temps de traitement thermique amenant à la formation d'une vitrocéramique [210]

A travers ce chapitre, nous présentons le banc de mesure que nous avons mis en place pour mesurer l'effet Kerr électro-optique et l'évolution des constantes Kerr des compositions tellurites TZL et TZLN étudiées et caractérisées lors du Chapitre 3. D'après les travaux des auteurs cités précédemment, les verres de tellurite présentent une constante Kerr comprise entre  $20$  et  $80 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$  suivant la composition [215]. La valeur maximale a été atteinte pour la composition  $60\text{TeO}_2 - 30\text{TlO}_{0.5} - 10\text{ZnO}$  (mol. %) avec une constante Kerr de  $190 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ . Cette grande valeur a été associée à la forte polarisation non linéaire de l'ion  $\text{Tl}^+$  qui présente une paire libre électronique  $6s^2$  plus polarisable que celle de l'ion  $\text{Te}^{4+}$  à  $5s^2$  [216].

## II. Conception et réalisation d'un banc de mesure de l'effet Kerr électro-optique

### II.1. Description du setup et des équipements utilisés

Le banc de mesure mis en place utilise la rotation de polarisation de la lumière induite par un matériau soumis à un champ électrique statique. De cette manière et avec l'équation Eq. IV.1 reliant le déphasage  $\Delta\varphi$  au carré du champ appliqué, il est possible de déduire la valeur de la constante Kerr  $K$ .

$$\Delta\varphi = 2\pi KLE^2 \quad (\text{Eq. IV.1})$$

La Fig. IV.2 schématise le dispositif mis en place pour évaluer l'effet Kerr électro-optique des verres TZL et TZLN de notre étude. La source utilisée est un laser He-Ne de chez Thorlabs opérant à 633 nm. Le polariseur P1 permet de définir une orientation de polarisation linéaire. Ensuite, il y a la cellule Kerr où l'échantillon est placé et à laquelle on applique un champ électrique externe. On présentera de manière plus détaillée la fabrication de cette cellule dans la suite de ce paragraphe. Après la cellule Kerr, on retrouve un polariseur P2, appelé analyseur, couplé à un moteur pas à pas afin de contrôler sa rotation au dixième de degré. On place l'échantillon entre polariseur P1 et analyseur P2 croisés avec les axes de l'échantillon orientés à 45° par rapport aux directions définies par le polariseur et l'analyseur. Cette configuration est utilisée afin d'obtenir une extinction totale du signal lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué. La détection du signal est constituée de trois éléments : un photodétecteur silicium et un chopper fixé à 1000 Hz, tous deux reliés à une détection synchrone modèle SR830 DSP (Stanford Research Systems), ceci dans le but de soustraire le bruit ambiant du signal détecté, potentiellement pollué par la lumière issue de la pièce et ainsi obtenir un signal plus stable et exploitable. Enfin, via un ordinateur à l'aide d'un programme Labview, il est possible de contrôler et ajuster les différents éléments tels que la position du polariseur P2 et d'effectuer l'acquisition du signal.

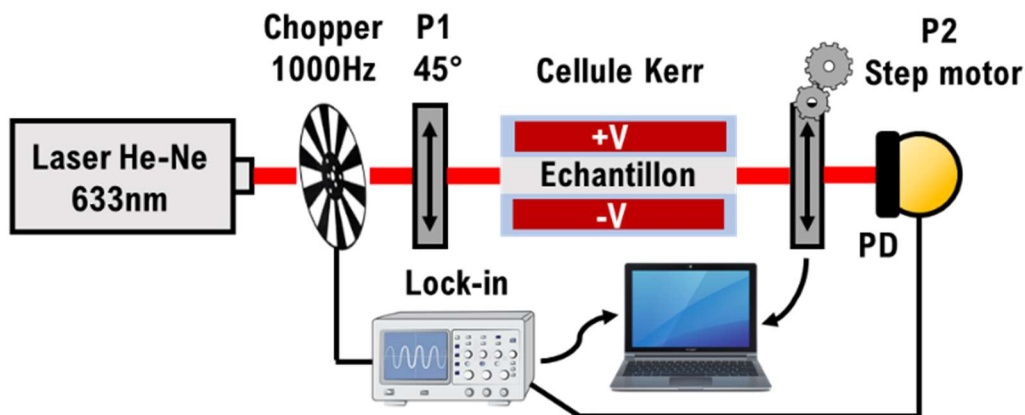


Fig. IV. 2. Schéma du montage optique conçu pour évaluer l'effet Kerr électro-optique de nos échantillons à 633 nm

Pour la partie électrique (Fig. IV.3), la tension aux bornes de la cellule Kerr est délivrée à l'aide d'un générateur haute tension opérant entre 0 V et 5 kV avec un pas de 100 V et une intensité de 0.5 mA. Le champ électrique fourni est un champ électrique continu DC. Par la suite, comme nous nous sommes aperçus qu'il existait une différence non négligeable entre la tension de consigne et la tension réelle appliquée, nous avons ajouté un multimètre et une sonde haute tension en parallèle à la cellule Kerr. Ainsi, toutes les mesures de déphasage ont été prises pour des tensions lues sur le multimètre.

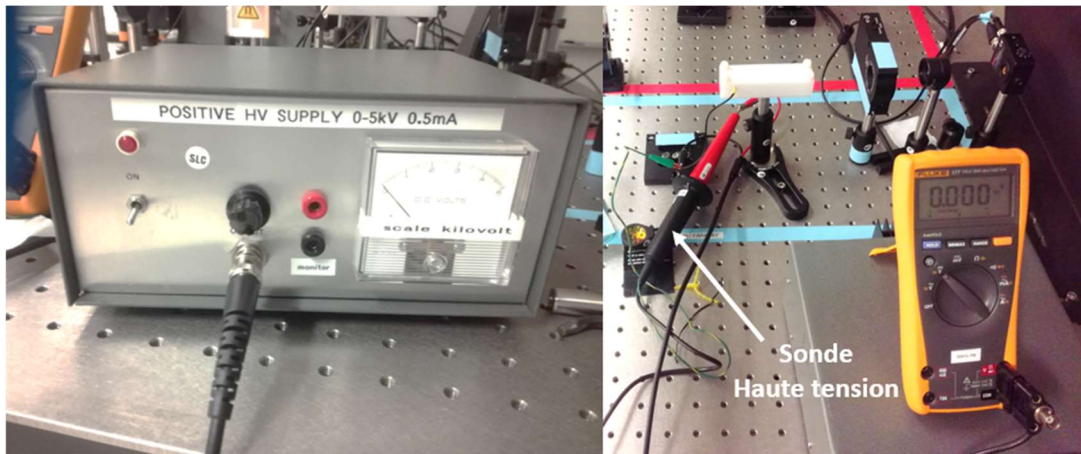


Fig. IV. 3. Partie électrique du setup : Générateur haute tension et Sonde haute tension relié à un multimètre en parallèle de la cellule Kerr

Un deuxième montage similaire a été réalisé afin d'évaluer la dispersion chromatique de la constante Kerr électro-optique des échantillons de verre de tellurite (Fig. IV.4). Pour cela, nous avons utilisé un laser supercontinuum NKT Photonics SuperK Compact fonctionnant entre 450 et 2400 nm associé à un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde de mesure. Un filtre passe-haut a été utilisé pour éliminer les éventuelles perturbations provenant des autres longueurs d'onde. Le reste du montage est identique au précédent. A l'aide du programme Labview, il est possible aussi de choisir la position des réseaux du monochromateur.

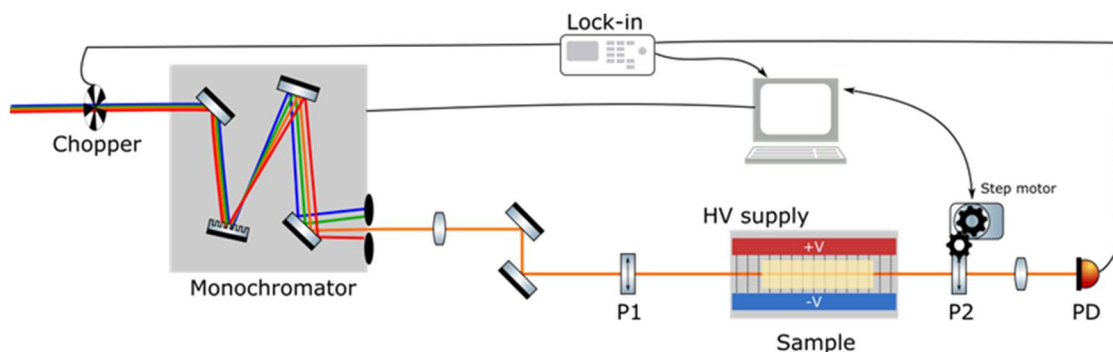
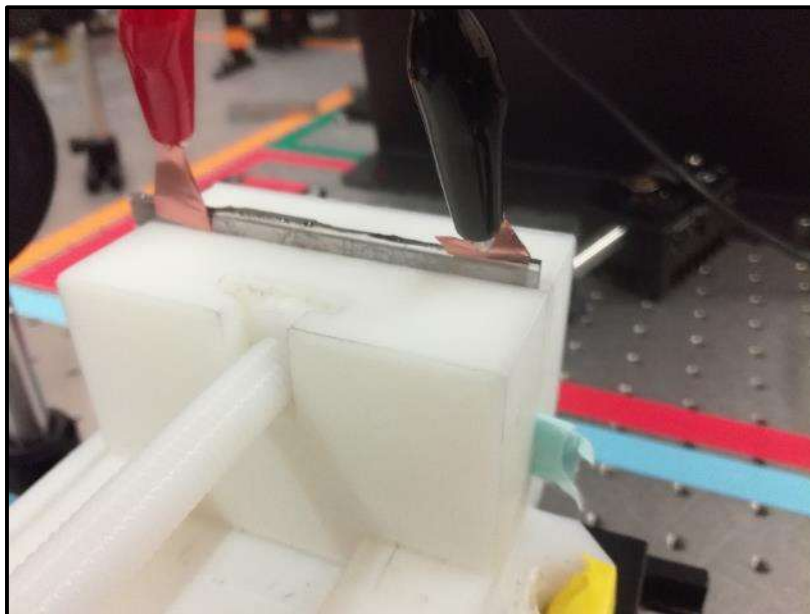


Fig. IV. 4. Schéma du setup pour évaluer la dispersion chromatique de la constante Kerr électro-optique

## II.2. Fabrication de la cellule Kerr

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les différentes cellules Kerr que nous avons fabriquées en précisant les observations que l'on a pu faire pour les améliorer. Au final, deux cellules ont été conçues et sont adaptées pour la mesure de l'effet Kerr électro-optique dans les matériaux vitreux.

Dans un premier temps, nous avons récupéré des plans pour concevoir un étai par impression 3D en PLA (matériau polymère) (Fig. IV.5). L'avantage d'utiliser une telle cellule est la possibilité de travailler sur différentes épaisseurs de verre et d'avoir l'ensemble du bloc en matière plastique permettant d'isoler et éviter d'induire d'éventuels courants de fuite. On abordera la fabrication des échantillons vitreux dans le prochain paragraphe mais il est important de préciser que dans cette configuration, nous avons déposé des couches minces Pt-Pd sur les deux faces, puis apposer un ruban adhésif en cuivre sur lequel on a connecté des pinces crocodiles et appliqué un champ électrique via le générateur de haute tension. Cependant, lors des essais, nous avons pu identifier un inconvénient majeur pouvant perturber la mesure lorsque nous appliquons des champs électriques qui atteignent ou dépassent la rigidité diélectrique de l'air estimée à 3.6 MV/m. Cette situation est la plus contraignante car elle conduit à la formation d'arcs électriques entre les différents éléments (ruban/couche mince et couche mince/couche mince) pouvant dégrader le dépôt Pt-Pd ou briser l'échantillon.

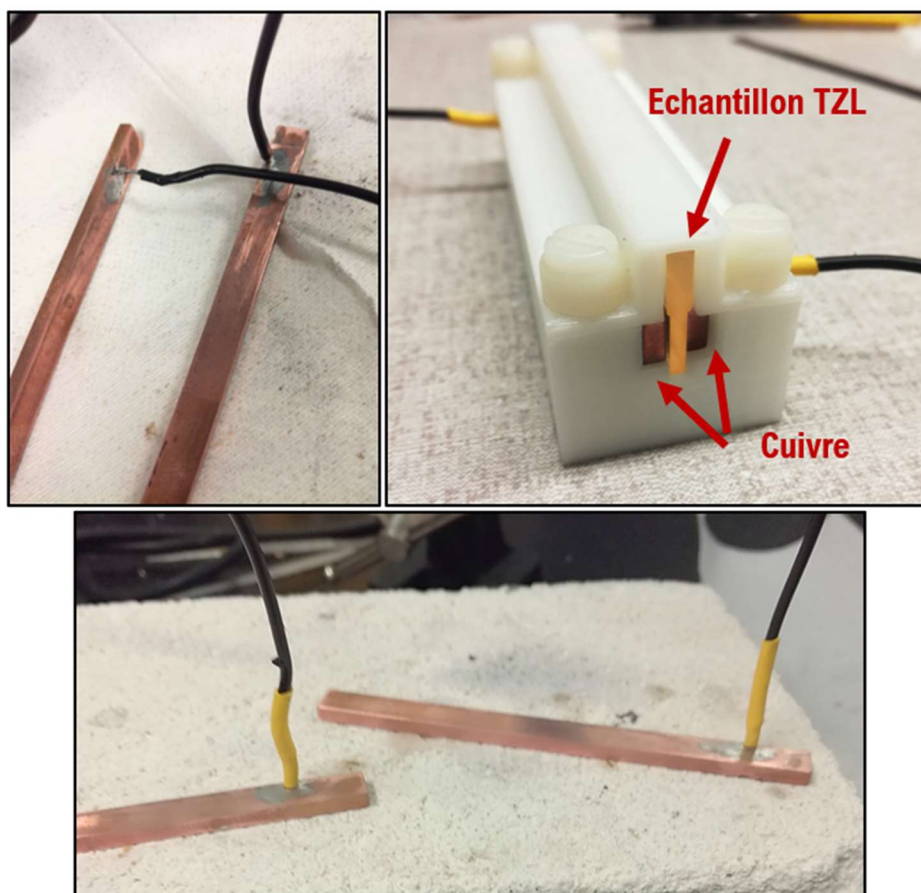


**Fig. IV. 5.** Cellule Kerr n°1 : Étai en PLA imprimé en 3D dans lequel on vient serrer l'échantillon vitreux. La tension est appliquée à l'aide de pinces crocodiles connectées à des rubans adhésifs en cuivre apposés sur des couches minces Pt-Pd déposées sur les deux faces

Par la suite, nous avons donc conçu une cellule Kerr en isolant les différents éléments afin de limiter au maximum la génération d'arcs électriques. Cette seconde cellule Kerr est montrée à la Fig. IV.6. Elle a été dessinée à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics et imprimée en 3D en PLA. Elle est composée d'un bloc principal dans lequel trois empreintes rectilignes ont été usinées afin de déposer deux barrettes de cuivre

jouant le rôle d'électrodes et notre échantillon au milieu. Enfin un couvercle permet de fermer la cellule. En parallèle, les barrettes de cuivre ont été usinées afin d'avoir leurs faces parfaitement planes et sont régulièrement nettoyées à l'éthanol après chaque mesure pour enlever tout résidu pouvant altérer celle-ci. Pour appliquer la tension du générateur, nous avons soudé à l'étain des fils métalliques à la surface des barrettes de cuivre. Une gaine rétractable a été également ajoutée afin de garantir l'isolation électrique. Enfin, l'ensemble a été inséré dans la cellule en s'assurant que les fils soudés ressortent de la cellule à l'aide de trous percés sur les côtés.

L'ensemble des mesures Kerr électro-optique présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées avec cette cellule Kerr n°2.



**Fig. IV. 6.** Cellule Kerr n°2 : Bloc en PLA imprimé en 3D composé de deux barrettes de cuivre jouant le rôle d'électrodes et d'un couvercle

Une troisième cellule a été fabriquée mais n'a pas été testée (Fig. IV.7). Cette dernière cellule est un peu plus sophistiquée. Malgré la réduction considérable du nombre d'arcs électriques avec la cellule Kerr n°2, le milieu environnant est toujours l'air donc le risque toujours présent. C'est pourquoi, nous avons conçu une cellule Kerr dans laquelle le système est immergé dans de l'huile de silicone qui présente une rigidité diélectrique d'environ 14 MV/m, nettement supérieure à l'air. Cette cellule est composée d'un tube de silice, d'un support central en Delrin® (polymère utilisé pour l'usinage de précision) dans lequel trois empreintes

ont été usinées pour insérer les barrettes de cuivre et l'échantillon. Enfin deux bouchons en Delrin® avec deux trous permettant d'appliquer la tension du générateur et un trou central pour faire dépasser l'échantillon vitreux complètent le dispositif tout en garantissant l'étanchéité de la cellule. Les échantillons vitreux seront des tiges de moins d'1 mm de diamètre obtenues après fibrage, permettant également de réduire l'espacement entre les deux électrodes et ainsi générer des champs électriques plus intenses.

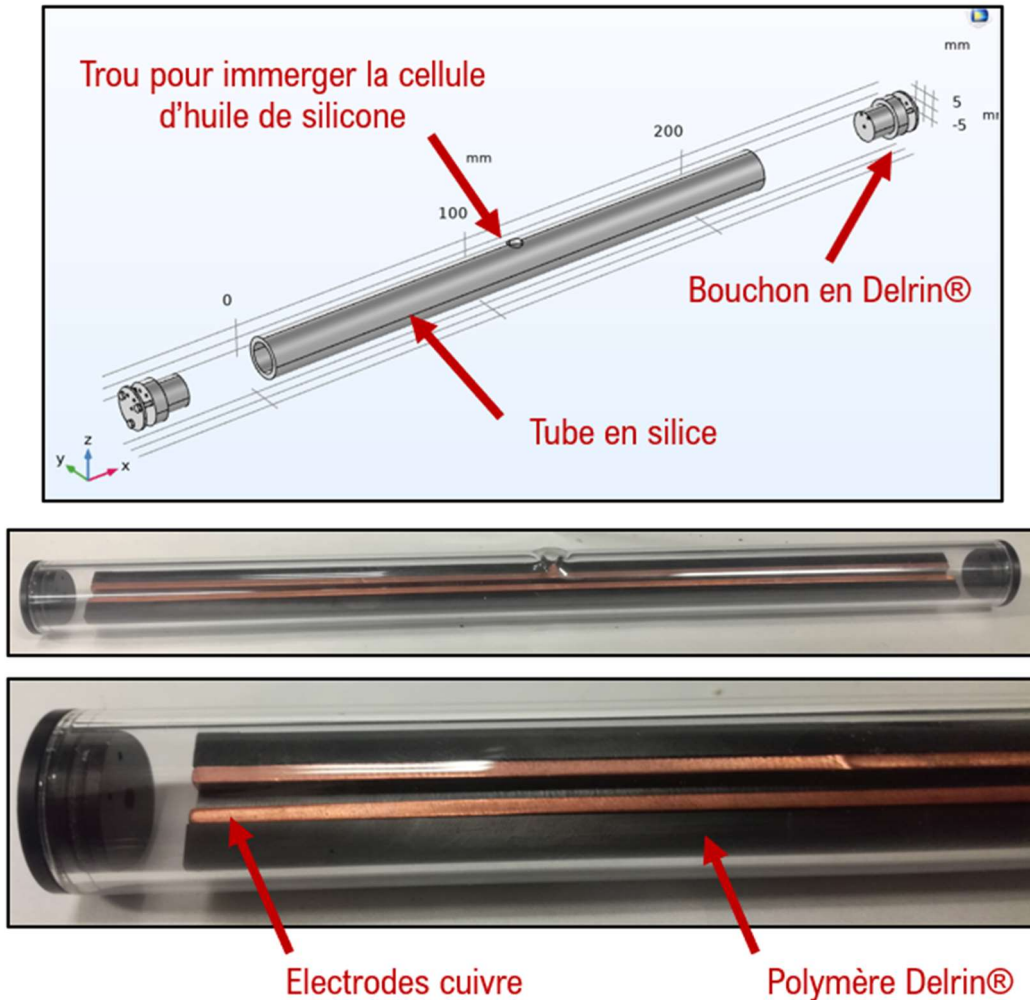


Fig. IV. 7. Cellule Kerr n°3 : Immersion de l'ensemble du système dans de l'huile de silicone

### **III. Mesure de la référence $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$ à 633 nm**

Afin de valider le montage décrit précédemment, nous avons cherché un matériau référence dont la constante Kerr électro-optique est connue. Cette recherche s'est avérée relativement complexe. En effet, dans un premier temps, nous nous sommes tournés vers les milieux présentant les plus fortes valeurs de constante Kerr, c'est-à-dire le nitrobenzène et la céramique PLZT. Cependant, le PLZT n'est plus commercialisé à cause du plomb présent dans sa composition et le nitrobenzène est relativement toxique. Nous avons toutefois fait des tentatives de mesures à l'aide d'une cellule remplie de nitrobenzène. Ces dernières n'ont pas été concluantes : lors de l'application du champ électrique, nous avons assisté à un

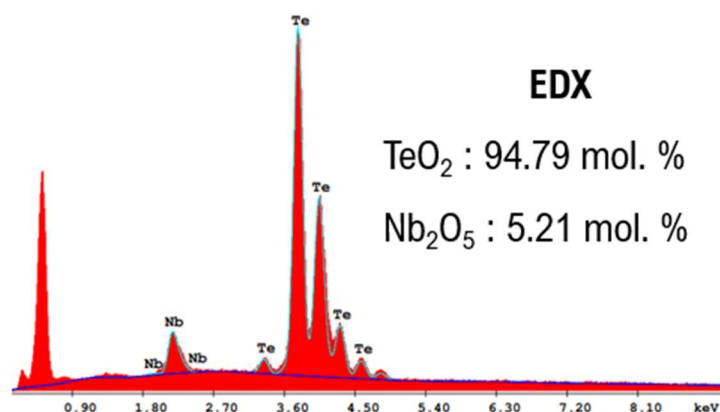


changement progressif de la couleur du nitrobenzène évoluant d'un jaune clair à brun. Cette observation était accompagnée d'une différence de ton sur les électrodes en aluminium après démontage de la cellule. On en a conclu qu'on avait probablement passivé l'aluminium et réduit le nitrobenzène en aniline par injection de porteurs de charge de même signe que l'électrode à l'interface métal/liquide. Sous l'effet du champ électrique, les ions résiduels se sont accumulés à l'interface et ont formé une couche de charges (double couche d'Helmholtz en électrochimie). Nous avons essayé de réduire cette injection de charges de plusieurs manières : en polissant les électrodes afin de supprimer les irrégularités à la surface pouvant occasionner un gradient de champ électrique, en utilisant des électrodes en acier inox et en déposant sur ces dernières un revêtement électrodialytique à base d'aluminophosphate par dip-coating mais sans succès. Cette observation est assez récurrente dans la littérature. C'est la pureté du nitrobenzène qui en est souvent l'origine entraînant des problèmes de conduction ionique [217]. Dans certaines études, le nitrobenzène est distillé plusieurs fois avant son utilisation [218, 219].

Par conséquent, nous avons décidé de prendre comme référence une des compositions tellurites de l'article de J.R. Duclère *et al.* dont ils donnent la valeur de la constante Kerr [215]. Nous avons choisi de synthétiser la composition  $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$  (mol. %) ayant une constante Kerr électro-optique de  $41 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ .

### III.1. Synthèse et caractérisation de $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$

La composition  $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$  (mol. %) correspond à la composition  $94.74\text{TeO}_2 - 5.26 \text{Nb}_2\text{O}_5$  (mol. %). Nous avons vérifié et confirmé la composition élémentaire par EDX (Fig. IV.8). De plus, certaines propriétés ont été aussi comparées dans la littérature avec la composition  $95\text{TeO}_2 - 05\text{Nb}_2\text{O}_5$  issues des travaux de Kaur *et al.* [220] (Table. IV.1).



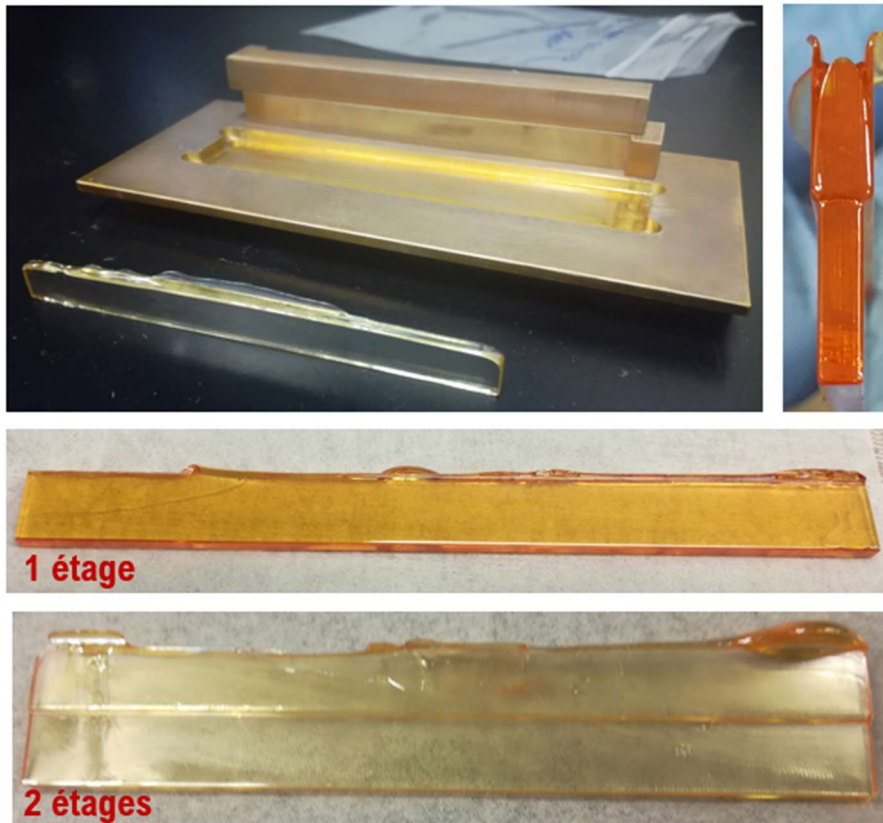
**Fig. IV. 8.** Analyse élémentaire de la composition  $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$  ( $94.74\text{TeO}_2 - 5.26\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

**Table. IV. 1.** Propriétés thermiques et physiques de la composition 94.74 TeO<sub>2</sub> - 5.26 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Compositions (mol%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	ΔT (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
94.74 TeO <sub>2</sub> – 5.26 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (expérimental)	336	440	104	5.48
95 TeO <sub>2</sub> – 05 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [220]	331	427	96	5.51

### III.2. Synthèse et préparation des échantillons vitreux

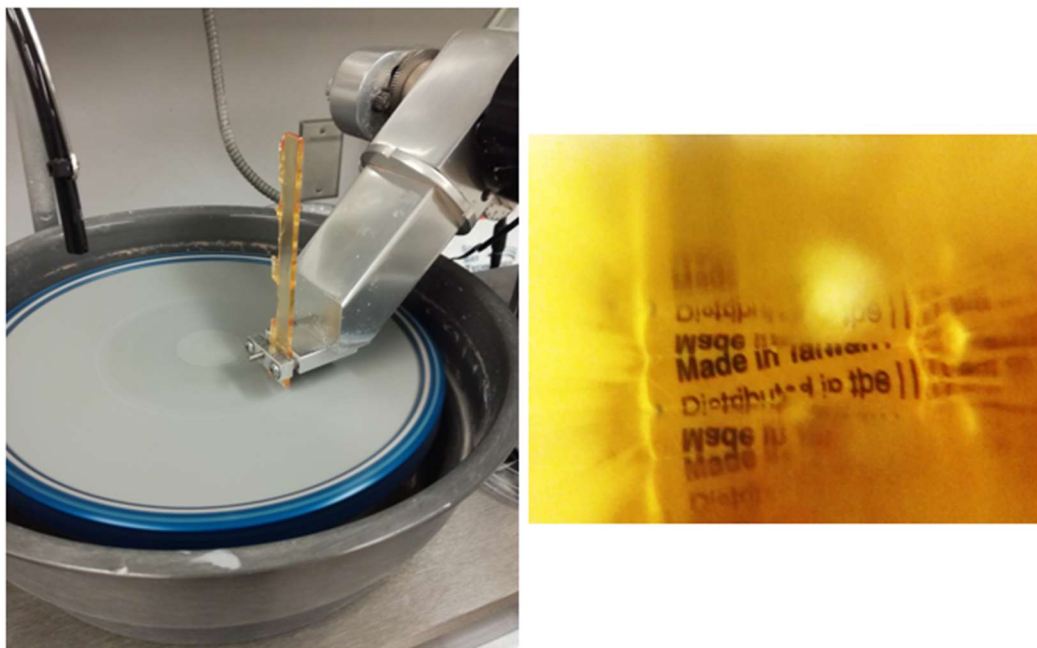
Comme la constante Kerr des verres de tellurite est relativement faible ( $10^{-14} - 10^{-15} \text{ m/V}^2$ ), dans le but de maximiser le déphasage induit et mesuré (Eq. IV.1), il est possible de jouer sur la longueur  $L$  du trajet optique et la norme du champ électrique approximée au quotient de la tension appliquée sur l'espacement entre les deux électrodes. Pour cela, nous avons synthétisé et préparé des échantillons de 10 cm de longueur et d'épaisseur fine pour augmenter le champ électrique appliqué. Pour réaliser ces échantillons, un moule en laiton avec deux jeux d'équerre (2 mm et 3 mm) a été spécialement fabriqué (Fig. IV.9). Dans un premier temps, seulement des barrettes « 1 étage » de 2 x 10 x 100 mm d'épaisseur ont été synthétisées. Par la suite, afin d'éviter l'apparition d'arc électrique sur le dessus des échantillons, nous avons synthétisé des barrettes « 2 étages » en superposant les équerres 2 mm et 3 mm lors de la coulée. On obtient ainsi des verres de dimensions 2 x 20 x 100 mm avec une section en forme de T.



**Fig. IV. 9.** Synthèse des échantillons de verre de tellurite pour la mesure d'effet Kerr : barrettes "1 étage" et "2 étages"

Les échantillons sont ensuite préparés pour la mesure, c'est-à-dire que les excès de coulure sont enlevés et les faces des deux extrémités sont polies optiquement. Pour cela, nous avons utilisé une polisseuse à angle Ultrapol avec le bras positionné à  $45^\circ$  pour obtenir les deux faces parfaitement planes et parallèles. La Fig. IV.10 montre la méthode de polissage et le résultat obtenu.

Enfin, par sputtering, nous avons déposé des couches minces Pt-Pd à l'aide de masques conçus spécifiquement afin qu'elles ne soient pas bord à bord (1-2 mm), ceci pour éviter également la génération d'arcs électriques (Fig. IV. 11). Les couches minces permettent d'avoir un meilleur contact électrique entre les électrodes de cuivre de la cellule et l'échantillon. Ces aspects sont confirmés par les mesures avec et sans couches minces présentées à la fin de ce paragraphe.



**Fig. IV. 10.** Méthode de polissage des barrettes tellurites pour la mesure d'effet Kerr



**Fig. IV. 11.** Dépôt des couches minces Pt-Pd par sputtering à l'aide d'un masque conçu spécifiquement (ci-haut)

### III.3. Mesure de la constante Kerr : Méthode n°1

Un autre doctorant, B. Bellanger *et al.* à Québec [221], travaillait sur l'élaboration de matériaux magnéto-optiques et la mesure de leur constante de Verdet afin de quantifier l'effet Faraday qui correspond à une rotation de la polarisation de la lumière lorsqu'un matériau magnéto-optique est soumis à un champ magnétique externe. Ainsi, dans un premier temps, nous avons reproduit la même méthode de mesure qu'il employait. Le principe de cette méthode est de déterminer la position de l'analyseur pour laquelle l'intensité du signal transmis est minimale. Pour cela, l'intensité est tracée en fonction de la position angulaire de l'analyseur et varie théoriquement selon une loi en  $\sin^2(x)$ . Cependant, du fait du changement de gain pendant la mesure, la variation obtenue expérimentalement ne correspond pas de façon satisfaisante avec le résultat attendu. C'est pourquoi, ils ont décidé de sélectionner une faible gamme d'angles autour de la position minimale afin de s'affranchir de la variation du gain. Il est ainsi possible, de réaliser un fitting par une loi quadratique et de déterminer la position angulaire minimale de l'analyseur. Cette mesure est répétée deux fois : sans champ électrique et avec champ électrique afin de déterminer la différence du minimum qui correspond au déphasage induit par le milieu électro-optique. Enfin, à l'aide de l'Eq. IV.1, il est possible de déduire la constante Kerr du milieu.

La Fig. IV.12 représente les minimums obtenus avec et sans champ électrique en traçant le signal détecté en fonction de la position angulaire de l'analyseur. Le balayage s'est fait entre  $58^\circ$  et  $64^\circ$  avec un pas de  $0.1^\circ$  et 10 acquisitions par points. Le champ électrique délivré correspond au champ maximal applicable dans notre configuration soit  $2.5 \text{ MV/m}$  ( $5000 \text{ V} / 2 \text{ mm}$ ). On peut s'apercevoir que les courbes sont superposables et que le déphasage induit a une valeur de  $0.09^\circ$ , relativement faible et proche de l'erreur du moteur pas à pas estimée à  $0.02^\circ$ . De plus, on est loin du déphasage théorique attendu calculé à  $0.92^\circ$ .

Ces mesures ont été réalisées avec le laser supercontinuum, le monochromateur et la cellule Kerr n°1. On peut donc penser que la différence assez notable entre la valeur mesurée du déphasage et sa valeur théorique peut être due à la cellule Kerr qui n'était pas encore adaptée. Une autre explication est la puissance de laser trop faible (long trajet optique + intensité atténuée par de nombreux composants). Il aurait été intéressant de reproduire cette méthode à l'aide de la cellule Kerr n°2 et du laser He-Ne à  $633 \text{ nm}$ .

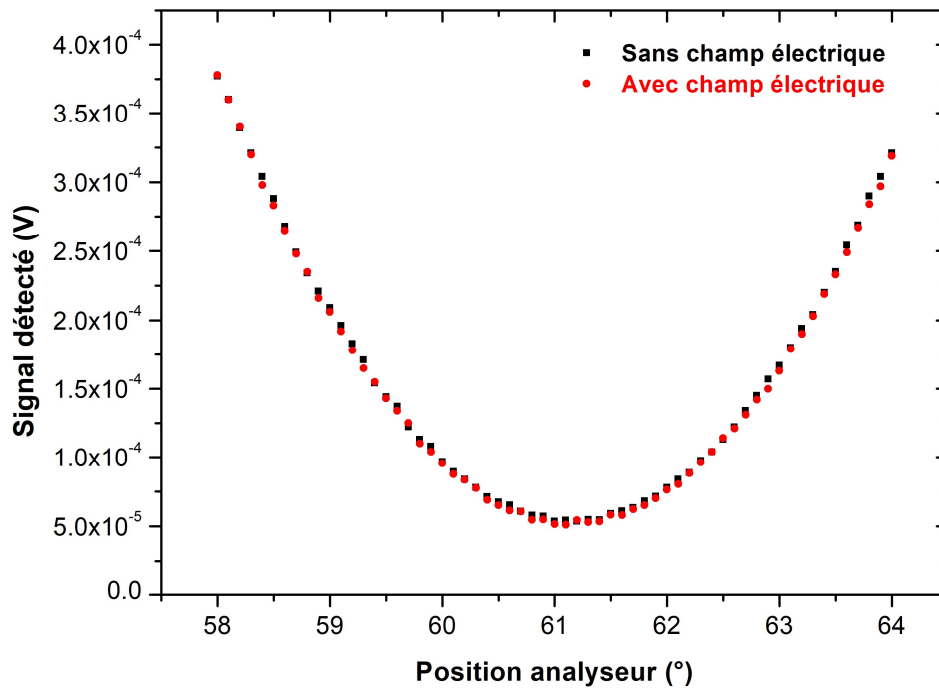


Fig. IV. 12. Méthode n°1 : mesure de l'effet Kerr par détermination de la position de l'analyseur où on obtient un minimum d'intensité

#### III.4. Mesure de la constante Kerr : Méthode n°2

Le principe de cette méthode est d'enregistrer le déphasage induit pour différentes tensions appliquées car le déphasage étant proportionnel au carré du champ électrique appliqué (Eq. IV.1), il est possible de cette manière de remonter à la constante Kerr du milieu [176, 209].

Pour cela, le faisceau monochromatique du laser He-Ne arrive sur le premier polariseur P1 orienté à 45° afin d'obtenir un faisceau polarisé linéairement dans cette direction. En procédant de cette manière, on peut considérer le faisceau arrivant à la surface de l'échantillon comme la superposition de deux ondes en phase : une onde perpendiculaire au champ électrique appliquée appelée onde normale et une onde parallèle au champ électrique appelée onde extraordinaire. Ce champ électrique va induire une biréfringence  $\Delta n$  dans le matériau conduisant à un retard de l'onde oscillant dans la direction du champ électrique par rapport à celle oscillant perpendiculairement, produisant ainsi un déphasage  $\Delta\varphi$  qui peut s'exprimer selon l'équation Eq. IV.2 avec  $L$  la longueur du trajet optique dans le matériau et  $\lambda$  la longueur d'onde. Ce déphasage entraîne la formation d'une onde polarisée elliptiquement en sortie de cellule Kerr.

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{L}{\lambda} \Delta n \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

Si aucun champ électrique est appliqué à la cellule Kerr, en croisant l'analyseur P2 par rapport à P1 (+ 90°), on obtient une extinction du signal. En réalité, on n'atteint jamais une extinction parfaite mais plutôt un

minimum de signal à cause de la biréfringence naturelle du milieu qui est due principalement à des inhomogénéités. La biréfringence naturelle de l'échantillon de référence a été mesurée à 40  $\mu\text{V}$ . Ainsi, dans cette configuration polariseur analyseur croisée, lorsqu'on va augmenter progressivement le champ électrique, la biréfringence artificielle du matériau va croître et conduire à une augmentation de l'intensité du signal transmis.

Avec un angle de  $45^\circ$  entre la direction de polarisation de l'onde optique incidente et la direction du champ électrique appliqué, l'intensité optique transmise  $I$  peut s'écrire (Eq. IV.3) :

$$I = I_0 \sin^2 \left( \frac{\Delta\varphi}{2} \right) \quad (\text{Eq. IV. 3})$$

Avec  $I_0$ , l'intensité de la lumière transmise quand le polariseur et l'analyseur sont alignés dans la même direction, sans champ électrique appliqué.

Par conséquent, en relevant l'évolution de l'intensité transmise en configuration polariseur analyseur croisée, on peut calculer le déphasage pour chaque tension appliquée à l'aide de l'Eq. IV.4 découlant de l'Eq. IV.3. Pendant la mesure, nous faisons varier la tension avec un pas de 500 V entre 0 V et 4 kV ou 5 kV suivant l'apparition ou non d'arcs électriques. Plusieurs méthodes ont été testées pour relever l'intensité transmise : augmentation continue de la tension appliquée ou retour à zéro après chaque tension. L'augmentation continue de la tension a donné les résultats les plus satisfaisants et cohérents. En effet, en retournant à 0 V pour chaque tension, il y a un processus de dépolarisation du milieu plus ou moins instantanée induisant une résultante qui ne permet jamais de retrouver la valeur obtenue pour 0 V lors de la première mesure. Il est important de préciser également que pour chaque tension appliquée, on attend une vingtaine de secondes afin que l'intensité transmise soit la plus stable possible. De plus, certains composants optiques ont été rajoutés au montage : une lentille à la sortie de l'analyseur pour collimater le faisceau jusqu'au détecteur, un petit capotage vissé sur la lentille, un iris à l'entrée du détecteur et des rubans adhésifs absorbants collés à la sortie de la cellule Kerr pour réduire les réflexions parasites qui viennent induire du bruit lors de la lecture du signal.

$$\Delta\varphi = 2 \arcsin \left( \sqrt{\frac{I}{I_0}} \right) \quad (\text{Eq. IV. 4})$$

A partir de l'Eq. IV.1, en traçant  $\Delta\varphi / 2\pi L$  avec  $L = 10$  cm en fonction de  $E^2 = U^2 / d^2$  avec  $U$  la tension appliquée et  $d = 2$  mm, on obtient une droite qui confirme l'évolution quadratique du déphasage et donc de la biréfringence induite en fonction du champ électrique appliqué (Fig. IV.13). Cette droite confirme la mise en évidence de l'effet Kerr électro-optique dans l'échantillon de référence. La valeur de la pente de cette droite correspond à la valeur de la constante Kerr électro-optique de la référence  $90\text{TeO}_2 - 10\text{NbO}_{2.5}$ . La valeur de la constante Kerr obtenue pour la référence a été évaluée à  $37 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$  soit un écart d'environ

9.75% avec la valeur  $41 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$  mesurée par J.R. Duclère *et al.* [215]. Cet écart est tout à fait satisfaisant en considérant l'existence d'une différence légère de composition entre les deux études. De plus, en prenant en compte les inhomogénéités des verres introduits lors de la synthèse telles que des grandes stries, une absorption non uniforme et une diffusion importante, Vetrov *et al.* [209] a estimé l'erreur de mesure sur des échantillons vitreux jusqu'à 10% et plus.

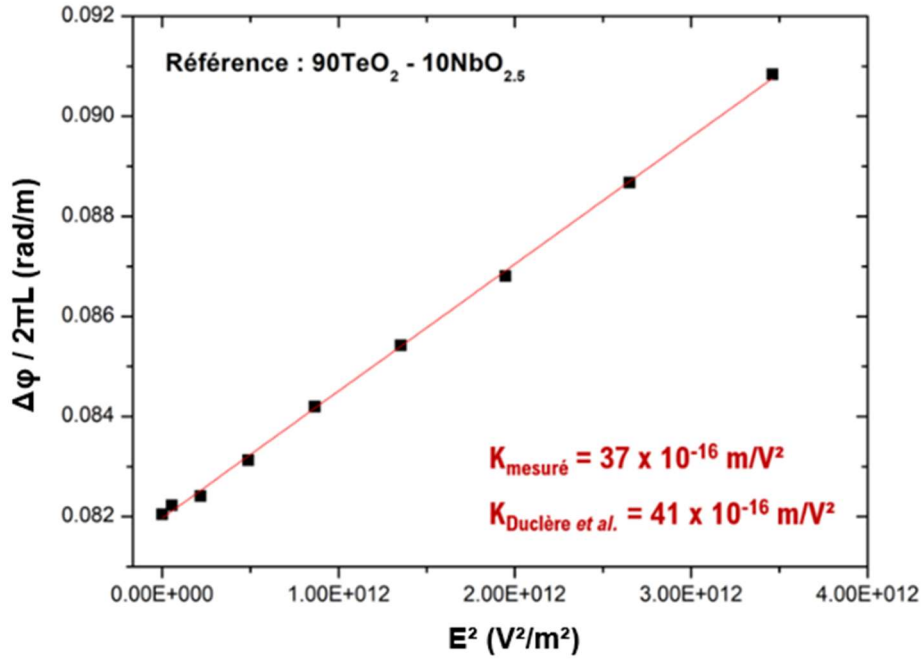


Fig. IV. 13. Méthode n°2 : Détermination de la valeur de la constante Kerr en étudiant l'évolution du déphasage induit en fonction du carré du champ électrique appliqué

Dans le cas particulier où le déphasage induit entre l'onde normale et extraordinaire est  $\pi$ , on peut voir à l'aide de l'équation Eq. IV.5 que le milieu électro-optique se comporte comme une lame demi-onde, c'est-à-dire que le faisceau en sortie est polarisé linéairement mais orienté à  $90^\circ$  par rapport à la direction de l'onde incidente [176].

$$\Delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda} \Delta n \quad \rightarrow \quad L \Delta n = \frac{\lambda}{2} \quad (\text{Eq. IV. 5})$$

Ainsi, ce cas particulier permet d'obtenir une valeur d'intensité maximale en configuration polariseur analyseur croisée. Elle est atteinte pour une tension appliquée  $V_\pi$  que l'on appelle tension demi-onde et qui peut être calculée à partir de l'Eq. IV. 6.

$$V_\pi = \frac{d}{\sqrt{2KL}} \quad (\text{Eq. IV. 6})$$

En traçant  $I/I_0$  en fonction de la tension, il est possible de déterminer expérimentalement cette tension demi-onde. La Fig. IV.14 représente cette courbe pour la céramique PLZT connue pour sa constante Kerr élevée.

Pour ce matériau, la tension demi-onde est atteinte pour 615 V. La tension de demi-onde est un paramètre important pour les dispositifs électro-optiques car un matériau avec une tension demi-onde faible permet d'atteindre un comportement similaire à une lame demi-onde à l'aide de champ électrique de faible amplitude.

Si on calcule la tension demi-onde de notre référence avec  $K = 37 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ , on obtient une tension demi-onde  $V_{\pi} = 73\,529 \text{ V}$ . Ainsi, avec ce matériau et dans cette configuration, il est impossible d'atteindre expérimentalement cette tension demi-onde. Cette observation est valable pour la quasi-totalité des matériaux vitreux et représente donc un frein à l'utilisation de ces matériaux en tant que milieu électro-optique.

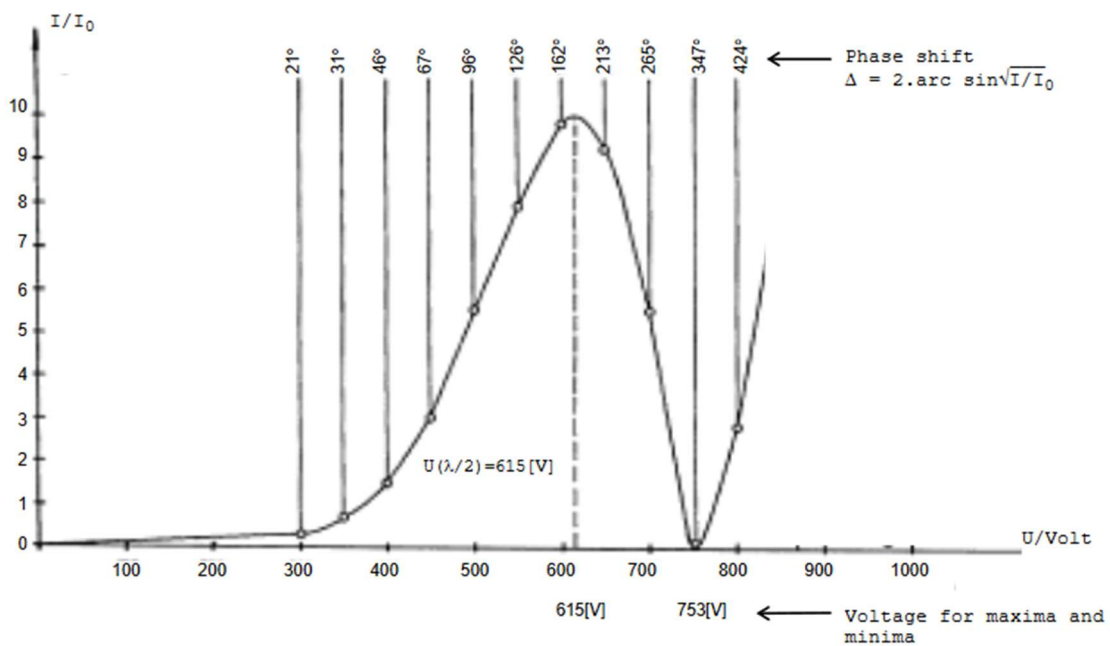


Fig. IV. 14. Détermination de la tension demi-onde de la céramique PLZT en traçant le ratio  $I/I_0$  en fonction de la tension appliquée [222]

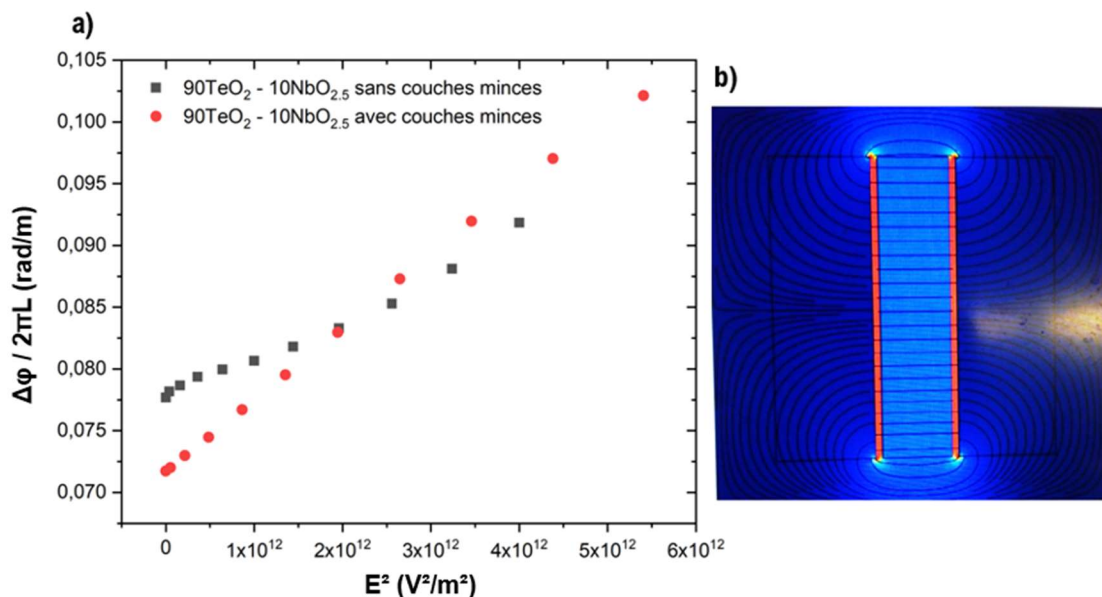
### III.5. Influence des couches minces déposées

Nous utilisons la cellule Kerr n°2, pour laquelle la tension est appliquée à l'aide des barrettes de cuivre. Notons que d'après les travaux de Song *et al.* [223], la nature des électrodes peut influencer les valeurs de l'intensité transmise et donc la valeur de la constante Kerr. Cette observation est particulièrement vraie dans les milieux liquides où les mécanismes d'injection de charge sont prépondérants. Dans notre configuration, lors du design de la cellule Kerr n°2, il était nécessaire de surestimer l'espacement entre les deux électrodes par rapport à l'épaisseur des échantillons afin que ces derniers puissent être insérés facilement. Ainsi, deux fines couches d'air évaluées à  $150 \mu\text{m}$  sont présentes de chaque côté de l'échantillon.



La Fig. IV.15a représente l'évolution quadratique du déphasage en fonction du champ électrique appliqué pour deux configurations différentes : une mesure avec l'échantillon seul et une mesure où des couches minces Pt-Pd sont déposées. Pour les échantillons sans couches minces, on observe pour des champs électriques faibles une dépendance non linéaire suivie d'une dépendance linéaire permettant d'accéder à la valeur de la constante Kerr. En revanche, pour les échantillons avec couches minces, la variation est linéaire sur tout l'intervalle de mesure. De façon générale, la valeur de la constante Kerr électro-optique mesurée est toujours légèrement plus élevée dans la configuration avec couches minces Pt-Pd. Suite à ces observations, une simulation de l'évolution de la norme du champ électrique et surtout des lignes de champ via le logiciel Comsol a été effectuée. Elle est illustrée Fig. IV.15b en prenant en compte l'existence des fines couches d'air autour de l'échantillon et la présence de couches minces métalliques à la surface de l'échantillon. Suite à ces résultats, on peut émettre l'hypothèse que sans couches minces, les couches d'air entre les barrettes de cuivre et l'échantillon vont conduire à une légère atténuation du champ électrique appliqué s'accompagnant de la présence plus importante de lignes de champ à l'extérieur du matériau. Ainsi, la courbure obtenue (Fig. IV.15a) pour des champs électriques faibles pourrait donc éventuellement provenir de l'atténuation du champ électrique appliqué. Comme on peut le voir sur la Fig. IV.15b, la présence de couches minces va avoir tendance à forcer les lignes de champ à traverser l'échantillon.

Pour la suite, l'ensemble des mesures de l'effet Kerr ont été réalisées avec des couches minces déposées sur les faces latérales de chaque échantillon. Nous avons également rajouté une languette de film d'aluminium entre chaque électrode de cuivre et l'échantillon afin de garantir un meilleur contact électrique et éviter une atténuation du champ électrique appliqué.



**Fig. IV. 15.** a) Évolution du déphasage induit dans l'échantillon référence 90TeO<sub>2</sub> – 10NbO<sub>2.5</sub> en fonction du carré du champ électrique appliqué avec ou sans couches minces déposées. b) Simulation de la norme du champ électrique et de ses lignes de champ via Comsol en prenant en considération les couches d'air et les couches minces

## IV. Étude de la constante Kerr électro-optique des compositions TZL et TZLN à 633 nm

A l'instar du Chapitre 3 et de l'étude qui a été faite sur les verres TZL, nous avons étudié l'évolution de la constante Kerr électro-optique en fonction de la concentration des différents oxydes. Pour cela, deux séries de compositions ont été préparées :

- **(95-y) TeO<sub>2</sub> – x ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** avec une teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe et une concentration en TeO<sub>2</sub> comprise entre 62.5 et 90 mol. %
- **70 TeO<sub>2</sub> – (30-x) ZnO – x La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** avec une teneur en TeO<sub>2</sub> fixe et une concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprise entre 0 et 10% mol. %

Enfin, nous avons également regardé l'évolution de la constante Kerr pour les verres TZLN en fonction de la concentration en Na<sub>2</sub>O : **[70 TeO<sub>2</sub> – 25 ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>100-z</sub> – z Na<sub>2</sub>O**.

### IV.1. Vérification de la composition élémentaire par EDX

Toutes les barrettes « 2 étages » de verres de tellurite ont été synthétisées, préparées et analysées par EDX (Fig. IV. 16) pour vérifier que les compositions correspondent et qu'il n'y a pas d'erreur de pesée ou de perte lors des synthèses. Chaque échantillon a été analysé trois fois à différents endroits pour vérifier leur homogénéité. L'ensemble des valeurs est réuni dans la Table. IV.2 et permet de confirmer la composition élémentaire de l'ensemble des échantillons TZL. Pour la série TZLN, l'analyse par EDX n'a pas pu aboutir car la raie K $\alpha$  du sodium (1.0410) se superpose à la raie L $\alpha$  du zinc (1.0118). Ainsi, il est complexe d'obtenir un résultat avec une grande certitude.

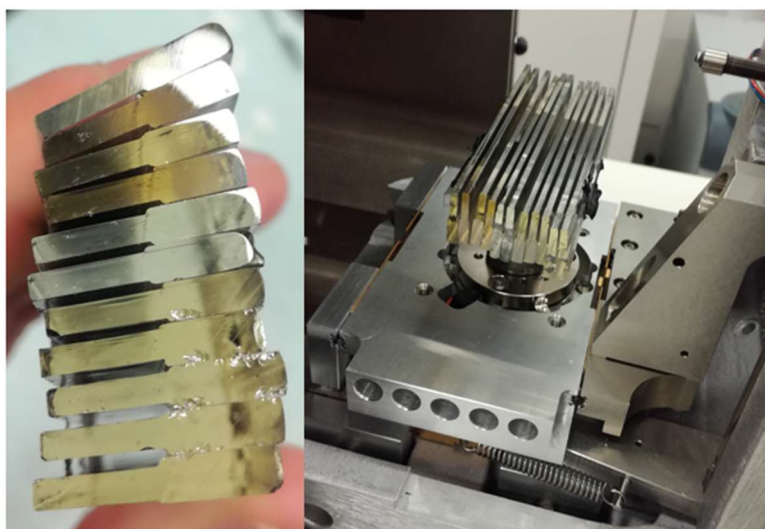


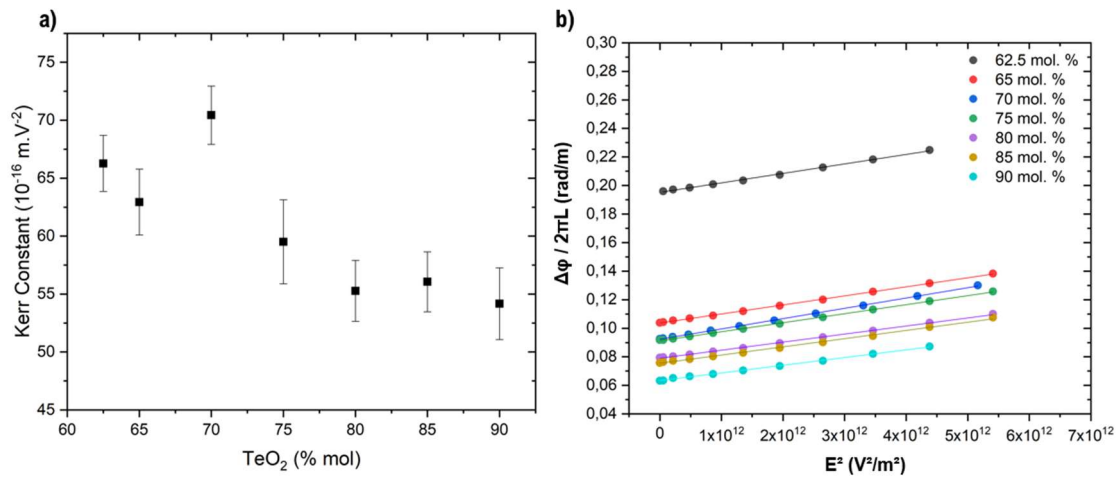
Fig. IV. 16. Vérification de la composition élémentaire des verres TZL et TZLN par EDX

**Table. IV. 2.** Tableau confirmant les compositions élémentaires des barrettes TZL et TZLN synthétisées (mesures prises sur 3 sites)

Composition	TeO <sub>2</sub> (mol. %)	ZnO (mol. %)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol. %)
<b>Série (95-y) TeO<sub>2</sub> – y ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Evolution TeO<sub>2</sub>)</b>			
<b>TZL 62.5-32.5-05</b>	62.10 / 62.23 / 61.78	32.70 / 32.62 / 33.04	5.20 / 5.15 / 5.17
<b>TZL 65-30-05</b>	64.99 / 64.72 / 64.54	29.74 / 30.16 / 30.37	5.27 / 5.13 / 5.09
<b>TZL 70-25-05</b>	70.30 / 69.42 / 69.31	24.42 / 25.64 / 25.51	5.28 / 4.94 / 5.19
<b>TZL 75-20-05</b>	75.07 / 74.59 / 74.55	19.83 / 20.39 / 20.24	5.10 / 5.02 / 5.21
<b>TZL 80-15-05</b>	79.64 / 79.53 / 79.05	15.17 / 15.34 / 15.72	5.19 / 5.13 / 5.23
<b>TZL 85-10-05</b>	84.57 / 84.01 / 83.94	10.20 / 10.49 / 10.69	5.23 / 5.50 / 5.37
<b>TZL 90-05-05</b>	89.71 / 89.20 / 89.01	4.78 / 5.27 / 5.59	5.51 / 5.53 / 5.40
<b>Série 70 TeO<sub>2</sub> – (30-x) ZnO – x La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Evolution La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>			
<b>TZL 70-30-0</b>	69.61 / 69.95 / 69.91	30.39 / 30.05 / 30.09	0 / 0 / 0
<b>TZL 70-27.5-2.5</b>	70.37 / 69.87 / 69.98	26.79 / 27.23 / 27.39	2.84 / 2.90 / 2.64
<b>TZL 70-25-05</b>	70.30 / 69.42 / 69.31	24.42 / 25.64 / 25.51	5.28 / 4.94 / 5.19
<b>TZL 70-22.5-7.5</b>	69.88 / 70.02 / 70.16	22.08 / 22.17 / 21.74	8.04 / 7.81 / 8.10
<b>TZL 70-20-10</b>	69.30 / 69.49 / 70.03	20.54 / 20.38 / 19.79	10.16 / 10.13 / 10.19

#### IV.2. Évolution de K en fonction de la teneur en TeO<sub>2</sub>

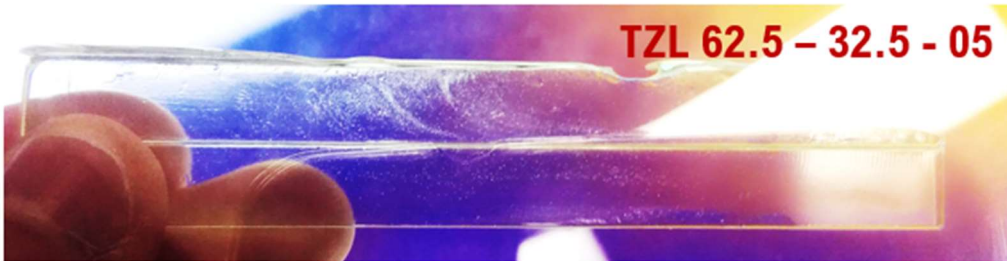
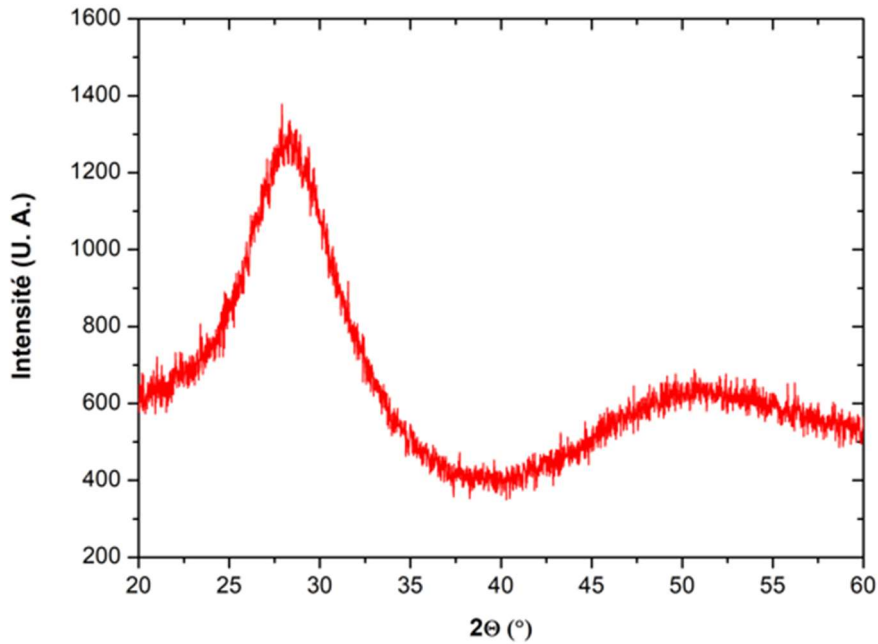
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la constante Kerr en fonction de la concentration en TeO<sub>2</sub> dans la série (95-y) TeO<sub>2</sub> – y ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe (Fig. IV.17a). Pour chaque échantillon, la valeur reportée est la moyenne de quatre mesures relevées en inversant les faces d'entrée et de sortie afin que la valeur mesurée soit la plus précise possible. Excepté à 70 mol. % de TeO<sub>2</sub>, on peut observer majoritairement une décroissance de la constante Kerr quand la concentration en TeO<sub>2</sub> augmente. Cette tendance est à l'opposé des travaux de Borrelli *et al.* [212, 213] qui avait proposé que des compositions riches en oxyde de métaux lourds ou en éléments hautement polarisables présentaient les constantes Kerr les plus élevées. On aurait donc pu s'attendre à ce que la constante Kerr augmente avec la concentration en TeO<sub>2</sub>. On peut donc penser qu'il existe une autre origine pour expliquer la sensibilité électro-optique Kerr des verres TZL.



**Fig. IV. 17.** a) Évolution de la constante Kerr en fonction de la concentration en TeO<sub>2</sub> avec une teneur en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe. b) Confirmation de l'effet Kerr avec une évolution quadratique du déphasage induit en fonction du champ électrique appliqué

Si on occulte la composition à 70 mol. % de TeO<sub>2</sub>, ce sont les compositions riches en oxyde de zinc qui présentent les constantes Kerr les plus grandes. D'après l'exploration du diagramme ternaire TZL et des diffractogrammes obtenus par DRX (Fig. III.17b), les compositions TZL riches en oxyde de zinc qui cristallisaient totalement ou partiellement présentaient des phases cristallines ZnO appelées « zincite ». Par ailleurs, la mesure de la constante Kerr de la composition 60TeO<sub>2</sub> – 35ZnO – 05La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a pas été retenue car celle-ci présentait des microcristaux qui entraînaient des phénomènes de diffusion importants rendant complexe la lecture des intensités transmises. Cette exploration du diagramme ternaire s'est faite pour des échantillons de verre de 10g. On peut donc penser que les barrettes « 2 étages » de 30g préparées pour la mesure de l'effet Kerr électro-optique sont moins stables thermiquement et que dans cette configuration, le domaine vitreux déterminé au Chapitre 3 est réduit. Par conséquent, une composition TZL 62.5 – 32.5 – 05 intermédiaire a été synthétisée. A l'œil nu, l'échantillon préparé ne semble pas présenter de cristallisation mais après observation en polariseur/analyseur croisé (Fig. IV.18), il est possible de remarquer la présence de « nuages » de microcristaux essentiellement dans la partie haute. Il est important de préciser, ici, que lors de la mesure, le faisceau du laser passe dans la partie basse de l'échantillon. Une DRX a été réalisée sur cette échantillon et le diffractogramme représenté également à la Fig. IV.18 ne montre aucun pic intense de cristallisation. La fraction volumique de ces microcristaux est trop faible pour être évaluée par DRX. Excepté toujours la valeur à 70 mol. %, c'est cette composition TZL 62.5 – 32.5 – 05 qui possède la constante Kerr la plus élevée. Pour les autres compositions, toutes séries confondues, on n'observe aucuns microcristaux en polariseur/analyseur croisé.

Par conséquent, à l'instar des travaux de Karapetyan *et al.* et Lipovskii *et al.* que nous avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, nous nous sommes informés si la phase cristalline précipitée la zincite (ZnO) avait des propriétés électro-optiques intéressantes pouvant être à l'origine de la grande sensibilité électro-optique Kerr que nous avons mesurée pour les verres TZL riches en oxyde de zinc.



**Fig. IV. 18.** Photo de l'échantillon TZL 62.5 - 32.5 - 05 en polariseur/analyseur croisé montrant la présence de microcristaux au sein du volume et diffractogramme obtenu par DRX de cette même composition ne présentant aucun pic de cristallisation

ZnO est un oxyde semiconducteur de large band gap 3.2-3.3 eV et transparent dans le visible et proche infrarouge de 0.4 – 2  $\mu\text{m}$  [224]. Il présente une structure hexagonale non-centrosymétrique de type Wurtzite, c'est-à-dire que les ions d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et les ions  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [225, 226]. Les couches minces de ZnO sont particulièrement étudiées pour leurs propriétés optiques, électriques, piézo-électriques et électro-optiques et suscitent l'intérêt dans de nombreux secteurs tels que l'optoélectronique avec des détecteurs ultraviolets ou la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV [227], le photovoltaïque en tant qu'électrodes et revêtement anti-reflet mais également le traitement de l'eau pour leur excellente activité photocatalytique [228].

De nombreuses études ont été réalisées sur le dopage de ZnO. En effet, suivant la nature du dopant, il est possible de moduler les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ZnO. Par ailleurs, Nagata *et al.* [229, 230] a étudié les propriétés électro-optiques de ZnO dopé au Mn et Li en mesurant leur coefficient Pockels.

Par conséquent, en se rapprochant de l'hypothèse émise par Karapetyan *et al.* et Lipovskii *et al.* qui proposèrent que la sensibilité électro-optique est liée à la présence de motifs cristallins, on pourrait supposer que les valeurs élevées de constante Kerr pour les compositions TZL riches en oxyde de zinc sont dues à la présence de motifs de ZnO.

Par ailleurs, des spectres Raman de cette série ont été réalisés par une autre doctorante de l'ICB, M. Evrard *et al.* et sont représentés à la Fig. IV.19. Ghribi *et al.* [197] qui étudièrent le système binaire  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  et l'évolution de la structure par Raman, notèrent un décalage du pic  $450\text{ cm}^{-1}$  attribué à la déformation des ponts  $\text{Te-O-Te}$  vers  $410\text{ cm}^{-1}$  quand la concentration en ZnO augmente. Ce décalage est justifié par l'apparition de ponts  $\text{Zn-O-Zn}$  et  $\text{Zn-O-Te}$  dont la fréquence de vibration se situe à  $410\text{ cm}^{-1}$ . On peut voir à l'aide de la Fig. IV.19., qu'à taux de  $\text{La}_2\text{O}_3$  fixe, on a bien ce décalage progressif vers  $410\text{ cm}^{-1}$  avec la concentration en ZnO. Cette observation confirme donc la présence accentuée de ponts  $\text{Zn-O-Zn}$  et donc de motif ZnO à très courte échelle dans le verre pour des compositions riches en ZnO.

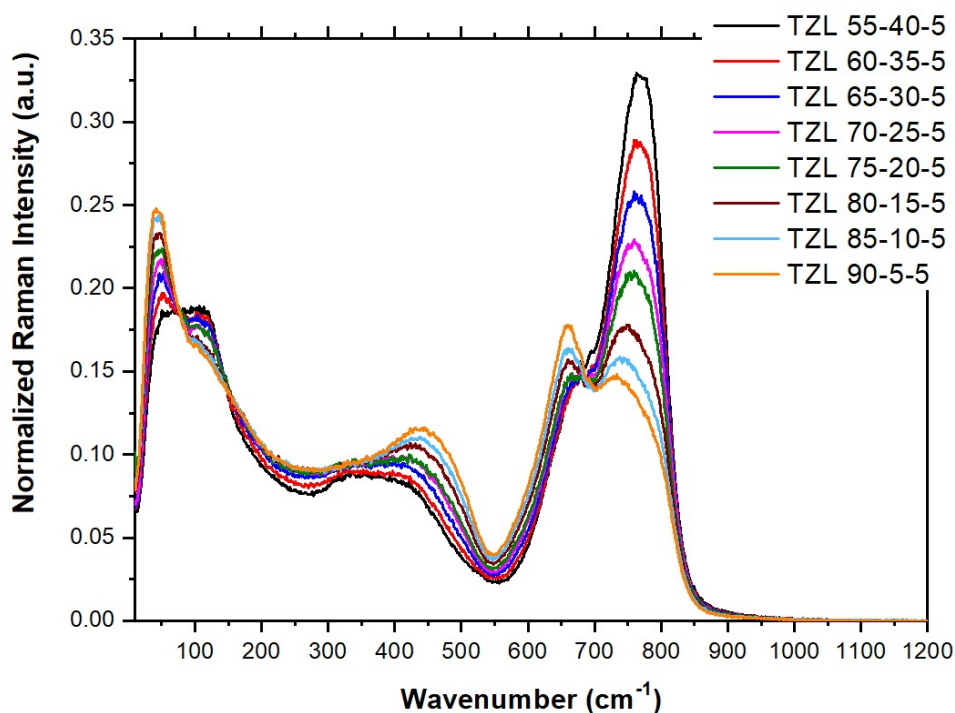


Fig. IV. 19. Spectre Raman de la série TZL (95-y)  $\text{TeO}_2 - x \text{ZnO} - 05 \text{La}_2\text{O}_3$ . Mesures et analyses réalisées par M. Evrard *et al.*.

Le maximum obtenu à 70 mol. % est difficile à interpréter. Il a été mis en évidence que les propriétés de ZnO pouvaient être significativement améliorées et modifiées en le dopant avec des éléments terres rares. Un dopage au lanthane permet d'augmenter le band gap de 3.27 à 3.326 eV [231–233]. L'évolution de la constante Kerr en fonction de  $\text{La}_2\text{O}_3$  est présentée dans le prochain paragraphe mais on pourrait éventuellement penser qu'à 70 mol. % de  $\text{TeO}_2$ , on a un ratio ZnO : La optimisé conduisant à une forte

constante diélectrique. Une étude plus approfondie et des compositions intermédiaires pourraient éventuellement confirmer cette hypothèse.

L'ensemble des valeurs des constantes Kerr sont données dans la Table IV.3 et comparées à certaines propriétés telles que l'indice de réfraction, la densité et le volume molaire. A partir des constantes Kerr électro-optiques mesurées, d'autres paramètres ont été calculés tels que la biréfringence induite  $\Delta n$  pour une tension appliquée de 5000 V, le coefficient Kerr  $S$  et la tension demi-onde  $V_{\pi}$ .

En complément de la série  $(95-y) \text{TeO}_2 - y \text{ZnO} - 05 \text{La}_2\text{O}_3$ , nous avons décidé de synthétiser la composition TZL 80-10-10 afin de regarder comment évolue la constante Kerr à concentration de ZnO fixe. D'autres compositions à 10 mol. % de ZnO ont été préparées mais ces dernières ont cristallisé lors de leur synthèse. La valeur de la constante Kerr de TZL 80-10-10 ( $46 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ ) est également répertoriée dans la Table IV.3 et comparée à la valeur de TZL 85-10-05 ( $56 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ ). Il aurait fallu d'autres compositions pour valider la tendance mais on peut voir, ici, qu'à concentration de ZnO fixe, la constante Kerr augmente avec la teneur en  $\text{TeO}_2$ . Contrairement à la série d'étude précédente, cette observation va dans le sens des travaux de Borrelli *et al.* Dans cette configuration, la constante Kerr semble dépendre de la concentration en oxyde de métaux lourds de l'élément tellure. Par ailleurs, Borrelli *et al.* avait noté dans ses travaux que des éléments comme  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  peuvent avoir une contribution dans la sensibilité électro-optique du milieu mais que celle-ci était négligeable par rapport à des ions polarisables dominants comme  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ... [213]. Duclère & Lipovskii *et al.* [215] observèrent la même tendance pour le binaire  $\text{TeO}_2 - \text{NbO}_{2.5}$  et proposèrent que dans cette configuration, les atomes de niobium n'avaient pas de partenaire pour s'associer et former des motifs cristallins électro-optiques comme dans l'étude  $\text{SiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$  avec la phase  $\text{LiNbO}_3$  et que seul l'oxyde de niobium ne présentait pas de propriétés électro-optiques suffisamment élevées. Ils attribuèrent donc l'augmentation de la constante Kerr à la haute polarisabilité et sensibilité électro-optique et non-linéaire des chaînes  $(\text{TeO}_2)_n$  formant le réseau et pouvant être assimilées à des motifs cristallins. Par conséquent, l'ajout de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans la série à teneur en ZnO fixe, conduit à une dépolymérisation du réseau vitreux avec l'apparition de motifs cristallins d'oxyde de lanthane non électro-optiques qui entraîne une diminution de la constante Kerr.

## IV.2. Évolution de K en fonction de la teneur en $\text{La}_2\text{O}_3$

Ensuite, nous avons regardé l'évolution de la constante Kerr pour la série  $70 \text{TeO}_2 - (30-x) \text{ZnO} - x \text{La}_2\text{O}_3$  avec une teneur en  $\text{TeO}_2$  fixe et une concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$  comprise entre 0 et 10% mol. % (Fig. IV. 20). Nous pouvons observer une nette augmentation de la valeur de la constante Kerr avec l'introduction de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , puis une diminution progressive pour des compositions riches en oxyde de lanthane.

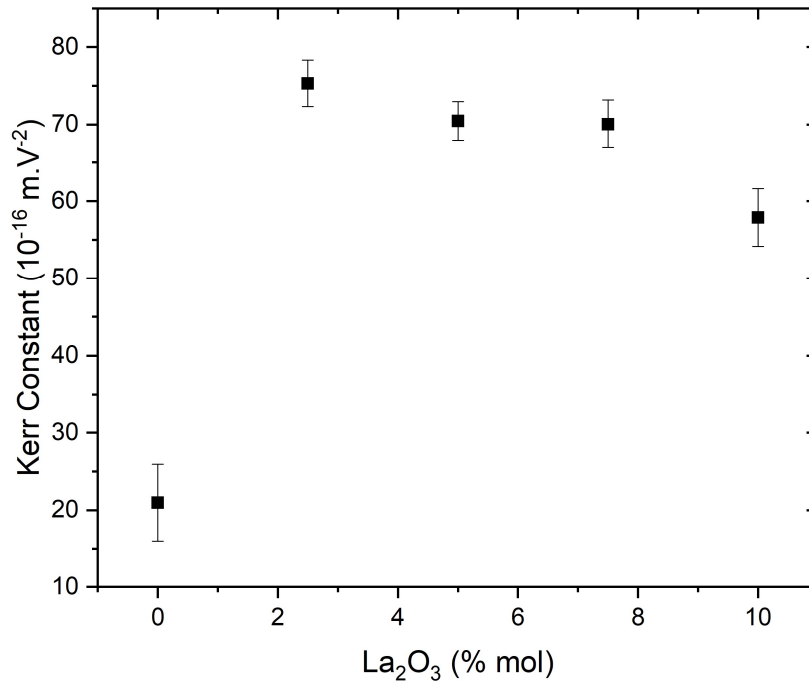


Fig. IV. 20. Évolution de la constante Kerr en fonction de la concentration en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une teneur en TeO<sub>2</sub> fixe.

Dans un premier temps, on peut donc supposer d'après la faible valeur de TZ 70-30 ( $21 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ ) par rapport aux compositions avec La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que le motif cristallin ZnO seul n'est pas suffisant pour permettre d'atteindre une constante Kerr optimisée pour les verres TZL. Par conséquent, l'introduction d'oxyde de lanthane dans le réseau vitreux semble jouer sur la nature des motifs cristallins présents et être responsables de la sensibilité électro-optique.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, de nombreuses études ont été menées sur le dopage de ZnO par des éléments terres rares pour leurs propriétés de luminescence et notamment le lanthane. Chen *et al.* [231] et Lan *et al.* [232] ont étudié l'évolution de la structure et des propriétés des couches minces de ZnO pour différentes concentrations de lanthane. Dans ces études, ils démontrèrent que l'incorporation de lanthane n'induisait pas de nouveaux pics de diffraction mais seulement un décalage vers les faibles angles des pics caractéristiques de la structure Wurtzite de ZnO. Ce décalage nous informe que les ions La<sup>3+</sup> se sont incorporés dans la matrice ZnO par substitution des ions Zn<sup>2+</sup>. Comme le rayon ionique de La<sup>3+</sup> (0.106 nm) est plus large que celui de Zn<sup>2+</sup> (0.074 nm), ceci entraîne une expansion du réseau ZnO le long de son axe *c*. De plus, l'ajout progressif de lanthane joue sur la largeur des pics de diffraction montrant une décroissance des tailles de grains de ZnO. Cette importante différence de rayon ionique est à l'origine de la diminution de la diffusion ionique dans le réseau limitant ainsi la croissance des grains [232]. Enfin, les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques augmentent également avec l'introduction de La<sup>3+</sup> dans la matrice ZnO, influençant ainsi ses propriétés diélectriques. Ceci peut s'expliquer également par la différence de rayon ionique entre le dopant La<sup>3+</sup> et l'hôte Zn<sup>2+</sup> mais aussi par la polarité plus forte des liaisons La-O que celles de Zn-O permettant de faciliter leur rotation sous l'application d'un champ électrique [234]. Le caractère ferroélectrique plus prononcé de ZnO : La permet de produire une plus grande séparation des



charges lors de l'application d'un champ électrique et donc une polarisation plus grande que dans le cas de ZnO seul qui présente une constante diélectrique plus faible [235]. Par ailleurs, le dopage au lanthane a également été étudié dans d'autres matériaux électro-optiques tels que la céramique PZT (PLZT). Il a été mis en évidence dans ces matériaux que l'introduction en quantité limitée (< 2 mol. %) de l'élément lanthane permettait d'améliorer leur constante diélectrique [236–238]. Or, une augmentation de la constante Kerr est souvent corrélée avec une augmentation de la constante diélectrique.

Ensuite, d'après l'exploration du diagramme ternaire TZL et des diffractogrammes obtenus par DRX (Fig. III.18a), les compositions TZL riches en oxyde de lanthane (à partir de 15 mol. %) qui cristallisaient totalement ou partiellement présentaient majoritairement des phases cristallines  $\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$  qui ne présentent vraisemblablement pas des propriétés électro-optiques intéressantes.

Ainsi, d'après les informations collectées, on peut donc supposer que dans la série  $70 \text{ TeO}_2 - (30-x) \text{ ZnO} - x \text{ La}_2\text{O}_3$ , l'introduction en faible quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  conduit dans un premier temps à la substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par les ions  $\text{La}^{3+}$  conduisant à une forte augmentation de la constante diélectrique et donc à une augmentation de la constante Kerr (TZL 70-27.5-2.5 :  $K = 75 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ ). Dans un second temps, en augmentant la concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , on peut penser qu'une transition progressive s'opère avec une diminution de la phase ZnO : La au profit de la phase  $\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ . Comme cette dernière phase ne présente pas de propriétés électro-optiques particulières comparées à ZnO : La, la constante Kerr diminue.

A l'instar de la série  $(95-y) \text{ TeO}_2 - y \text{ ZnO} - 05 \text{ La}_2\text{O}_3$  avec une teneur en  $\text{La}_2\text{O}_3$  fixe, l'ensemble des valeurs de constante Kerr et certaines propriétés sont données dans la Table IV.3.

Pour confirmer l'ensemble des hypothèses formulées sur les différentes séries TZL, il faudrait une étude complémentaire avec des compositions intermédiaires, la mesure et le suivi de la constante diélectrique en fonction de la composition et surtout confirmer la présence des phases cristallines évoquées. Pour cela, il pourrait être intéressant de faire une étude des vitrocéramiques des compositions TZL afin de mieux comprendre les phases cristallines qui se forment et leur importance dans la sensibilité électro-optique. Par ailleurs, si ces hypothèses étaient vérifiées, le choix et la reproductibilité des températures de recuit lors de la synthèse serait un paramètre essentiel à contrôler car la structure des motifs cristallins et donc la valeur de la constante Kerr sont sensibles au changement de la température fictive.

En conclusion de ces premières séries de mesure d'effet Kerr sur les verres TZL, il semble que les candidats présentant les constantes Kerr les plus élevées sont des compositions riches en oxyde de zinc avec une faible concentration en  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**Table. IV. 3.** Tableau récapitulatif des mesures de l'effet Kerr pour les différentes séries des verres TZL avec l'évolution de paramètres tels que la constante Kerr, le coefficient Kerr S, la biréfringence induite et la tension demi-onde

Composition	K (m/V <sup>2</sup> ) (x 10 <sup>-16</sup> )	n (633 nm)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	Δn (5000V)	S (m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> )	V <sub>π</sub> (V)
<b>Série (95-y) TeO<sub>2</sub> – y ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Evolution TeO<sub>2</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fixe)</b>							
TZL 62.5-32.5-05	66	-	-	-	2.26 x 10 <sup>-8</sup>	-	60 714
TZL 65-30-05	63	2.022	5.533	26.11	2.16 x 10 <sup>-8</sup>	9.65 x 10 <sup>-22</sup>	61 499
TZL 70-25-05	70	2.042	5.565	26.66	2.29 x 10 <sup>-8</sup>	1.04 x 10 <sup>-21</sup>	59 700
TZL 75-20-05	60	2.066	5.570	27.34	2.05 x 10 <sup>-8</sup>	8.61 x 10 <sup>-22</sup>	63 018
TZL 80-15-05	55	2.086	5.601	27.88	1.88 x 10 <sup>-8</sup>	7.67 x 10 <sup>-22</sup>	65 820
TZL 85-10-05	56	2.105	5.612	28.53	1.92 x 10 <sup>-8</sup>	7.60 x 10 <sup>-22</sup>	65 912
TZL 90-05-05	54	2.122	5.627	29.15	1.85 x 10 <sup>-8</sup>	7.15 x 10 <sup>-22</sup>	67 122
<b>Série (90-z) TeO<sub>2</sub> – 10 ZnO – z La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Evolution TeO<sub>2</sub>)</b>							
TZL 80-10-10	46	-	-	-	1.50 x 10 <sup>-8</sup>	-	74 416
TZL 85-10-05	56	2.105	5.612	28.53	1.92 x 10 <sup>-8</sup>	7.60 x 10 <sup>-22</sup>	65 912
<b>Série 70 TeO<sub>2</sub> – (30-x) ZnO – x La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Evolution La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>							
TZL 70-30-0	21	2.065	5.510	24.71	6.87 x 10 <sup>-9</sup>	3.02 x 10 <sup>-22</sup>	108 996
TZL 70-27.5-2.5	75	-	-	-	2.45 x 10 <sup>-8</sup>	-	58 279
TZL 70-25-05	70	2.042	5.565	26.66	2.29 x 10 <sup>-8</sup>	1.04 x 10 <sup>-21</sup>	59 700
TZL 70-22.5-7.5	70	-	-	-	2.29 x 10 <sup>-8</sup>	-	60 325
TZL 70-20-10	58	2.023	5.572	28.82	1.81 x 10 <sup>-8</sup>	8.87 x 10 <sup>-22</sup>	66 733

### IV.3. Évolution de K en fonction de la teneur en Na<sub>2</sub>O

Enfin, nous avons regardé l'évolution de la constante Kerr pour la série [70 TeO<sub>2</sub> – 25 ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>100-z</sub> – z Na<sub>2</sub>O avec une concentration en Na<sub>2</sub>O comprise en 0 et 5 mol % (Fig. IV.21). On peut observer ici majoritairement la décroissance rapide de la constante Kerr avec l'ajout de Na<sub>2</sub>O. Celle-ci est divisée par deux avec l'introduction de 5 mol. % de Na<sub>2</sub>O (70 à 37 ×10<sup>-16</sup> m/V<sup>2</sup>). Pour justifier cette diminution de la constante Kerr, on peut reprendre les différentes propositions que nous avons faites pour expliquer la sensibilité électro-optique des séries TZL étudiées. Tout d'abord, on a une diminution de la concentration en TeO<sub>2</sub> qui entraîne une diminution des ions Te<sup>4+</sup> qui sont fortement polarisables mais également une dépolymérisation des chaînes (TeO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> démontrée par l'analyse Raman des verres TZLN présentée au Chapitre 3 et montrant une augmentation des entités TeO<sub>3</sub> vis-à-vis des entités TeO<sub>4</sub>. De plus, la diminution de la densité et l'augmentation du volume molaire sur cette même série confirme que le réseau devient de moins en moins compact. Enfin, on a également une diminution de la concentration en ZnO et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'origine de la formation des motifs cristallins ZnO : La qui sont responsables de la sensibilité électro-optique des verres TZL.

En conclusion, l'ajout de Na<sub>2</sub>O n'apportant aucune propriété électro-optique seule et ne s'associant pas avec d'autres éléments pour former des motifs cristallins à propriétés électro-optiques élevées, ne représente pas une solution viable et performante pour concevoir une matrice à forte sensibilité électro-optique dans le cadre des verres TZL.

L'ensemble des valeurs de constante Kerr et certaines propriétés sont données dans la Table IV.4.

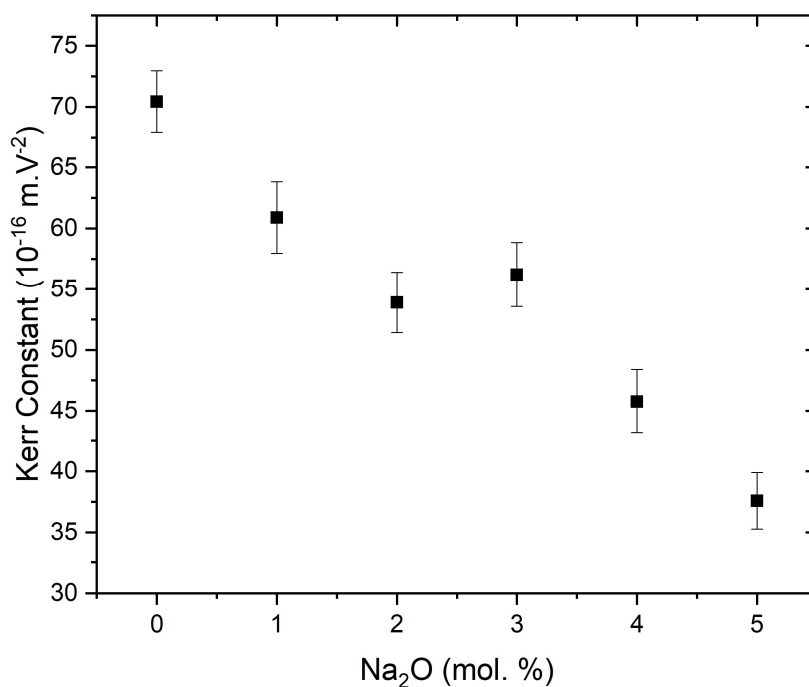


Fig. IV. 21. Évolution de la constante Kerr en fonction de la concentration en Na<sub>2</sub>O dans les verres TZLN

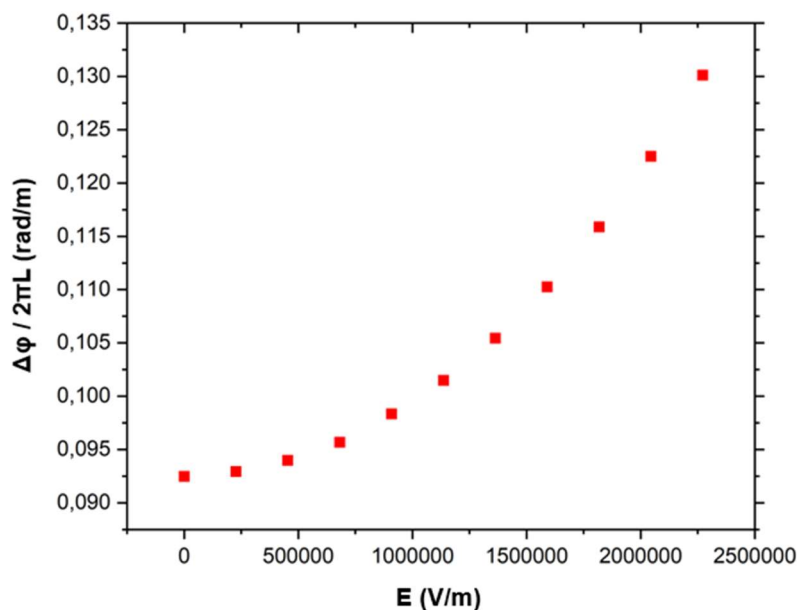
**Table. IV. 4.** Tableau récapitulatif de la mesure de l'effet Kerr pour la série des verres TZLN avec l'évolution de paramètres tels que la constante Kerr, le coefficient Kerr S, la biréfringence induite et la tension demi-onde

Composition	K (mV <sup>2</sup> ) (x 10 <sup>-16</sup> )	n (633 nm)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	Δn (5000V)	S (m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> )	V <sub>π</sub> (V)
<b>[70 TeO<sub>2</sub> – 25 ZnO – 05 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>100-z</sub> – z Na<sub>2</sub>O (Evolution Na<sub>2</sub>O)</b>							
<b>TZLN 0%</b>	70	2.042	5.565	26.66	2.29 x 10 <sup>-8</sup>	1.04 x 10 <sup>-21</sup>	59 700
<b>TZLN 1%</b>	61	2.039	5.495	26.84	1.91 x 10 <sup>-8</sup>	9.11 x 10 <sup>-22</sup>	65 406
<b>TZLN 2%</b>	54	2.030	5.455	26.88	1.77 x 10 <sup>-8</sup>	8.17 x 10 <sup>-22</sup>	67 971
<b>TZLN 3%</b>	56	2.020	5.423	26.88	1.83 x 10 <sup>-8</sup>	8.60 x 10 <sup>-22</sup>	67 093
<b>TZLN 4%</b>	46	2.007	5.358	27.04	1.50 x 10 <sup>-8</sup>	7.20 x 10 <sup>-22</sup>	73 645
<b>TZLN 5%</b>	38	1.999	5.333	27.01	1.24 x 10 <sup>-8</sup>	6.02 x 10 <sup>-22</sup>	81 027

#### IV.4. Perspectives

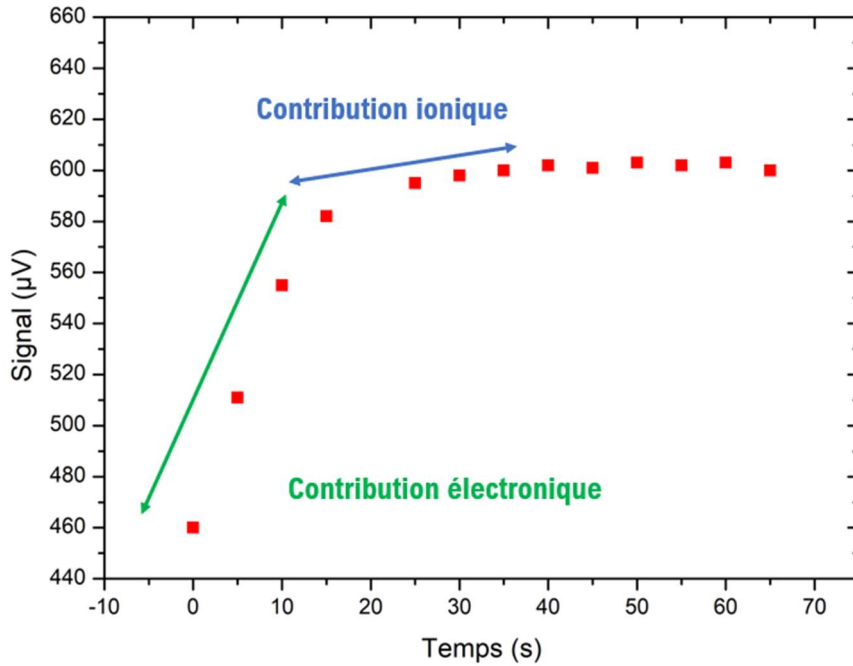
En conclusion de ces mesures d'effet Kerr électro-optique sur les verres TZL, comme il a été mentionné plus haut, il faudrait une étude complémentaire et des compositions intermédiaires pour confirmer nos hypothèses reliant la présence de certains motifs cristallins particuliers et la sensibilité électro-optique. Il serait intéressant de faire une étude sur les vitrocéramiques TZL afin de voir quelles phases se forment et comment le lanthane s'incorpore dans le réseau et principalement dans la maille de ZnO. De plus, Karapetyan *et al.* [210] démontrèrent une dépendance entre la sensibilité de la constante Kerr et la fraction volumique des motifs cristallins. La Fig. IV.1c montre l'augmentation de la constante Kerr pour des traitements thermiques plus longs donc une fraction volumique des cristaux plus importantes. Par conséquent, une mesure de la constante Kerr d'une vitrocéramique TZL adaptée avec une fraction volumique élevée de ZnO : La pourrait confirmer éventuellement notre hypothèse.

Dans l'introduction, nous avons mentionné que la présence et la croissance de motifs cristallins dans le réseau vitreux aux vues de leur structure non centrosymétrique pourrait induire de l'effet Pockels et donc une évolution linéaire de l'indice de réfraction en fonction du champ électrique appliqué. Par conséquent, nous avons tracé à la Fig. IV. 22, l'évolution du déphasage induit en fonction du champ électrique appliquée pour la composition TZL 70-25-05 afin de voir si on obtenait une évolution linéaire. On peut observer une évolution non-linéaire. On peut donc penser que l'effet électro-optique mesuré est majoritairement dû à l'effet Kerr. On peut toutefois penser qu'en augmentant la fraction volumique de ces motifs cristallins, la contribution de l'effet Pockels croît. Par conséquent, dans ce cas-là, aux vues des deux contributions électro-optiques difficiles à isoler et à quantifier individuellement, il semble plus adéquat de parler de sensibilité électro-optique du matériau et non purement d'effet Kerr ou d'effet Pockels.



**Fig. IV. 22.** Évolution non linéaire du déphasage induit en fonction du champ électrique appliqué montrant que lors de notre étude, nous mesurons bien l'effet Kerr malgré vraisemblablement la formation de motif cristallin

En perspective, il aurait été intéressant également d'étudier la dynamique d'évolution du signal lors de l'application d'un champ électrique à l'aide d'un oscilloscope. Il semble y avoir deux contributions : une contribution électronique quasi instantanée due au  $\chi^{(3)}$  du matériau et une autre contribution ionique ou de polarisation plus longue provoquée par la migration de charges au sein du matériau (Fig. IV.23). En effet, lors des mesures, les échantillons TZLN avec l'ajout d'ions  $\text{Na}^+$  très mobiles semblaient présenter des temps de dépolarisation légèrement plus élevés que ceux des TZL. La Fig. IV.23 a été réalisée en lisant directement l'évolution du signal sur le lock-in à intervalles de temps régulier.



**Fig. IV. 23.** Dynamique d'évolution du signal lors de l'application d'un champ électrique

Enfin, il aurait été également intéressant de suivre l'évolution de la dispersion chromatique de la constante Kerr. Le montage, présenté à la Fig. IV.4, avec l'utilisation d'une source supercontinuum associé à un monochromateur a été mis en place et essayé mais le long trajet optique avec de nombreux composants optiques et la faible puissance du laser a conduit à la détection de très faibles signaux ne permettant pas de réaliser l'étude. Une amélioration du setup ou l'utilisation de plusieurs sources monochromatiques à différentes longueurs d'onde auraient été nécessaires.

# Chapitre 5 – Préparation et caractérisation des fibres optiques hybrides chalcogénures Ge-Se-Te

## I. Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les verres de chalcogénures présentaient les propriétés d'optique non-linéaire les plus élevées dans la famille des matériaux vitreux avec un  $\chi^{(3)}$  100 à 1000 fois supérieur à celui de la silice, une transmission étendue dans l'infrarouge moyen jusqu'à 30  $\mu\text{m}$  pour les compositions tellurures, des forts indices de réfraction linéaires et non-linéaires et des températures de mise en forme basses compatibles avec de nombreux métaux, alliages et polymères, faisant d'eux des candidats prometteurs et adaptés dans la perspective de concevoir des fibres multimatériaux verre/métal et éventuellement polymère à fonctionnalités électro-optiques.

Dans cette étude, contrairement au Chapitre 3 et à la fibre hybride à base de verres de tellurite où il a été nécessaire d'explorer un nouveau système ternaire TZL et sélectionner les candidats les plus adaptés et compatibles avec l'alliage  $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ , nous nous sommes focalisés ici sur les deux compositions chalcogénures Ge-Se-Te (GST) déjà étudiées et caractérisées à l'ICB par A. Lemière et al. [111] : 20 Ge – 60 Se – 20 Te (mol. %) pour la composition de cœur et 20 Ge – 70 Se – 10 Te (mol. %) pour la composition de gaine. L'élaboration de cette fibre GST a permis de mener des travaux de génération de supercontinuum dans le moyen infrarouge avec un élargissement s'étalant de 1.7 à 18  $\mu\text{m}$  [239].

Dans ce chapitre, nous présentons le design, la conception et la caractérisation d'une fibre hybride multimatériaux à base de verre GST avec des fonctionnalités électro-optiques. Pour cela, on s'attardera sur le choix des alliages métalliques et matériaux polymères retenus, la fabrication de la préforme multimatériaux et son fibrage.

En parallèle de l'élaboration de la fibre hybride GST, nous présentons également dans ce chapitre :

- L'évolution des propriétés thermiques et optiques des compositions GSTN avec l'incorporation d'impuretés de sodium sous la forme  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{NaCl}$  dans la perspective d'essais futurs de polarisation thermique pour la génération de second harmonique.
- La mesure de l'effet Kerr électro-optique de la composition de cœur 20 Ge – 60 Se – 20 Te (mol. %) à 3.39  $\mu\text{m}$  qui à notre connaissance représente une première dans le cadre des verres de chalcogénure.

## **II. Synthèse & Caractérisation des verres et fibres de chalcogénure Ge-Se-Te**

### **II.1. Choix de la composition Ge-Se-Te (GST)**

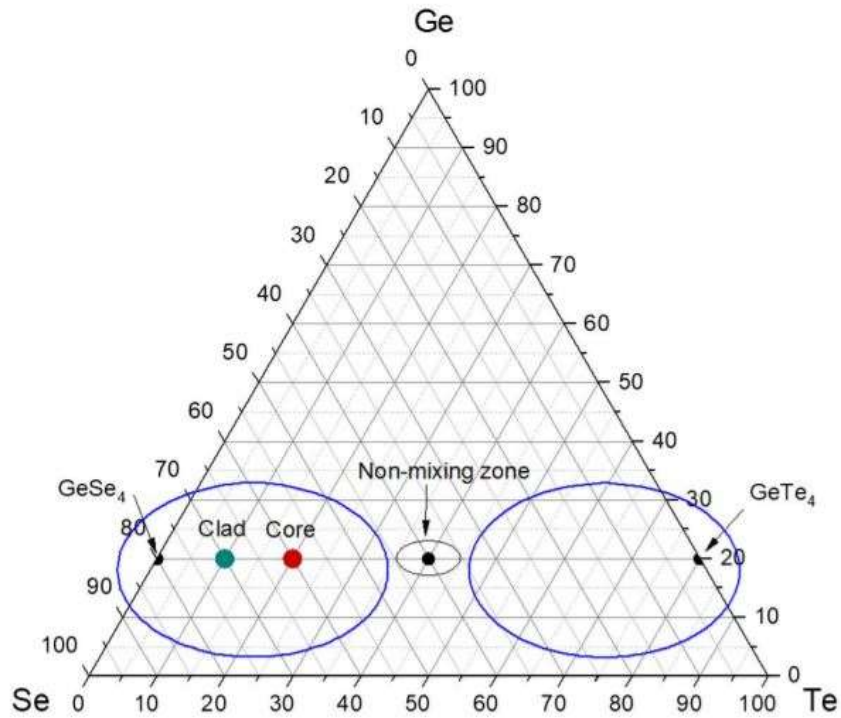
Pour la conception de la fibre hybride à base de verre de chalcogénure, nous avons décidé d'utiliser des compositions du système ternaire Ge – Se – Te pour des raisons tout d'abord pratiques vu que ces deux compositions avaient été déjà synthétisées, étudiées, caractérisées et fibrées à l'ICB et également sécuritaires en évitant de travailler avec des éléments toxiques tels que l'antimoine et surtout l'arsenic qui est pourtant dans la grande majorité des compositions chalcogénures phares telles que  $As_2S_3$  et  $As_2Se_3$ . La Fig. V.1 représente le diagramme ternaire du système Ge – Se – Te [240] sur lequel on peut voir que les deux compositions retenues GST 20-60-20 pour le cœur et GST 20-70-10 pour la gaine se situent sur la ligne séparant les deux binaires  $GeSe_4$  et  $GeTe_4$  qui ont conduit à de nombreux travaux [241–243].

D'un point de vue thermique, d'après les travaux de Maurugeon et al. [241],  $GeTe_4$  vitrifie mais présente une stabilité thermique insuffisante ( $\Delta T = 79^\circ C$ ) pour être étiré sous forme de fibre optique. Il a été mis en évidence que la substitution du tellure par le sélénium améliore considérablement la stabilité thermique du verre, permettant d'envisager leur utilisation pour l'élaboration de fibres optiques. Ainsi, les compositions riches en sélénium présentent une stabilité thermique plus élevée que les compositions riches en tellure.

D'un point de vue optique, les verres tellurures possèdent les fenêtres de transmission les plus larges dans l'infrarouge ( $\sim 30 \mu m$ ) à cause des modes vibrationnels des liaisons covalentes Ge-Te [244, 245] ainsi qu'un fort indice de réfraction ( $\sim 3.2$ ). L'introduction de sélénium au-delà de 50 mol. % réduit la fenêtre de transmission jusqu'à  $17 \mu m$  et abaisse l'indice de réfraction à environ 2.5 [241].

Ainsi, dans la perspective de réaliser des fibres optiques doubles indices, les travaux précédents se sont portés sur les compositions riches en sélénium et les compositions retenues ont été sélectionnées de manière à être au centre du domaine vitreux de ces compositions.





**Fig. V. 1.** Diagramme ternaire du système Ge - Se - Te montrant le domaine vitreux des compositions riches en tellure (droite) et riches en sélénium (gauche) [240]

## II.2. Synthèse en atmosphère contrôlée

Pour la fabrication de la préforme multimatériaux et les essais de fibrage, afin de multiplier les tentatives et pour un gain de temps, il est important de préciser que nous avons décidé de travailler uniquement avec des verres non purifiés.

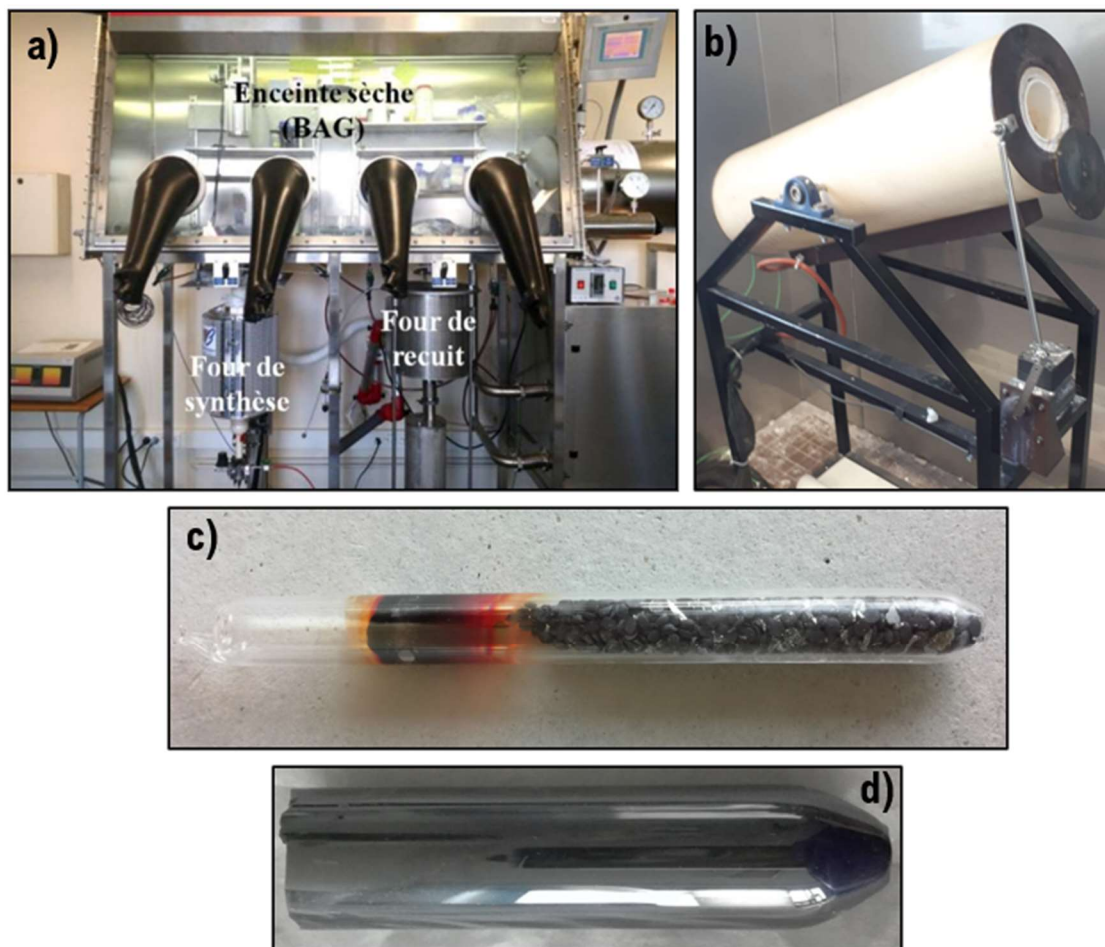
Pour la synthèse des verres GST, nous avons utilisé les différents précurseurs répertoriés dans la Table V.1 et stockés en boîte à gants.

**Table. V. 1.** Ensemble des précurseurs et leurs propriétés utilisés pour la synthèse des verres GST

Précurseurs	Pureté	Forme	Fournisseur
Germanium	99.999 %	Lingot réduit en morceaux	Alfa Aesar
Sélénium	99.999 %	Bille	Umicore
Tellure	99.999 %	Lingot réduit en morceaux	Fox Chemicals

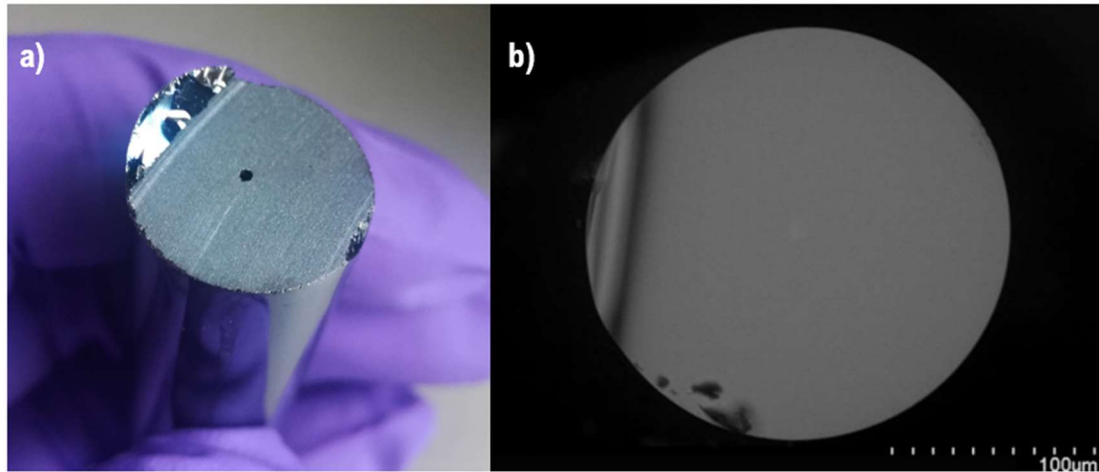
Le protocole de synthèse des deux compositions est identique. Les différents précurseurs sont tout d'abord pesés en atmosphère contrôlée en boîte à gants (Fig. V.2a) afin de réduire la contamination à l'eau atmosphérique et l'introduction d'OH, puis sont introduits dans une ampoule de silice (Fig. V.2c)

spécialement conçue et préalablement nettoyée à l'acide fluorhydrique pour éliminer les poussières de silice déposées sur les surfaces intérieures. Ensuite, un vide de  $10^{-5}$  mbar est réalisé pendant plusieurs heures à l'aide d'une pompe turbomoléculaire, puis l'ampoule est scellée à l'aide d'un chalumeau et placée dans un four à bascule pour assurer l'homogénéité du verre lors de la synthèse (Fig. V.2b). Les précurseurs subissent une première rampe de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$ , puis  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle se fait l'affinage du verre pendant 9h. Enfin, une descente en température de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  est réalisée jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  pour effectuer la trempe. Cette dernière se fait dans l'eau à température ambiante, puis le verre est recuit à  $155^{\circ}\text{C}$  ( $\sim T_g - 5^{\circ}\text{C}$ ) pendant une dizaine d'heures. Une fois revenue à température ambiante, l'ampoule est découpée à la Dremel® afin de récupérer le barreau de verre (Fig. V.2d). Pour cette étude, nous avons testé plusieurs diamètres : 10 mm, 12 mm et 16 mm.



**Fig. V. 2.** a) Pesée des précurseurs en boîte à gants. b) Four à bascule pour la synthèse. c) Ampoule de silice sous vide et scellée contenant l'ensemble des précurseurs. d) Barreau de chalcogénure de composition GST synthétisé

Pour l'élaboration des fibres doubles indices, la technique Rod-in-Tube est employée, c'est-à-dire que la composition de cœur est préalablement fibrée pour obtenir des tiges de cœur d'environ 1 mm de diamètre, puis cette tige est insérée dans un barreau de composition de gaine percé (Fig. V.3a). L'ensemble est finalement fibré pour obtenir la structure double indice (Fig. V.3b).



**Fig. V. 3.** a) Perçage du barreau de gaine pour insérer la tige de cœur et former la préforme double indice. b) Clive prise au MEB de la fibre chalcogénure GST double indice [240]

### II.3. Caractérisation

L'ensemble des caractérisations thermiques et optiques des compositions GST de cœur et gaine qui sont présentées et données dans ce paragraphe ont été réalisées par A. Lemièrre *et al.* [111] pendant son doctorat à l'ICB.

#### *II.3.1. Propriétés thermiques et physiques*

Des DSC avec une rampe de 10°C/min ont été réalisées afin de déterminer les températures de transition vitreuse des compositions GST de cœur et de gaine. Les deux  $T_g$  et leur température de fibrage respectives sont données dans la Table. V.2. Il est important de préciser également qu'aucun pic de cristallisation n'est visible pour ces deux compositions jusqu'à 400°C minimum. Cette observation confirme la bonne stabilité thermique des compositions GST riches en sélénium.

**Table. V. 2.** Tableau réunissant les propriétés thermiques et physiques des compositions GST de cœur et de gaine telles que leur  $T_g$ , leur température de fibrage et leur densité

Compositions	$T_g$ (°C)	Température de fibrage (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
GST 20 – 60 – 20 (cœur)	161	430	4.71
GST 20 – 70 – 10 (gaine)	159	430	4.53

### II.3.2. Propriétés optiques

Les fortes valeurs d'indices de réfraction linéaires n'ont pas pu être déterminées expérimentalement car le couplage par prisme  $\text{TiO}_2$  utilisé au laboratoire n'est pas adapté. Par conséquent, les indices de réfraction ont été déterminés numériquement à partir de la relation de Clausius Mossotti [246] et des valeurs d'indices des binaires  $\text{GeSe}_4$  [247] et  $\text{GeTe}_4$  [248] données dans la littérature. En effet, il est possible d'exprimer les compositions de cœur et de gaine comme des mélanges stœchiométriques de  $\text{GeSe}_4$  et  $\text{GeTe}_4$  : ainsi, le cœur  $20 \text{ Ge} - 60 \text{ Se} - 20 \text{ Te}$  peut s'écrire  $0.75 \text{ GeSe}_4 - 0.25 \text{ GeTe}_4$  et la gaine  $20 \text{ Ge} - 70 \text{ Se} - 10 \text{ Te}$  peut s'écrire  $0.875 \text{ GeSe}_4 - 0.125 \text{ GeTe}_4$  (mol. %). A partir de cela, il a été possible de remonter à la dispersion chromatique des indices de réfraction de cœur et de gaine (Fig. V.4) à l'aide d'un fitting réalisé avec l'équation de Sellmeier 2 pôles. A  $5 \mu\text{m}$ , la différence d'indice  $\Delta n$  est estimée à environ  $8.9 \times 10^{-2}$ . Cela confère aux fibres une ouverture numérique élevée et un confinement assez fort du mode fondamental [111, 240].

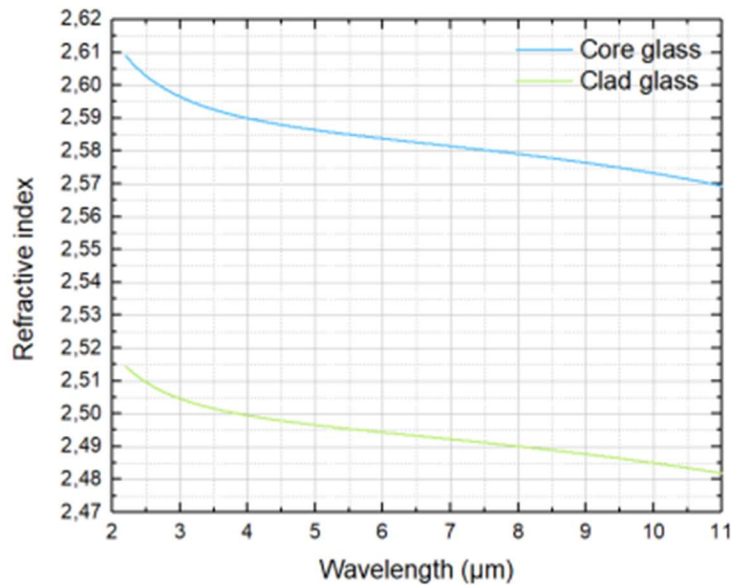
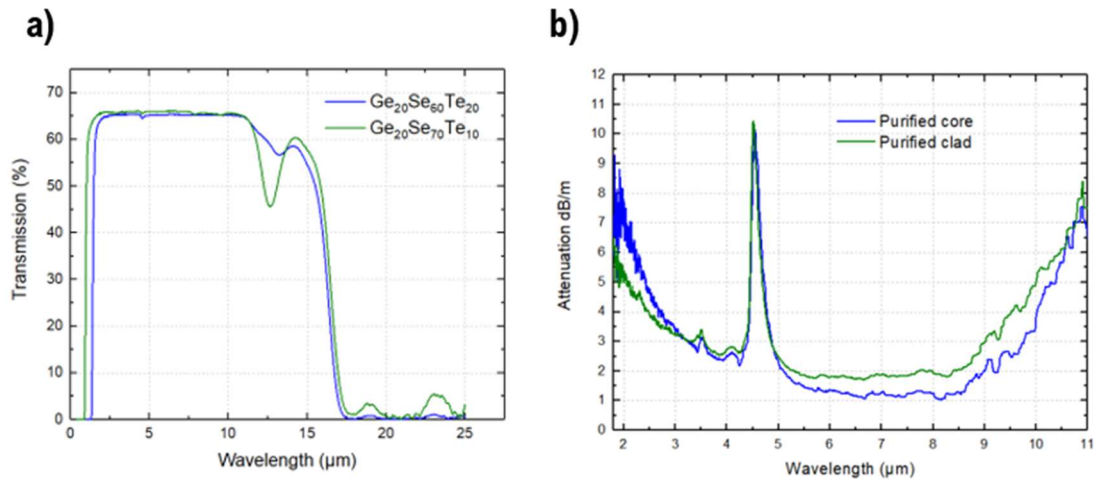


Fig. V. 4. Indice de réfraction calculé en fonction de la longueur d'onde des compositions GST de cœur et de gaine [111]

La Fig. V.5a montre les spectres de transmission des compositions  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$  (cœur) et  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$  (gaine) purifiés [111, 240]. L'épaisseur respective des échantillons massifs est de 5.9 mm pour la composition de cœur et 3.8 mm pour la composition de gaine. Le band gap a été déterminé à  $1.02 \mu\text{m}$  pour le verre de cœur et  $0.89 \mu\text{m}$  pour le verre de gaine. En revanche, l'absorption multiphonon est identique pour les deux compositions et évaluée à  $17 \mu\text{m}$ . On peut noter également des résonances à partir de  $11 \mu\text{m}$  et au-delà.

La Fig. V.5b présente l'atténuation des fibres monoindices purifiés de même composition [111, 240]. Des pertes en dessous de 2 dB/m sur une large plage spectrale ont été obtenues après purification. La bande d'absorption à  $4.5 \mu\text{m}$  est due aux groupements Se-H encore présents.



**Fig. V. 5.** a) Spectres de transmission des compositions GST de cœur et gaine purifiées avec une épaisseur respective de 5.9 mm et 3.8 mm. b) Spectre d'atténuation des fibres monoindices purifiés de même composition [111, 240]

### III. Fibre hybride GST/InSb/PES

Dans ce paragraphe, nous rapportons l'élaboration de la fibre hybride chalcogénure GST-métal en détaillant la démarche pour sélectionner les matériaux compatibles pour le co-fibrage, le procédé de fabrication, la continuité des électrodes le long de la fibre optique et la mise en place d'une nouvelle technique pour connecter les électrodes de la fibre à un circuit électrique externe.

#### III.1. Choix du métal

La  $T_g$  des compositions GST de cœur et de gaine est environ 160 °C. Par conséquent, afin de respecter le critère de co-fibrage des matériaux métalliques et garantir le confinement de leur écoulement pendant le fibrage, il est nécessaire que ce dernier présente une température de fusion inférieure à la température de fibrage des GST estimée autour de 430°C. De plus, nous avons vu avec l'étude précédente sur les verres de tellurite qu'il est préférable d'avoir un gap [ $T_F$  du métal –  $T_g$  du verre] suffisamment grand pour pouvoir réaliser un recuit de la préforme finale avant fibrage bien au-dessus de la  $T_F$  du métal pour assurer une meilleure qualité de l'interface verre/métal. Plusieurs alliages avaient été retenus mais nous avons décidé de choisir l'alliage In<sub>52</sub>Sn<sub>48</sub> (wt. %) qui présente une  $T_F$  assez basse à 120°C par rapport aux compositions GST.

#### III.2. Préparation de la préforme multimatériaux

Dans un premier temps, nous avons essayé de procéder de la même manière qu'avec la fibre hybride tellurite. C'est-à-dire la préparation d'une préforme double indice avec le perçage de deux trous

supplémentaires de part et d'autre du cœur afin d'insérer les électrodes  $\text{In}_{52}\text{Sn}_{48}$ . Cependant, les vibrations mécaniques lors du perçage conduisaient à la propagation de fissures qui entraînaient petit à petit la fissuration du barreau de GST de gaine. Par conséquent, nous avons décidé d'insérer l'ensemble du système (structure GST double indice + électrodes métalliques) dans un matériau polymère dont l'usinage serait plus simple et qui pourrait agir de plus comme gaine protectrice. On précise, que les polymères ne sont pas transparents dans le mIR et qu'il faut que la partie en verre de chalcogénure assure le rôle de gaine et de cœur pour permettre le guidage de la lumière, c'est la raison pour laquelle on insère une structure chalcogénure double indice dans le polymère. Le polymère PES est un thermoplastique haute performance avec une bonne résistance thermique et mécanique. Il présente une  $T_g$  de  $220^\circ\text{C}$  et il a déjà été utilisé dans la littérature pour la conception de fibres multimatériaux, notamment avec des verres de chalcogénure [3]. Cependant, l'ajout d'un matériau polymère rajoute une troisième étape de fibrage dans l'élaboration de la fibre :

- ✓ **1<sup>er</sup> fibrage** : Réalisation de tige de cœur pour la structure double indice
- ✓ **2<sup>ème</sup> fibrage** : Réalisation de tige cœur/gaine pour l'insertion dans le PES
- ✓ **3<sup>ème</sup> fibrage** : Fibrage de la préforme multimatériaux GST double indice / métal / PES

Par conséquent, il est important de penser initialement au design de la fibre afin que le cœur ne présente pas un trop petit diamètre à la fin du 3<sup>ème</sup> fibrage. Pour cela, il faut trouver la bonne combinaison en choisissant des diamètres de préforme précis, en visant des diamètres de tiges de cœur et cœur-gaine précis à partir du calcul des paramètres de fibrage (vitesses de rotation du tambour et de descente de la préforme) et en tenant compte des diamètres de foret auxquels on a accès.

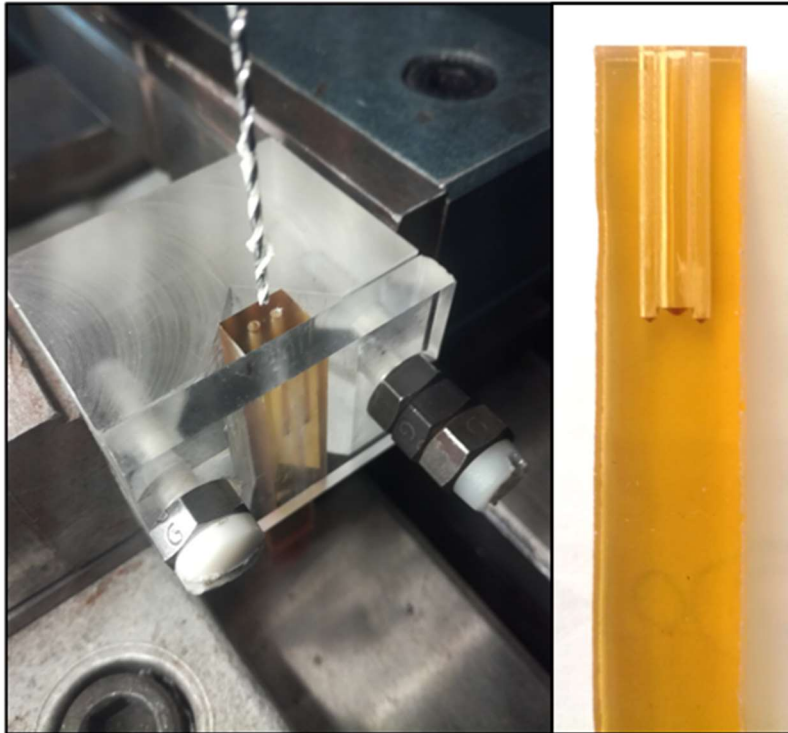
Afin d'obtenir un diamètre de cœur de  $10\ \mu\text{m}$  pour la fibre hybride GST, nous avons suivi le protocole suivant :

- ✓ Fabrication d'une préforme GST cœur de  $16\ \text{mm}$  de diamètre
- ✓ Fibrage pour obtenir des tiges de cœur de  $1.95\ \text{mm}$  de diamètre
- ✓ Fabrication d'une préforme GST gaine de  $10\ \text{mm}$  de diamètre
- ✓ Perçage de la préforme de gaine ( $2\ \text{mm}$  de diamètre) pour pouvoir insérer la tige de cœur ( $\varnothing 1.95\ \text{mm}$ )
- ✓ Fibrage de la préforme double indice pour obtenir des tiges cœur/gaine de  $1.95\ \text{mm}$  de diamètre externe pour un diamètre de cœur de  $380\ \mu\text{m}$  (Fig. V.6)



**Fig. V. 6.** Tiges GST cœur/gaine préparées par fibrage

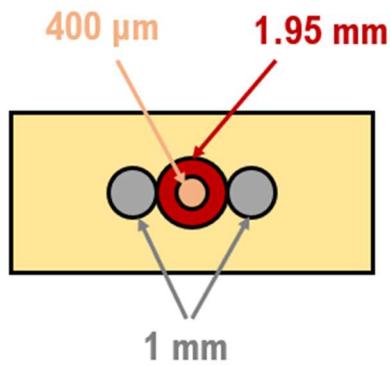
- ✓ Perçage de la préforme PES (ici section rectangulaire) : trois trous parfaitement tangents pour que les deux électrodes soient en contact direct avec le verre GST et qu'il n'y ait pas d'atténuation du champ électrique par une pellicule de PES les séparant. Les trous prévus pour les électrodes ont un diamètre de 1.1mm pour pouvoir y insérer les fils métalliques de 1 mm de diamètre et le trou central possède un diamètre de 2mm permettant d'accueillir la tige cœur/gaine de  $\varnothing 1.95\text{mm}$  (Fig. V.7).



**Fig. V. 7.** Perçage de la préforme PES avec trois trous tangents pour l'insertion de la structure double indice GST et des électrodes InSn

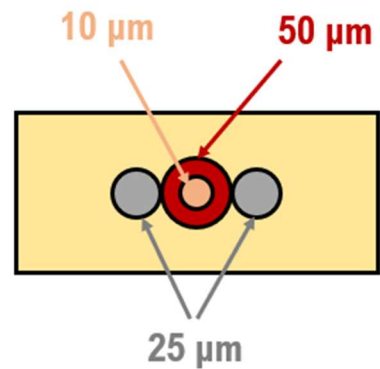
En suivant le protocole présenté ci-dessus, il est donc envisageable d'atteindre un cœur de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre pour des dimensions extérieures de 300 x 138  $\mu\text{m}^2$  (Fig. V.8).

### Préforme multimatériaux



**PES : 12 x 5.5 mm<sup>2</sup>**

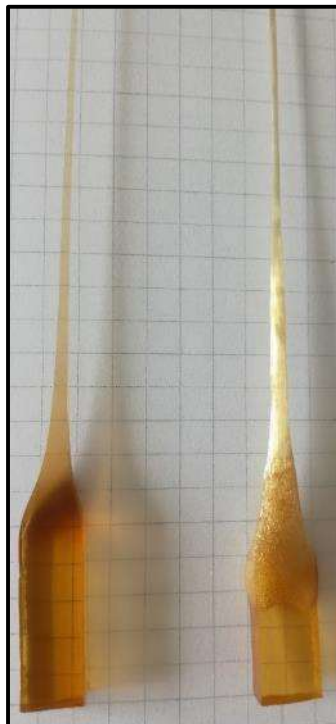
### Fibre multimatériaux



**PES : 300 x 138  $\mu\text{m}^2$**

**Fig. V. 8.** Schéma de la conception de la fibre hybride GST/InSn/PES dans le but d'obtenir un diamètre de cœur de 10  $\mu\text{m}$  (jaune = PES, gris = InSn, rouge = GST gaine et rose = GST cœur)

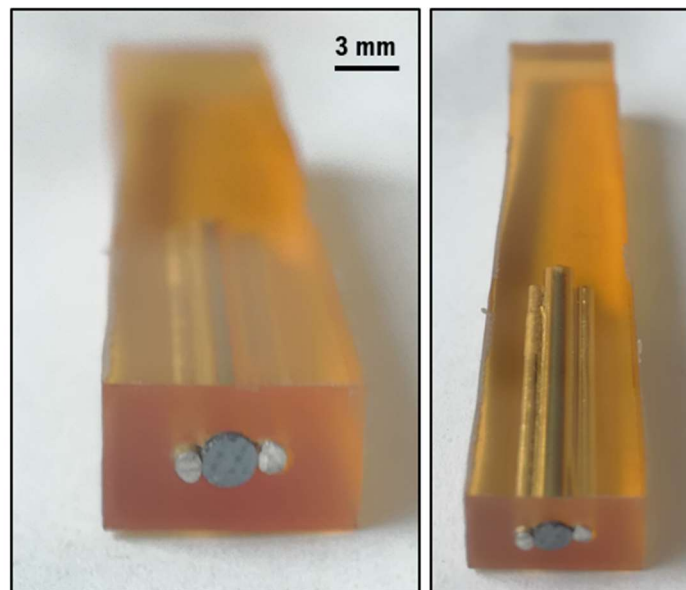
Avant insertion des différents éléments dans la préforme PES pour constituer la préforme multimatériaux, la barrette de PES subit un traitement thermique à 170°C sous vide pendant deux semaines pour le faire dégazer. Cette étape est nécessaire et importante car si le PES n'est pas ou mal dégazé, lors du fibrage, des bulles vont se former (Fig. V.9) et détériorent la qualité de la fibre.



**Fig. V. 9.** Influence du dégazage du PES avant fibrage, à gauche avec étape préalable de dégazage à droite sans dégazage



Enfin, une fois l'ensemble des éléments réunis, les fils InSn sont légèrement grattés au cutter pour enlever la fine couche d'oxyde puis insérés avec la tige GST cœur/gaine dans la préforme PES (Fig. V.10).



**Fig. V. 10.** Préforme multimatériaux GST / InSn / PES par Rod-in-Tube

Avant fibrage, la préforme subit une étape de recuit 5h à 150°C pour faire fondre les fils métalliques afin qu'ils combent l'espace vacant dans les trous améliorant ainsi la qualité de l'interface verre/métal et réduisant l'apparition de bulles pendant le procédé de fibrage.

### III.3. Fibrage des fibres hybrides chalcogénures

Une fois la préforme multimatériaux prête, elle est étirée sur la tour de fibrage. Notre résultat est concluant : la fibre obtenue a conservé la géométrie transversale initiale comme on peut le voir sur la photographie de la section transverse (clive) prise au microscope (Fig. V.11a), ceci sur plusieurs mètres de fibres. De plus, on peut observer par transparence la tranche de la fibre à l'aide d'une binoculaire (Fig. V. 11b) : le diamètre de la structure double indice GST et des électrodes métalliques reste plutôt régulier le long de la fibre.

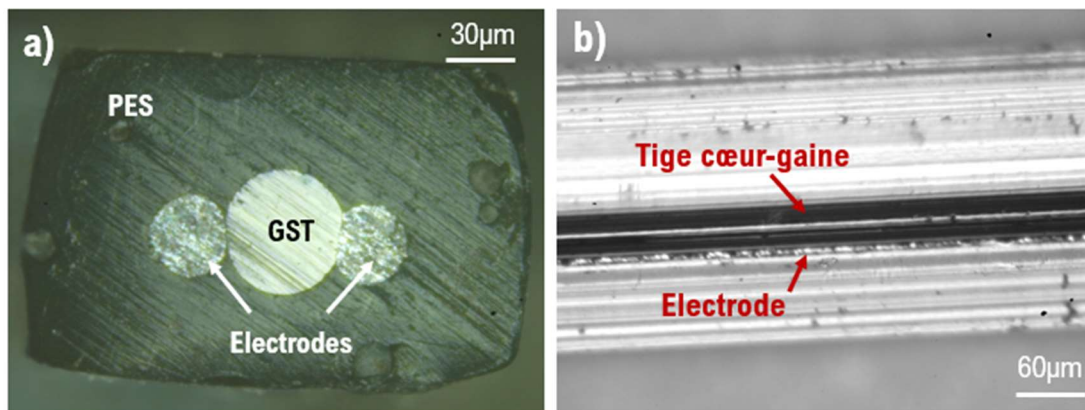


Fig. V. 11. a) Clive de la fibre hybride GST / InSn / PES prise au microscope. b) Photo de la tranche de la fibre prise à la binoculaire

Afin de valider la structure de la fibre, une DSC de celle-ci a été effectuée à l'aide du four en argent sensible aux basses températures au COPL. On peut voir sur la Fig. V.12 qu'on a bien le pic de fusion à 120°C caractéristique de l'alliage  $\text{In}_{52}\text{Sn}_{48}$ , et une  $T_g$  à 220°C propre au PES. En revanche, la  $T_g$  des compositions GST vers 160°C n'est pas visible. On peut supposer que la fraction volumique de verre GST dans la fibre est trop faible pour être visible à la DSC.

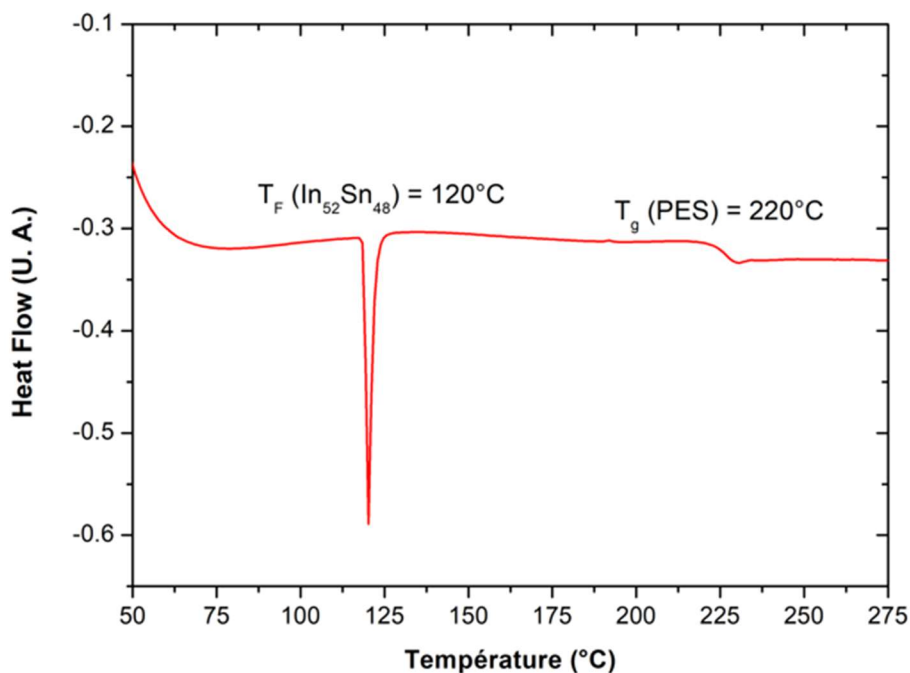


Fig. V. 12. DSC de la fibre multimatériaux GST / InSn / PES

#### III.4. Vérification de la continuité & Mesure de résistivité

A l'instar de l'étude sur la fibre hybride tellurite, nous avons également vérifié la continuité des électrodes le long de la fibre à l'aide d'un multimètre et des contacts réalisés avec une solution de Galistan déposée aux

extrémités. Nous avons mis en évidence ici la continuité sur 30 cm de fibre. En traçant la résistance électrique en fonction de la longueur (Fig. V.13), nous sommes remontés à la résistivité électrique des fibres :  $2.42 \times 10^{-7} \Omega.m$  et nous l'avons comparée à la valeur théorique de l'alliage  $In_{52}Sn_{48}$  donnée par le fournisseur ( $1.47 \times 10^{-7} \Omega.m$ ). Similairement aux fibres hybrides tellurites, on observe une légère différence qui pourrait être expliquée par des fluctuations de diamètre le long de la fibre, d'éventuelles contaminations des électrodes comme la présence d'une couche d'oxyde à leur surface ou encore des résistances des contact.

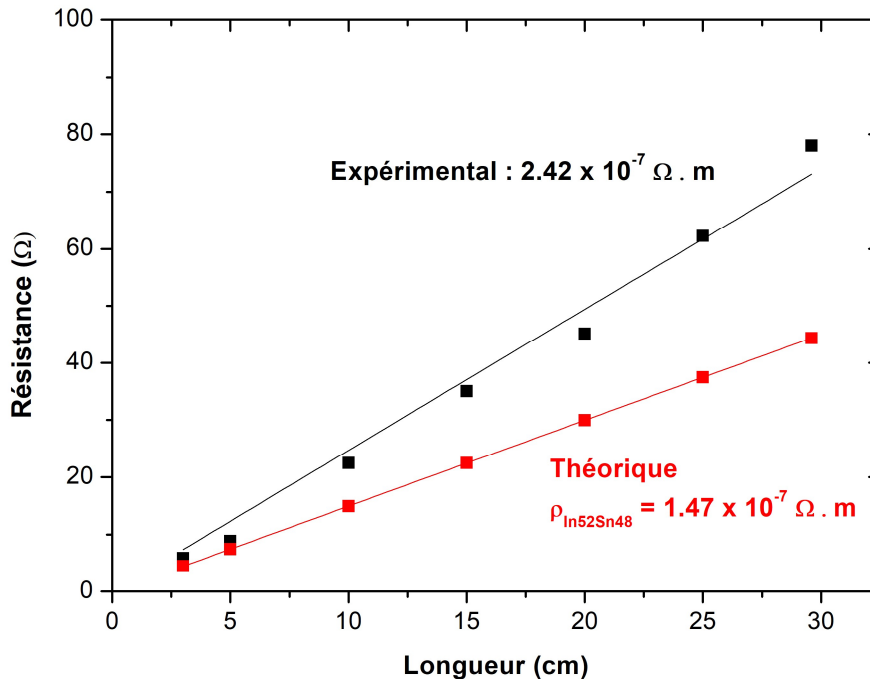


Fig. V. 13. Mesure de la résistance électrique en fonction de la longueur des fibres hybrides GST / InSn / PES et comparaison des valeurs de résistivité théoriques et expérimentales

### III.5. Techniques pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe : immersion dans le dichlorométhane

Outre les deux techniques présentées au Chapitre 3 qui sont l'apposition de micro-pointes en tungstène sur la section transversale des fibres et le polissage mécanique sur la tranche des fibres, une autre technique a été utilisée pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe dans le cadre des fibres hybrides de verre de chalcogénure.

En effet, le solvant dichlorométhane est capable de dissoudre le PES. Ainsi, en immergeant les extrémités de la fibre dans du dichlorométhane pendant quelques secondes, on est capable de dissoudre le PES et accéder ainsi à la partie vitreuse et aux deux fils métalliques (Fig. V.14). Parmi les trois techniques, elle est la plus simple à mettre en œuvre et la plus efficace.

Les expérimentations électro-optiques sur cette fibre n'ont pas pu être menées dans le cadre de ce doctorat car nous avons privilégié les mesures sur échantillons massifs mais elles sont prévues pour la suite.

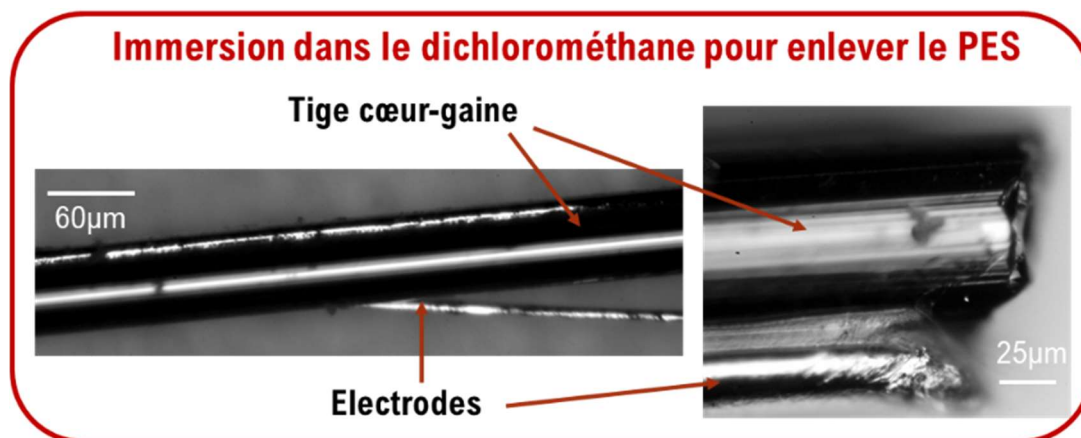


Fig. V. 14. Connection des électrodes de la fibre à un circuit électrique externe par immersion et dissolution du PES dans le dichlorométhane

#### IV. Ajout de Na<sub>2</sub>S ou NaCl dans la composition 20Ge-60Se-20Te

Nous avons ensuite réalisé une étude exploratoire consistant à venir incorporer des impuretés de sodium dans la matrice de la composition GST de cœur 20 Ge – 60 Se – 20 Te (mol. %) afin d'avoir des éléments qui puisse migrer en réponse à des contraintes thermiques et/ou électriques dans la perspective de faire des essais futurs de polarisation thermique et de génération de second harmonique sur ces verres si cela fonctionne. On note GSTN, les compositions Ge-Se-Te-Na. Ainsi, nous avons regardé l'évolution des propriétés thermiques et optiques des compositions GSTN en fonction de la concentration en sodium.

Il a été choisi d'ajouter des impuretés de sodium dans le réseau vitreux à l'aide de précurseur Na<sub>2</sub>S ou NaCl en surstoéchiométrie de la compositions GST de cœur : [20 Ge – 60 Se – 20 Te]<sub>100-x</sub> – x Na<sub>2</sub>S (ou NaCl) pour x = 0, 1, 3 et 5 mol. %. Les précurseurs Na<sub>2</sub>S et NaCl ont été introduits dans l'ampoule de synthèse en même temps que les autres précurseurs. On notera les GST + NaCl : GSTNC et les GST + Na<sub>2</sub>S : GSTNS.

Les valeurs de T<sub>g</sub> et de densité de ces compositions sont données dans la Table V.3. Pour la série GSTNS, la T<sub>g</sub> et la densité diminue respectivement avec la concentration de Na<sub>2</sub>S tandis que pour la série GSTNC, les tendances sont moins marquées et difficiles à interpréter : la T<sub>g</sub> semble augmenter et la densité stagner. Dans le cadre des verres GSTNS, Tanaka *et al.* observa le même tendance pour des verres GeSe<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>S [249].

**Table. V. 3.** Valeurs de  $T_g$  et densité des verres GSTNS et GSTNC

Compositions	$T_g$ (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
<b>GST 20 – 60 – 20 (cœur)</b>	161	4.71
<b>GSTNS</b>		
<b>GSTNS 1%</b>	155	4.69
<b>GSTNS 3%</b>	149	4.65
<b>GSTNS 5%</b>	143	4.59
<b>GSTNC</b>		
<b>GSTNC 1%</b>	162	4.69
<b>GSTNC 3%</b>	166	4.70

L'ajout de  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{NaCl}$  doit conduire respectivement à la formation de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HCl}$  lors de la synthèse. Cependant, les précurseurs à base de sodium sont très hygroscopiques et représentent une source de contamination aux OH pour le verre. Les spectres de transmission des échantillons GSTNS d'une épaisseur d'1 mm sont présentés à la Fig. V.15 et confirment ces propos : l'introduction de  $\text{Na}_2\text{S}$  conduit rapidement à la croissance des pics d'absorption correspondant aux OH (2.92  $\mu\text{m}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  (6.31  $\mu\text{m}$ ), Se-H (4.57  $\mu\text{m}$ ) et S-H (4.01  $\mu\text{m}$ ). De plus, les pics d'absorption relatifs aux oxydes augmentent également (Ge-O, Se-O et Te-O (12-14  $\mu\text{m}$ )). Il est important de préciser que l'ensemble des échantillons ont été polis avec de l'éthanol comme lubrifiant. Il existe également des pics d'absorption OH à 1.44  $\mu\text{m}$  et 1.92  $\mu\text{m}$ . La croissance de ces bandes avec l'ajout de  $\text{Na}_2\text{S}$  conduit à une réduction de la fenêtre de transmission aux basses longueurs d'onde. Enfin, la largeur des différentes bandes d'absorption combinée à la présence de défauts diffusants fait abaisser le maximum de transmission (65% pour GSTNS 0% vs 60% pour GSTNS 5%). Il est important également de préciser que l'observation visuelle du GSTNS 5% montre que l'état de surface n'est pas aussi « propre » que les autres échantillons.

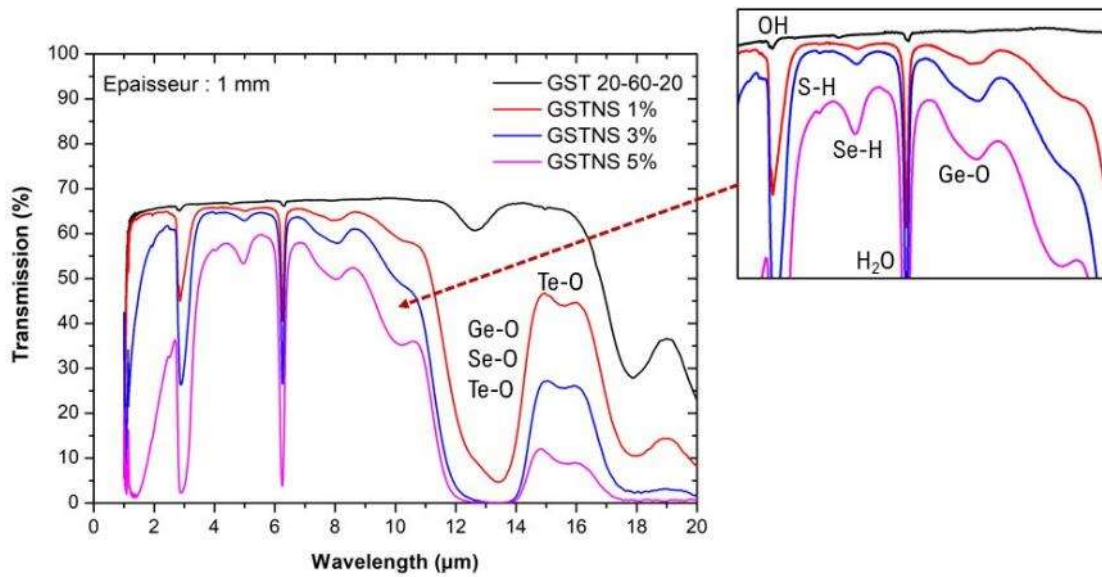


Fig. V. 15. Spectres de transmission des échantillons GSTNS présentant des épaisseurs de 1 mm

Les spectres de transmission des verres GSTNC (Fig. V.16) présentent une forte diffusion de Rayleigh dont l'origine est la présence de nanocristaux de forme cubique au sein de la matrice. Ces nanocristaux n'ont pas pu être mis en évidence à partir de la DRX en raison de leur faible fraction volumique mais ont pu être observés au MEB. Les photos prises au MEB et les cartographies élémentaires par EDX de l'élément sodium et chlore sont montrées sur la Fig. V.17. Sur les cartographies EDX des éléments sodium et chlore, les éléments brillants sont situés aux mêmes endroits et correspondent à la position des nanocristaux. Au vu de ces résultats et de la forme cubique de ces cristaux, on peut supposer que ce sont des cristaux de NaCl qui ont précipité dans la matrice. Ces cristaux pourraient être formés lors de la descente en température (1°C/min) après l'affinage à 900°C pour pouvoir réaliser la trempe à 600°C.

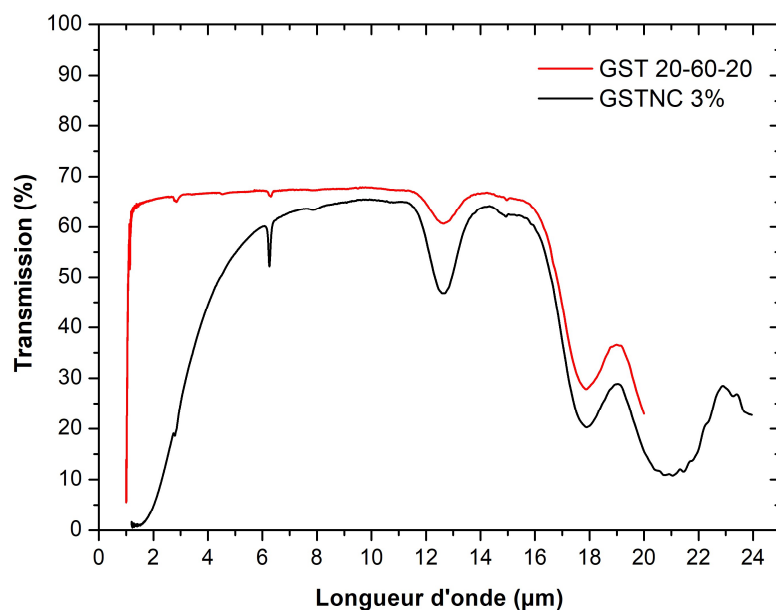
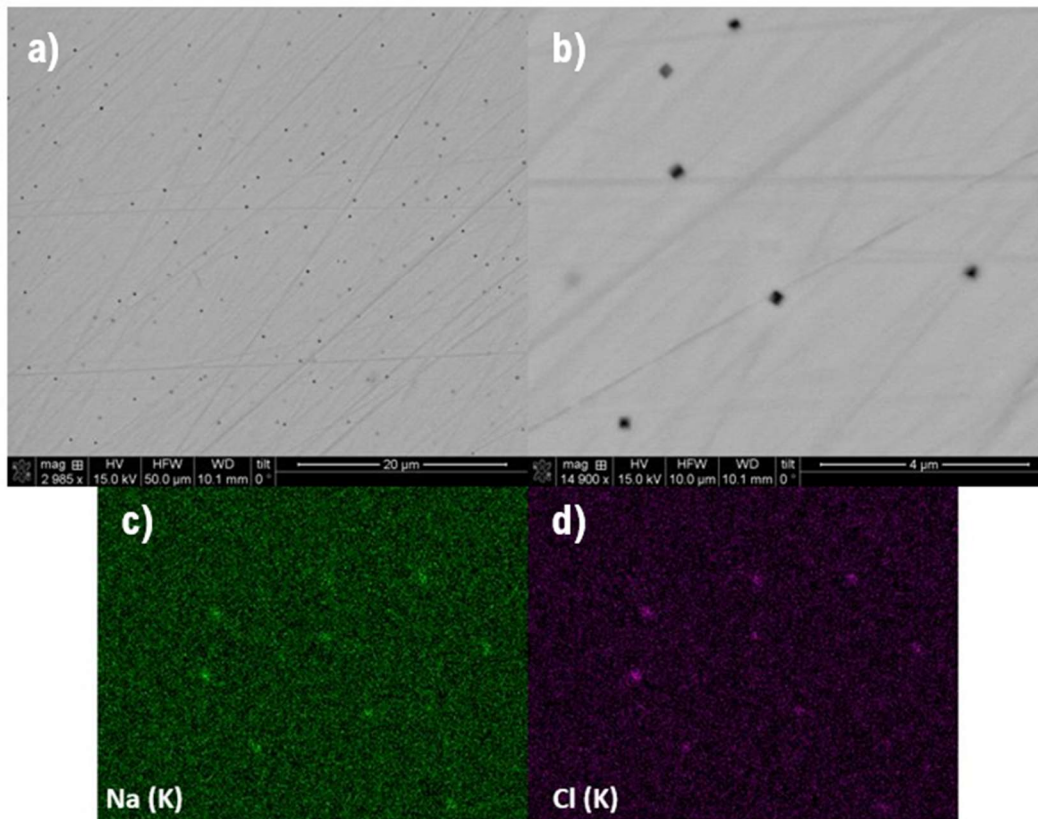


Fig. V. 16. Spectres de transmission des verres GSTNC (épaisseur : 1 mm)



**Fig. V. 17.** Mise en évidence de la formation de nanocristaux de NaCl dans les verres GSTNS à l'aide a & b) d'images prises au MEB et c & d) d'une cartographie élémentaire par EDX respectivement des éléments Na et Cl

Enfin, des mesures de conductivité (Fig. V.18a) ont également été réalisées afin de suivre l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{S}$  pour les verres GSTNS (Fig. V.18b). A l'instar des mesures de conductivité des verres TZLN, nous rappelons qu'il ne faut pas se fier à la valeur absolue de la conductivité sur le graphique Fig. V.18a. De ces mesures ont été uniquement extraites la valeur de la pente afin de déterminer leur énergie d'activation à partir d'une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation augmente avec la concentration en  $\text{Na}_2\text{S}$ . Les verres de chalcogénure sont des verres essentiellement covalents et de surplu s semiconducteurs avec une conductivité électronique importante et par conséquent une conductivité ionique faible. De plus, on peut voir à l'aide des spectres de transmission de la Fig. V.15 que les bandes d'absorption des groupements oxyde Te-O, Ge-O et Se-O deviennent de plus en plus intenses avec l'incorporation de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Ainsi, le caractère semiconducteur du verre GST et notamment sa conductivité vont être abaissés par la présence de ces groupements oxyde ayant des propriétés plutôt diélectriques.

Par conséquent, l'ajout de  $\text{Na}_2\text{S}$  diminue la conductivité du verre GST. On rappelle que nous avons choisi d'introduire l'élément sodium dans la matrice GST sous forme d'impuretés afin que ce dernier puisse se mouvoir suite à l'application de contraintes thermique et/ou électriques externes [151].

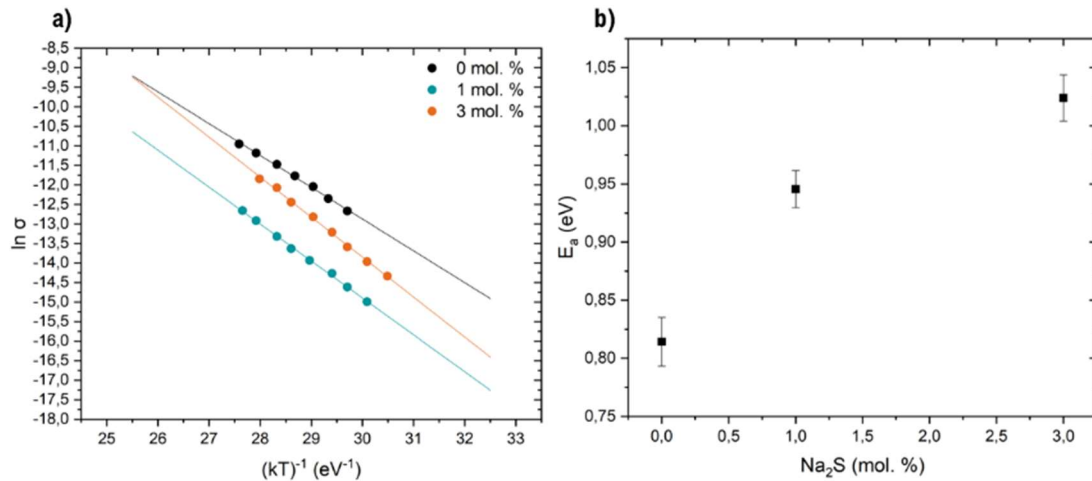


Fig. V. 18. Courbes de conductivité des verres GSTNS. b) Évolution de leur énergie d'activation ( $E_a$ ) en fonction de la concentration en Na<sub>2</sub>S

## V. Mesure de la constante Kerr électro-optique de la composition 20Ge-60Se-20Te à 3.39 $\mu\text{m}$

### V.1. Synthèse et Procédé de purification

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, les verres de chalcogénure présentent de fortes propriétés d'optique non linéaire et un fort indice de réfraction linéaire et non linéaire. Par conséquent, il serait intéressant de mesurer et quantifier l'effet Kerr de la composition de cœur GST.

Pour pouvoir utiliser la cellule Kerr n°2 (voir Chapitre 4) utilisée pour la mesure de la constante Kerr dans le cadre des verres TZL, il est primordial de synthétiser un échantillon GST avec des dimensions similaires à celles des TZL soit une lame ou barrette de  $2 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$ . De plus, il est également important de purifier le verre pour le bon déroulement de la mesure du signal lumineux.

Ainsi, dans ce paragraphe, on va s'attarder aux différentes étapes de purification de la synthèse des verres GST. Tout d'abord, l'ensemble des précurseurs de départ sont distillés. Pour cela, ils sont placés individuellement dans des ampoules de silice et sont chauffés sous vide secondaire ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ). Le but de cette méthode est d'éliminer les phases d'oxydes volatiles au sein du précurseur en les vaporisant et les condensant dans un piège à azote liquide pour éviter leur relargage dans l'atmosphère ou d'endommager la pompe turbomoléculaire. Le tellure est chauffé jusqu'à  $430^\circ\text{C}$  pour éliminer toute trace de  $\text{TeO}_2$ , le sélénium  $230^\circ\text{C}$  pour  $\text{SeO}_2$  et enfin le germanium jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  pour enlever tous les OH adsorbés à leur surface.

Une fois distillés les précurseurs sont ensuite pesés et introduits dans l'ampoule de synthèse pour fabriquer un premier verre. Ce dernier est ensuite récupéré, broyé et introduit dans un système de distillation en série



que l'on peut voir sur la Fig. V.19. Ici, on répète deux ou trois étapes de distillation successives : le verre est introduit dans la première ampoule, en chauffant le verre devient volatils et passent dans la seconde ampoule placée à température ambiante tandis que les espèces réfractaires moins volatils comme le carbone reste dans l'ampoule de départ. Ce procédé est effectué deux ou trois fois, le montage présenté sur la Fig. V.19 correspond au cas où deux distillations successives sont réalisées. Lors de la dernière distillation, les éléments chalcogènes se dirigent vers l'ampoule de synthèse de forme tubulaire adaptée à la préparation d'un barreau de verre de 16 mm de diamètre, finalement cette ampoule est scellée au chalumeau à ses deux extrémités. Enfin, le distillat obtenu est synthétisé à nouveau pour former le verre purifié. Un barreau de 16 mm de diamètre et 6.8 cm de longueur a été préparé (Fig. V. 20).

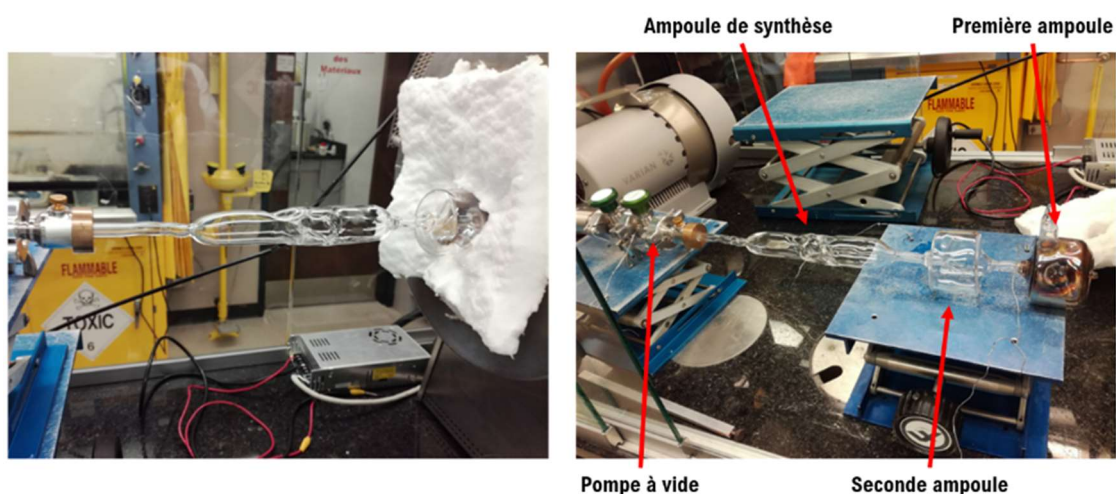


Fig. V. 19. 2<sup>nd</sup> étape de purification du verre GST par distillation en série du verre

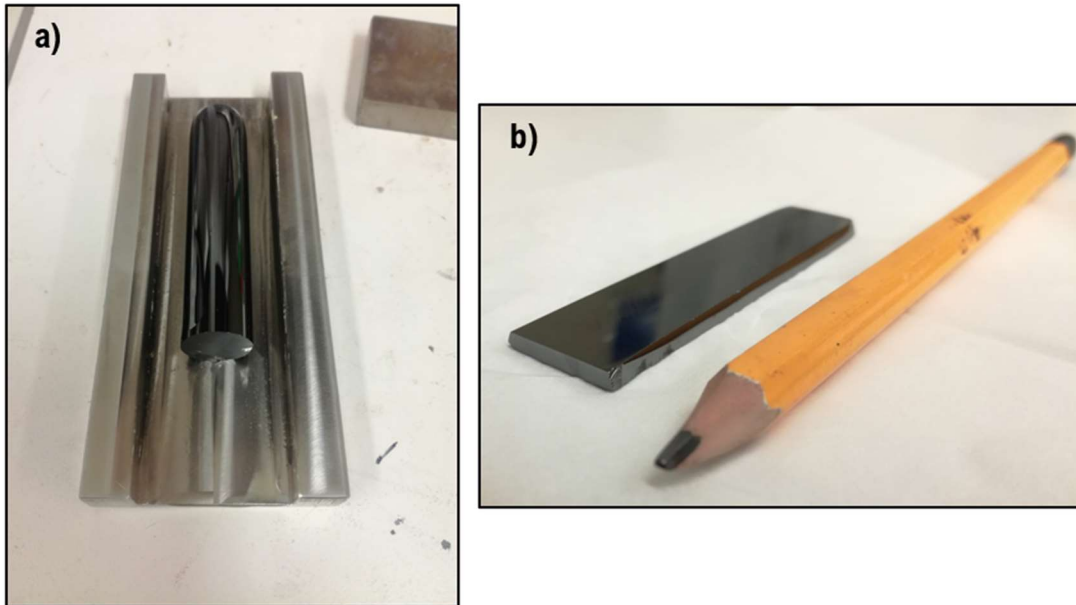


Fig. V. 20. Barreau de GST purifié de 16 mm de diamètre et 6.8 cm de long pour la mesure d'effet Kerr

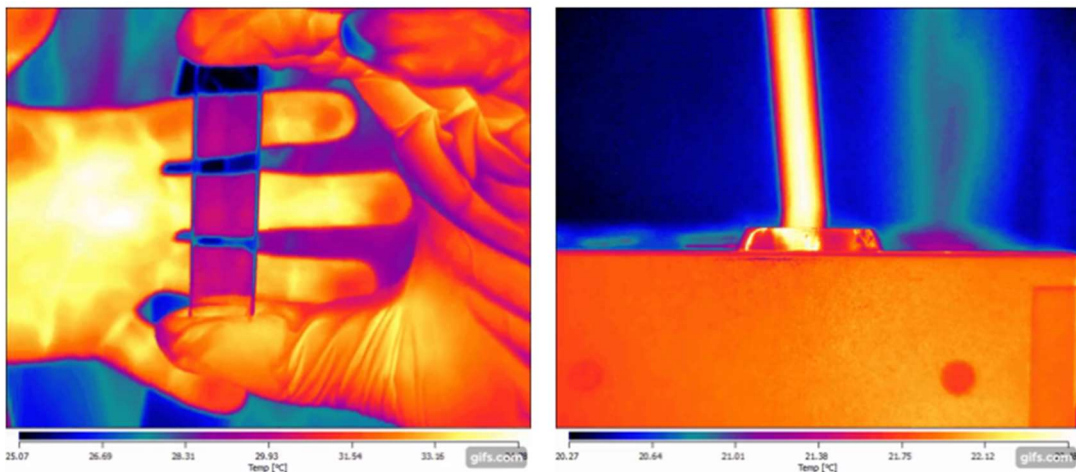
## V.2. Préparation de l'échantillon Kerr

Pour que l'échantillon Kerr convienne à la cellule Kerr n°2, il a fallu transformer le barreau de 16 mm de diamètre synthétisé en une lame de 2 mm d'épaisseur. Pour cela, nous avons fait construire à l'atelier des patins en acier inox de différentes épaisseurs qui nous ont servi de plans de référence pour le polissage (Fig. V.21a). Ainsi, nous avons pu obtenir une lame de 2.35 mm d'épaisseur issue de la zone centrale de la

préforme synthétisée avec deux faces latérales parfaitement parallèles (Fig. V.21b). Les faces des deux extrémités ont été polis optiquement en utilisant la polisseuse à angle Ultrapol avec un bras orienté à 45°. La transmission de la barrette a été vérifiée à l'aide d'une caméra infrarouge (Fig. V.22). On note l'absence de bulles et une très bonne homogénéité du verre préparé.



**Fig. V. 21.** a) Polissage du barreau purifié à l'aide de patins en acier inox. b) Obtention d'une lame Kerr GST de 2.35 mm d'épaisseur et 6.8 cm de long

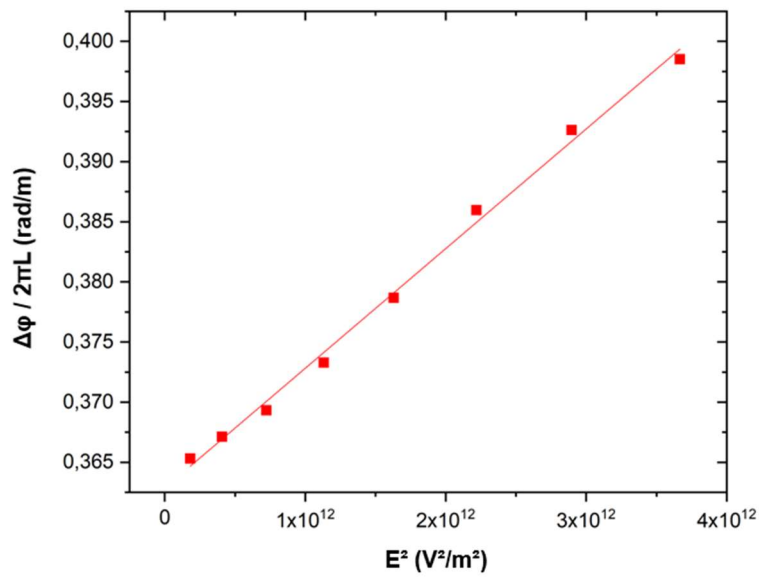


**Fig. V. 22.** Vérification de la transparence et de la qualité de la barrette GST préparée à l'aide d'une caméra IR

### V.3. Mesure de la constante Kerr de 20Ge - 60Se - 20Te à 3.39 $\mu\text{m}$

La composition 20Ge – 60Se – 20Te n'étant pas transparent dans le visible et à 633 nm, nous avons utilisé un laser He-Ne 2mW à 3.39  $\mu\text{m}$  pour la mesure de son effet Kerr. La Fig. V.23 illustre l'évolution linéaire du

déphasage induit mesuré en fonction du carré du champ électrique appliqué, caractéristique de l'effet Kerr électro-optique. A l'instar de la mesure de la constante Kerr pour les verres TZL et TZLN, la valeur rapportée correspond à la moyenne de quatre mesures relevées en inversant les faces d'entrée et de sortie. La constante Kerr de la composition 20Ge - 60Se - 20Te a été mesurée à  $100 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$ . A notre connaissance, cette mesure de la constante Kerr électro-optique est une première dans le cadre des verres de chalcogénures. Cette valeur est plus élevée que dans les verres d'oxyde TZL et TZLN en raison de la structure covalente et de la forte polarisabilité des éléments tellure et sélénium qui présentent chacun deux paires libres.



**Fig. V. 23.** Effet Kerr 20Ge-60Se-20Te : Évolution linéaire du déphasage induit en fonction du carré du champ électrique appliqué

# Conclusion

L'objectif principal de ces travaux de doctorat était d'élaborer des fibres optiques multimatériaux verre/métal à fonctionnalités électro-optiques à partir de verres de tellurite et de chalcogénure en raison de leur large fenêtre de transmission dans le moyen infrarouge, de leurs fortes propriétés d'optique non linéaire et de leur température de mise en forme basse compatible avec de nombreux matériaux tels que les métaux et les polymères. La conception de telles fibres conjuguant une fonction de propagation d'un signal optique large bande dans le moyen infrarouge et une fonction de transport électrique peut permettre de développer des fonctionnalités électro-optiques de manière indépendantes ou simultanées afin de modifier les propriétés de l'onde optique.

Dans ces travaux, nous nous sommes intéressés à la conception de ces fibres en s'attardant sur l'amélioration de la qualité de l'interface verre/métal, de la continuité et régularité des électrodes le long de la fibre et aux développements de techniques afin de connecter les électrodes au sein de la fibre à un circuit électrique externe. Cette dernière partie est encore assez complexe à mettre en œuvre en raison de la fragilité des fibres tellurites et chalcogénures. En complément à ces travaux, des simulations numériques par éléments finis ont également été effectuées à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics afin d'avoir un ordre de grandeur des champs électriques au sein de la fibre en fonction de divers paramètres tels que la tension appliquée et la distance inter-électrode mais aussi d'évaluer l'influence de la présence des électrodes métalliques sur l'atténuation d'un signal optique en fonction de la distance cœur-électrode.

Enfin, nous avons également mis en place un montage pour mesurer l'effet Kerr électro-optique de nos compositions TZL, TZLN et GST. La constante Kerr de chaque composition tellurite a été mesurée afin de comprendre son évolution en fonction de la concentration de chaque composé. Pour les verres TZL, il semble que la présence de motifs cristallins de ZnO dopés au lanthane en faible proportion afin que celui-ci substitue les ions  $Zn^{2+}$  dans la maille hexagonale, soit à l'origine de leur sensibilité électro-optique. Des études complémentaires doivent être effectuées pour confirmer et valider cette hypothèse. Pour la matrice GST, nous avons mesuré une constante Kerr de  $100 \times 10^{-16} \text{ m/V}^2$  qui à notre connaissance représente une première dans le cadre des verres de chalcogénure.

Pour poursuivre ces travaux, il faudrait améliorer les techniques pour connecter les électrodes à un circuit électrique externe de manière plus approfondie. Ainsi, il serait envisageable d'utiliser ces fibres pour générer des fonctionnalités électro-optiques et de réaliser des mesures d'effet Kerr électro-optique pour les comparer avec les valeurs obtenues sur échantillons massifs.

## Bibliographie

- [1] M. A. Schmidt, A. Argyros, and F. Sorin, "Hybrid optical fibers—an innovative platform for in-fiber photonic devices," *Advanced Optical Materials*, vol. 4, no. ARTICLE, pp. 13–36, 2015.
- [2] A. F. Abouraddy *et al.*, "Towards multimaterial multifunctional fibres that see, hear, sense and communicate," *Nature materials*, vol. 6, no. 5, pp. 336–347, 2007.
- [3] G. Tao, A. F. Abouraddy, A. M. Stolyarov, and Y. Fink, "Multimaterial fibers," in *Lab-on-fiber technology*, Springer, 2015, pp. 1–26.
- [4] M. Fokine *et al.*, "Integrated fiber Mach–Zehnder interferometer for electro-optic switching," *Optics letters*, vol. 27, no. 18, pp. 1643–1645, 2002.
- [5] K. Lee, P. Hu, J. L. Blows, D. Thorncraft, and J. Baxter, "200-m optical fiber with an integrated electrode and its poling," *Optics letters*, vol. 29, no. 18, pp. 2124–2126, 2004.
- [6] Z. Lian, M. Segura, N. Podoliak, X. Feng, N. White, and P. Horak, "Nanomechanical optical fiber with embedded electrodes actuated by joule heating," *Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 5591–5602, 2014.
- [7] C. Strutynski *et al.*, "Tellurite-based core-clad dual-electrodes composite fibers," *Optical Materials Express*, vol. 7, no. 5, pp. 1503–1508, 2017.
- [8] A. B. Seddon, "Mid-infrared (MIR) photonics: MIR passive and active fiber optics chemical and biomedical, sensing and imaging," in *Emerging Imaging and Sensing Technologies*, 2016, vol. 9992, p. 999206.
- [9] Pliny the Elder, *Natural History*, vol. 36.
- [10] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson. 1982.
- [11] X. De Mirbeck, *Techniques du Verre*, Dessain et Tolra. Paris, 1992.
- [12] H. Tait and V. Tatton-Brown, *Five Thousand Years of Glass*, British Museum Press. Londres, 1991.
- [13] P. Vipard, "L'usage du verre à vitre dans l'architecture romaine du Haut Empire," in *Verre et Fenêtre de l'Antiquité au XVIIIe siècle, Les cahiers de Verre et Histoire n°1*, 2009, pp. 15–24.
- [14] L. Figuier, *Industrie du verre et du cristal. Les merveilles de l'industrie*, Librairie Furne, Jouvet et Cie. Paris, 1880.
- [15] S. D. Fontaine and D. Foy, "La modernité, le confort et les procédés de fabrication des vitrages antiques. De transparentes spéculations, vitres de l'antiquité et du haut Moyen-Age (Occident-Orient), exposition du Musée départemental de Bavay," 2005, pp. 15–24.
- [16] J. D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez, *Handbook of Glasses*. 2019.
- [17] T. C. Barker, *Pilkington brothers and the glass industry*. London: Ruskin House, George Allen & Unwin, 1960.
- [18] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of chemistry, 2005.
- [20] P. Y. Huang *et al.*, "Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene," *Nano letters*, vol. 12, no. 2, pp. 1081–1086, 2012.
- [21] G. Ferlat, "Etats de la matière - Verres et transition vitreuse," 2017.
- [22] A. Delestre, "Polarisation thermique et microstructuration planaire de propriétés optiques non linéaires du second ordre dans des matériaux vitreux : Etude des verres NaPO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," 2010.
- [23] A. Paul, *Chemistry of glasses*. Springer Science & Business Media, 1989.
- [24] C. C. Barry and N. M. Grant, *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer Science+ Business Media, LLC, 2007.
- [25] J. PHALIPPOU, "Verres: aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, vol. 7, no. AF3600, pp. AF3600-1, 2001.
- [26] J. Barton and C. Guillemet, "Le verre," *Science et Technologie, EDP Sciences*, 2005.
- [27] J. PHALIPPOU, "Verres. Propriétés et applications," *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, no. AF3601, pp. AF3601-1, 2001.
- [28] K. J. Rao, *Structural chemistry of glasses*. Elsevier, Chapter 2, The Glassy state by Sir William Bragg, 2002.
- [29] J. E. Stanworth, "Oxide glass formation from the melt," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, no. 1, pp. 61–63, 1971.
- [30] K.-H. Sun, "Fundamental condition of glass formation," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 30, no. 9, pp. 277–281, 1947.

- [31] P. Richet and Y. Bottinga, "Verres, liquides et transition vitreuse," *Bulletin de Minéralogie*, vol. 106, no. 1, pp. 147–168, 1983.
- [32] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [33] W. H. Zachariasen, "The vitreous state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3, no. 3, pp. 162–163, 1935.
- [34] I. Savelii, "Fibres optiques à coeur suspendu en verre d'oxyde de tellure et génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge au-delà de 2 microns," 2012.
- [35] M. Rioux, "Fabrication et étude de verres et de fibres optiques basés sur le système AgI-AgPO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> pour des applications en électrophysiologie," 2017.
- [36] L. Cormier, "La théorie classique de la nucléation," *Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2013.
- [37] T. H. Zhang and X. Y. Liu, "Experimental modelling of single-particle dynamic processes in crystallization by controlled colloidal assembly," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 7, pp. 2324–2347, 2014.
- [38] D. Kundu, G. De, B. Karmakar, A. Patra, and D. Ganguli, "Sol-gel preparation of silica glass," *Bulletin of Materials Science*, vol. 15, no. 5, pp. 453–457, 1992.
- [39] C. Strutynski, "Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : Gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques," 2015.
- [40] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Third Edition. 2008.
- [41] T. Cardinal, "Vitreocéramiques pour l'optique non linéaire et optique non linéaire pour les vitrocéramiques," 2013.
- [42] T. H. Maiman, "Stimulated optical radiation in ruby," 1960.
- [43] R. J. Collins, D. F. Nelson, A. L. Schawlow, W. Bond, C. G. B. Garrett, and W. Kaiser, "Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby," *Physical Review Letters*, vol. 5, no. 7, p. 303, 1960.
- [44] P. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 4, p. 118, 1961.
- [45] M. Dussauze, "Génération de second harmonique dans des verres borophosphates de sodium et niobium par polarisation thermique," 2005.
- [46] S. Le Tacon, "Mise en oeuvre et étude des techniques d'intégration de matériaux organiques en vue de la réalisation d'un modulateur électro-optique," 2007.
- [47] M. Chazot, "Spectroscopie multimodale et optimisation de multimatériaux," 2018.
- [48] V. Dimitrov and T. Komatsu, "Classification of simple oxides: a polarizability approach," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 163, no. 1, pp. 100–112, 2002.
- [49] T. Skopak, "Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge," 2018.
- [50] J. H. Price *et al.*, "Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2  $\mu\text{m}$ –5  $\mu\text{m}$ ," in *Fiber Lasers III: Technology, Systems, and Applications*, 2006, vol. 6102, p. 61020A.
- [51] 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*, 1995.
- [52] A. Kudlinski and A. Mussot, "Sources supercontinuum à fibre optique - La révolution du laser blanc," 2011.
- [53] 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," PhD Thesis, Dijon, 2014.
- [54] J.-L. Adam and X. Zhang, *Chalcogenide glasses : Preparation, properties and applications*, Woodhead Publishing Limited. 2014.
- [55] K. Saito and A. J. Ikushima, "Absorption edge in silica glass," *Physical Review B*, vol. 62, no. 13, p. 8584, 2000.
- [56] C. Caillaud, "Élaborations et caractérisations de fibres optiques microstructurées en verres de chalcogénures pour le moyen infrarouge," PhD Thesis, Rennes 1, 2016.
- [57] D. G. Steel and B. D. Guenther, *Encyclopedia of Modern Optics; Five volume set*. Elsevier, 2004.
- [58] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics, 7th (expanded) edition," *United Kingdom: Press Syndicate of the University of Cambridge*, vol. 461, 1999.

- [59] H. C. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles (Wiley, New York, 1957)," *Google Scholar Scitation*.
- [60] D. Pellion, "Modélisation, fabrication et évaluation des photodiodes à avalanche polarisées en mode Geiger pour la détection du photon unique dans les applications Astrophysiques.," PhD Thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2008.
- [61] P. BERNASCOLLE, "Détection de gaz par imagerie infrarouge," *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, no. IN4, pp. IN4-1, 2002.
- [62] A. B. Seddon *et al.*, "Mid-infrared sources for biomedical applications based on chalcogenide glass fibres (Conference Presentation)," in *Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications II*, 2020, vol. 11357, p. 1135710.
- [63] J. Berzelius, "Tellurite glasses," *Annal. Physike Chemie*, vol. 32, p. 577, 1834.
- [64] J. E. Stanworth, "Tellurite glasses," *Nature*, vol. 169, no. 4301, pp. 581–582, 1952.
- [65] G. W. Brady, "X-Ray study of tellurium oxide glass," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, no. 2, pp. 477–477, 1956.
- [66] R. A. H. El-Mallawany, "Handbook of Tellurites," 2012.
- [67] V. A. G. Rivera, D. Manzani, and V. A. G. Rivera, *Technological Advances in Tellurite Glasses*. Springer, 2017.
- [68] D. L. Rhonehouse *et al.*, "Low loss, wide transparency, robust tellurite glass fibers for mid-IR (2-5  $\mu\text{m}$ ) applications," in *Technologies for Optical Countermeasures X; and High-Power Lasers 2013: Technology and Systems*, 2013, vol. 8898, p. 88980D.
- [69] R. Wang, X. Meng, F. Yin, Y. Feng, G. Qin, and W. Qin, "Heavily erbium-doped low-hydroxyl fluorotellurite glasses for 2.7  $\mu\text{m}$  laser applications," *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 8, pp. 1127–1136, 2013.
- [70] E. A. Anashkina *et al.*, "Development of infrared fiber lasers at 1555 nm and at 2800 nm based on Er-doped zinc-tellurite glass fiber," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 525, p. 119667, 2019.
- [71] B. I. Denker *et al.*, "Rare-earth ions doped zinc-tellurite glass for  $2\ \mu\text{m}$  lasers," *Applied Physics B*, vol. 124, no. 12, p. 235, 2018.
- [72] R. A. H. El-Mallawany, "Some Physical properties of tellurite glasses."
- [73] F. Pietrucci, S. Caravati, and M. Bernasconi, "TeO<sub>2</sub> glass properties from first principles," *Physical Review B*, vol. 78, no. 6, p. 064203, 2008.
- [74] A. Gulenko, O. Masson, A. Berghout, D. Hamani, and P. Thomas, "Atomistic simulations of TeO<sub>2</sub>-based glasses: interatomic potentials and molecular dynamics," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 27, pp. 14150–14160, 2014.
- [75] P. A. Thomas, "The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite,  $\alpha\text{-TeO}_2$ ," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, no. 25, p. 4611, 1988.
- [76] I. P. Kondratyuk, L. A. Muradyan, Y. V. Pisarevskii, and V. I. Simonov, "Precision X-ray structure investigation of acoustooptical single crystals of  $\alpha\text{-TeO}_2$ ," *Kristallografiya*, vol. 32, no. 3, p. 354, 1987.
- [77] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, and B. Frit, "Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide:  $\gamma\text{-TeO}_2$ ," *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 61, no. 9, pp. 1499–1507, 2000.
- [78] M. D. O'donnell *et al.*, "Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1448–1457, 2007.
- [79] H. Niida, T. Uchino, J. Jin, S.-H. Kim, T. Fukunaga, and T. Yoko, "Structure of alkali tellurite glasses from neutron diffraction and molecular orbital calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 1, pp. 459–467, 2001.
- [80] G. Kilic, U. G. Issever, and E. Ilik, "Characterization of Er<sup>3+</sup> doped ZnTeTa semiconducting oxide glass," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 9, pp. 8920–8930, 2019.
- [81] 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.
- [82] A. P. Mirgorodsky, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Méjean, and M. Smirnov, "Ab initio study of the nonlinear optical susceptibility of TeO<sub>2</sub>-based glasses," *Physical Review B*, vol. 73, no. 13, p. 134206, 2006.

- [83] A. Berthereau, "Les matériaux vitreux pour l'optique non linéaire: -étude des verres à base d'oxyde de tellure a fort effet Kerr optique-le phénomène de génération de seconde harmonique dans un verre," PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 1995.
- [84] L. Petit, "Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé.," PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2002.
- [85] Thomas, "Interaction laser-matière : relations structures/propriétés."
- [86] M. Dutreilh-Colas, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, and E. Fargin, "New TeO<sub>2</sub> based glasses for nonlinear optical applications: study of the Ti<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>-PbO and Ti<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems," *Physics and chemistry of glasses*, vol. 44, no. 5, pp. 349–352, 2003.
- [87] E. Fargin *et al.*, "Optical non-linearity in oxide glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 203, pp. 96–101, 1996.
- [88] K. Tanaka and K. Shimakawa, *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [89] J.-B. Dory, "Matériaux chalcogénures innovants pour l'optique non linéaire intégrée dans le moyen infrarouge," Thèse, 2019.
- [90] R. Frerichs, "New optical glasses with good transparency in the infrared," *JOSA*, vol. 43, no. 12, pp. 1153–1157, 1953.
- [91] N. S. Kapany and R. J. Simms, "Recent developments in infrared fiber optics\*," *Infrared Physics*, vol. 5, no. 2, pp. 69–80, 1965.
- [92] J. Sanghera and I. D. Aggarwal, *Infrared fiber optics*. CRC Press, 1998.
- [93] J. Nishii, "Chalcogenide glass-based fibers," *Infrared Fiber Optics*, pp. 143–184, 1998.
- [94] G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov, and M. F. Churbanov, "High-purity chalcogenide glasses for fiber optics," *Inorganic materials*, vol. 45, no. 13, pp. 1439–1460, 2009.
- [95] P. Sharma, N. Sharma, S. Sharda, S. C. Katyal, and V. Sharma, "Recent developments on the optical properties of thin films of chalcogenide glasses," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 44, no. 4, pp. 131–141, 2016.
- [96] 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.
- [97] W. Blanc, "Le développement des fibres optiques de silice," *Matériaux & Techniques*, vol. 101, no. 7, p. N23, 2013.
- [98] D. Colladon, "Sur les réflexions d'un rayon de lumière à l'intérieur d'une veine liquide parabolique," *Comptes rendus*, vol. 15, no. 1800, 1842.
- [99] J. Babinet, "Note sur la transmission de la lumière par des canaux sinueux," *Comptes Rendus*, vol. 15, p. 802, 1842.
- [100] H. C. Saint-René, "Sur une solution du problème de la vision à distance," p. Pli cacheté, 1895.
- [101] J. L. Baird, "An improved method of and means for producing optical images," *British Patent No. 285, 738*, 1928.
- [102] C. W. Hansell, "Picture transmission," US patent 1,751,584, 1930
- [103] H. Lamm, "Biegsame optische gerate," *Zeitschrift fur Instrumenten Kunde*, vol. 50, pp. 579–581, 1930.
- [104] A. C. van Heel, "A new method of transporting optical images without aberrations," *Nature*, vol. 173, no. 4392, pp. 39–39, 1954.
- [105] H. H. HOPKINS and N. S. Kapany, "A flexible fibrescope, using static scanning," *Nature*, vol. 173, no. 4392, pp. 39–41, 1954.
- [106] L. E. Curtiss, "Glass fiber optical devices," US Patent 3,589,793, 1971
- [107] A. A. GHATAK, A. Ghatak, K. Thyagarajan, and K. Thyagarajan, *An introduction to fiber optics*. Cambridge university press, 1998.
- [108] K. C. Kao and G. A. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies," in *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, 1966, vol. 113, no. 7, pp. 1151–1158.
- [109] D. B. Keck and P. C. Schultz, US Patent 3711262
- [110] G. P. Agrawal, *Fiber-optic communication systems*, vol. 222. John Wiley & Sons, 2012.
- [111] A. Lemièrre, "Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques," 2019.



- [112] B. Dussardier and G. Monnom, "Matériaux fibrés (Optical fibre materials)," *Filière Silicium et matériaux fonctionnels*, p. pp.349-387, 2003.
- [113] A. Méndez and T. F. Morse, *Specialty optical fibers handbook*. Elsevier, 2011.
- [114] G. Keiser, "Optical fiber communications. Wiley Encyclopedia of Telecommunications," 2003.
- [115] D. Gloge and E. A. J. Marcatili, "Multimode theory of graded-core fibers," *Bell System Technical Journal*, vol. 52, no. 9, pp. 1563–1578, 1973.
- [116] L. G. Cohen, P. Kaiser, J. B. Mac Chesney, P. B. O'Connor, and H. M. Presby, "Transmission properties of a low-loss near-parabolic-index fiber," *Applied Physics Letters*, vol. 26, no. 8, pp. 472–474, 1975.
- [117] G. Tao and A. F. Abouraddy, "Multimaterial fibers: a new concept in infrared fiber optics," in *Fiber Optic Sensors and Applications XI*, 2014, vol. 9098, p. 90980V.
- [118] G. Loke, W. Yan, T. Khudiyev, G. Noel, and Y. Fink, "Recent progress and perspectives of thermally drawn multimaterial fiber electronics," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 1, p. 1904911, 2020.
- [119] J. Zhang, Z. Wang, Z. Wang, and L. Wei, "Advanced Multi-Material Optoelectronic Fibers: A Review," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 39, no. 12, pp. 3836–3845, 2021.
- [120] W. Yan *et al.*, "Advanced multimaterial electronic and optoelectronic fibers and textiles," *Advanced materials*, vol. 31, no. 1, p. 1802348, 2019.
- [121] S. Kang, G. Dong, J. Qiu, and Z. Yang, "Hybrid glass optical fibers-novel fiber materials for optoelectronic application," *Optical Materials: X*, vol. 6, p. 100051, 2020.
- [122] W. Yan *et al.*, "Thermally drawn advanced functional fibers: New frontier of flexible electronics," *Materials Today*, vol. 35, pp. 168–194, 2020.
- [123] G. Tao *et al.*, "Infrared fibers," *Advances in Optics and Photonics*, vol. 7, no. 2, pp. 379–458, 2015.
- [124] S. Leparmentier, "Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre/silice ou verre/air/silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres," 2010.
- [125] E. Snitzer and R. Tumminelli, "SiO<sub>2</sub>-clad fibers with selectively volatilized soft-glass cores," *Optics letters*, vol. 14, no. 14, pp. 757–759, 1989.
- [126] C. E. Pearson and R. N. Parkins, *The extrusion of metals*. Chapman & Hall, 1960.
- [127] E. Roeder, "Extrusion of glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 5, no. 5, pp. 377–388, 1971.
- [128] P. Kaiser and H. W. Astle, "Low-Loss Single-Material Fibers Made From Pure Fused Silica," *Bell System Technical Journal*, vol. 53, no. 6, pp. 1021–1039, 1974.
- [129] C. Strutynski *et al.*, "Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles," *Advanced Functional Materials*, p. 2011063, 2021.
- [130] D. Pysz *et al.*, "Stack and draw fabrication of soft glass microstructured fiber optics," *Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences*, vol. 62, no. 4, 2014.
- [131] B. Temelkuran, S. D. Hart, G. Benoit, J. D. Joannopoulos, and Y. Fink, "Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO<sub>2</sub> laser transmission," *Nature*, vol. 420, no. 6916, pp. 650–653, 2002.
- [132] J. Ballato *et al.*, "Silicon optical fiber," *Optics express*, vol. 16, no. 23, pp. 18675–18683, 2008.
- [133] J. Ballato *et al.*, "Glass-clad single-crystal germanium optical fiber," *Optics express*, vol. 17, no. 10, pp. 8029–8035, 2009.
- [134] M. Rioux, Y. Ledemi, S. Morency, E. S. de Lima Filho, and Y. Messaddeq, "Optical and electrical characterizations of multifunctional silver phosphate glass and polymer-based optical fibers," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [135] M. Bayindir *et al.*, "Metal-insulator-semiconductor optoelectronic fibres," *Nature*, vol. 431, no. 7010, pp. 826–829, 2004.
- [136] M. Bayindir, A. F. Abouraddy, J. Arnold, J. D. Joannopoulos, and Y. Fink, "Thermal-sensing fiber devices by multimaterial codrawing," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 7, pp. 845–849, 2006.
- [137] A. Gumennik *et al.*, "All-in-fiber chemical sensing," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 45, pp. 6005–6009, 2012.
- [138] A. Canales *et al.*, "Multifunctional fibers for simultaneous optical, electrical and chemical interrogation of neural circuits in vivo," *Nature biotechnology*, vol. 33, no. 3, pp. 277–284, 2015.
- [139] J. Lee *et al.*, "Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics," *Advanced materials*, vol. 27, no. 15, pp. 2433–2439, 2015.
- [140] N. Chocat, G. Lestoquoy, Z. Wang, D. M. Rodgers, J. D. Joannopoulos, and Y. Fink, "Piezoelectric fibers for conformal acoustics," *Advanced materials*, vol. 24, no. 39, pp. 5327–5332, 2012.

- [141] T. Zhang *et al.*, "High-performance, flexible, and ultralong crystalline thermoelectric fibers," *Nano Energy*, vol. 41, pp. 35–42, 2017.
- [142] L. Li, R. D. Birch, and D. N. Payne, "An all-fibre electro-optic Kerr modulator," 1986.
- [143] N. Myrén *et al.*, "Wide wedge-shaped depletion region in thermally poled fiber with alloy electrodes," *Optics express*, vol. 12, no. 25, pp. 6093–6099, 2004.
- [144] B. H. Kim, S. Moon, U.-C. Paek, and W.-T. Han, "All fiber polarimetric modulation using an electro-optic fiber with internal Pb-Sn electrodes," *Optics express*, vol. 14, no. 23, pp. 11234–11241, 2006.
- [145] H. An and S. Fleming, "Investigating the effectiveness of thermally poling optical fibers with various internal electrode configurations," *Optics express*, vol. 20, no. 7, pp. 7436–7444, 2012.
- [146] W. Q. Zhang, S. Manning, H. Ebendorff-Heidepriem, and T. M. Monro, "Lead silicate microstructured optical fibres for electro-optical applications," *Optics express*, vol. 21, no. 25, pp. 31309–31317, 2013.
- [147] F. De Lucia, D. W. Keefer, C. Corbari, and P. J. A. Sazio, "Thermal poling of silica optical fibers using liquid electrodes," *Optics letters*, vol. 42, no. 1, pp. 69–72, 2017.
- [148] C. T. Nguyen, "Modulateur à base de polymère électro-optique, réalisé en structure de boucle," 2004.
- [149] BP-Aegirsson, *Schéma de la conversion d'une onde excitatrice en SHG dans un milieu non linéaire*. 2017.
- [150] G. Wallis and D. I. Pomerantz, "Field assisted glass-metal sealing," *Journal of applied physics*, vol. 40, no. 10, pp. 3946–3949, 1969.
- [151] A. Lepicard, "Design of surface chemical reactivity and optical properties in glasses," 2016.
- [152] M. Graziosi, "Optical fibers for Measuring High Voltages," 2013.
- [153] C. Sung, W. Jeon, K. S. Nam, Y. Kim, H. Butt, and S. Park, "Multimaterial and multifunctional neural interfaces: from surface-type and implantable electrodes to fiber-based devices," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 8, no. 31, pp. 6624–6666, 2020.
- [154] A. R. Adamantidis, F. Zhang, A. M. Aravanis, K. Deisseroth, and L. De Lecea, "Neural substrates of awakening probed with optogenetic control of hypocretin neurons," *Nature*, vol. 450, no. 7168, pp. 420–424, 2007.
- [155] Y. LeChasseur *et al.*, "A microprobe for parallel optical and electrical recordings from single neurons in vivo," *Nature methods*, vol. 8, no. 4, p. 319, 2011.
- [156] S. Dufour, P. Dufour, O. Chever, R. Vallée, and F. Amzica, "In vivo simultaneous intra- and extracellular potassium recordings using a micro-optrode," *Journal of neuroscience methods*, vol. 194, no. 2, pp. 206–217, 2011.
- [157] S. Dufour *et al.*, "A multimodal micro-optrode combining field and single unit recording, multispectral detection and photolabeling capabilities," *PloS one*, vol. 8, no. 2, 2013.
- [158] H. G. L. Coster, "A quantitative analysis of the voltage-current relationships of fixed charge membranes and the associated property of 'punch-through,'" *Biophysical journal*, vol. 5, no. 5, pp. 669–686, 1965.
- [159] A. J. H. Sale and W. A. Hamilton, "Effects of high electric fields on micro-organisms: III. Lysis of erythrocytes and protoplasts," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, vol. 163, no. 1, pp. 37–43, 1968.
- [160] L. M. Mir, H. Banoun, and C. Paoletti, "Introduction of definite amounts of nonpermeant molecules into living cells after electropermeabilization: direct access to the cytosol," *Experimental cell research*, vol. 175, no. 1, pp. 15–25, 1988.
- [161] M.-P. Rols and J. Teissié, "Electropermeabilization of mammalian cells to macromolecules: control by pulse duration," *Biophysical journal*, vol. 75, no. 3, pp. 1415–1423, 1998.
- [162] H. Ferial, "Intéraction champ électrique cellule: conception de puces microfluidiques pour l'appariement cellulaire et la fusion par champ électrique pulsé," 2013.
- [163] G. Sersa, D. Miklavcic, M. Cemazar, Z. Rudolf, G. Pucihar, and M. Snoj, "Electrochemotherapy in treatment of tumours," *European Journal of Surgical Oncology (EJSO)*, vol. 34, no. 2, pp. 232–240, 2008.
- [164] U. Zimmermann, "Electrofusion of cells: principles and industrial potential," *Trends in Biotechnology*, vol. 1, no. 5, pp. 149–155, 1983.
- [165] N. Djaker, D. Marguet, and H. Rigneault, "Microscopie Raman stimulée (CARS): Principes et applications," *médecine/sciences*, vol. 22, no. 10, pp. 853–858, 2006.

- [166] E. Capitaine, "Nouveaux procédés de microspectroscopie Raman cohérente à bande ultralarge," 2017.
- [167] E. Capitaine *et al.*, "Coherent anti-Stokes Raman scattering under electric field stimulation," *Physical Review B*, vol. 94, no. 24, p. 245136, 2016.
- [168] J. Bouclé, "Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium," 2004.
- [169] F. Treussart, "Cours d'optique anisotrope." 2008.
- [170] F. Micheron, "Effets et matériaux électrooptiques," Dec. 10, 1985.
- [171] O. Pouraghajani, *Fibres optiques microporeuses dopées avec des polymères électro-optiques*. National Library of Canada= Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa, 2004.
- [172] J.-F. Larchanché, "Études pour la réalisation d'un modulateur électro-optique à ondes progressives sur polymères," PhD Thesis, Lille 1, 2001.
- [173] F. Abdi, "Étude des propriétés électro-optiques de matériaux ferroélectriques (KDP, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>), en fonction de la température et de la fréquence de modulation," PhD Thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 1992.
- [174] S. Badi, "Interfaces optoélectroniques ultra-rapides pour l'électronique supraconductrice à quantum de flux magnétique," PhD Thesis, Université de Savoie, 2008.
- [175] C. Malgrange, C. Ricolleau, and F. Lefauchaux, *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*, EDP Sciences. 2012.
- [176] B. Amana, Ch. Richter, and O. Heckmann, "Effet Kerr."
- [177] Rhonehouse *et al.*, "Low-loss UV to mid IR optical tellurium oxide glass and fiber for linear, non-linear and active devices"
- [178] V. V. Dorofeev *et al.*, "High-purity TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) glasses for fiber-optics," *Optical Materials*, vol. 33, no. 12, pp. 1911–1915, 2011.
- [179] M. R. Oermann, H. Ebendorff-Heidepriem, Y. Li, T.-C. Foo, and T. M. Monro, "Index matching between passive and active tellurite glasses for use in microstructured fiber lasers: Erbium doped lanthanum-tellurite glass," *Optics express*, vol. 17, no. 18, pp. 15578–15584, 2009.
- [180] M. F. Churbanov, A. N. Moiseev, A. V. Chilyasov, V. V. Dorofeev, and I. A. Kraev, "Production of high-purity TeO<sub>2</sub>-ZnO and TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> glasses with the reduced content of OH-groups," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 10, pp. 3229–3234, 2007.
- [181] F. Désévéday *et al.*, "Review of tellurite glasses purification issues for mid-IR optical fiber applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 8, pp. 4017–4034, 2020.
- [182] M. Evrard *et al.*, "TeO<sub>2</sub>-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tellurite glass purification for mid-infrared optical fibers manufacturing," *Optical Materials Express*, vol. 12, no. 1, pp. 136–152, 2022.
- [183] D. C. Tran, C. F. Fisher, and G. H. Sigel, "Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process," *Electronics Letters*, vol. 18, no. 15, pp. 657–658, 1982.
- [184] N. K. Goel, R. H. Stolen, S. Morgan, J.-K. Kim, D. Kominsky, and G. Pickrell, "Core-suction technique for the fabrication of optical fiber preforms," *Optics letters*, vol. 31, no. 4, pp. 438–440, 2006.
- [185] C. Strutynski *et al.*, "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.
- [186] A. Fluegel, "<http://glassproperties.com>," 2005.
- [187] M. Chevaucherie, "Étude in-situ de la céramisation des verres par spectroscopie d'impédance," PhD Thesis, Université Paris sciences et lettres, 2020.
- [188] R. El-Mallawany, A. Abdel-Kader, M. El-Hawary, and N. El-Khoshkhany, "Volume and thermal studies for tellurite glasses," *Journal of materials science*, vol. 45, no. 4, pp. 871–887, 2010.
- [189] N. S. Tagiara, D. Palles, E. D. Simandiras, V. Psycharis, A. Kyritsis, and E. I. Kamitsos, "Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO<sub>2</sub> glass and zinc-tellurite glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 457, pp. 116–125, 2017.
- [190] M. F. Faznny, M. K. Halimah, and M. N. Azlan, "Effect of lanthanum oxide on optical properties of zinc borotellurite glass system," *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, vol. 8, no. 2, pp. 49–59, 2016.
- [191] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 21, no. 3, pp. 373–410, 1976.

- [192] A. Leboteiller and P. Courtine, "Improvement of a bulk optical basicity table for oxidic systems," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 137, no. 1, pp. 94–103, 1998.
- [193] J. A. Duffy, "Optical basicity: A practical acid-base theory for oxides and oxyanions," *Journal of chemical education*, vol. 73, no. 12, p. 1138, 1996.
- [194] V. Dimitrov, "Communication: Group optical basicity of tellurite glasses," *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 52, no. 3, pp. 138–141, 2011.
- [195] V. V. Dorofeev *et al.*, "Production and properties of high purity TeO<sub>2</sub>- WO<sub>3</sub>-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and TeO<sub>2</sub>- ZnO- Na<sub>2</sub>O- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 357, no. 11–13, pp. 2366–2370, 2011.
- [196] D. R. Flinn and K. H. Stern, "Alkali ion mobility and exchange equilibriums in silica glass," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 76, no. 7, pp. 1072–1081, 1972.
- [197] N. Ghribi, "Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire," PhD Thesis, Université de Limoges, 2015.
- [198] N. Ghribi *et al.*, "Structural, mechanical and optical investigations in the TeO<sub>2</sub>-rich part of the TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO ternary glass system," *Solid State Sciences*, vol. 40, pp. 20–30, 2015.
- [199] J. de Clermont-Gallerande, S. Saito, M. Colas, P. Thomas, and T. Hayakawa, "New understanding of TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O ternary glass system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 854, p. 157072, 2021.
- [200] S. Manning, H. Ebendorff-Heidepriem, and T. M. Monro, "Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres," *Optical Materials Express*, vol. 2, no. 2, pp. 140–152, 2012.
- [201] A. K. Yakhkind, "Tellurite glasses," *Journal of the American Ceramic society*, vol. 49, no. 12, pp. 670–675, 1966.
- [202] S. X. Shen and A. Jha, "Raman spectroscopic and DTA studies of TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O tellurite glasses," in *Advanced Materials Research*, 2008, vol. 39, pp. 159–164.
- [203] R. El-Mallawany, "The optical properties of tellurite glasses," *Journal of applied physics*, vol. 72, no. 5, pp. 1774–1777, 1992.
- [204] T. Honma, N. Ito, T. Komatsu, and V. Dimitrov, "Thermo-optic properties and electronic polarizability in alkali tellurite glasses," *Journal of the American ceramic society*, vol. 93, no. 10, pp. 3223–3229, 2010.
- [205] K. Guo, J. He, and Y. Wang, "Fabrication of side-polished fiber Bragg grating for refractive index sensor," in *Advanced Sensor Systems and Applications VIII*, 2018, vol. 10821, p. 108210G.
- [206] S. Manning, "A study of tellurite glasses for electro-optic optical fibre devices.," PhD Thesis, 2011.
- [207] W. Margulis, O. Tarasenko, and N. Myrén, "Who needs a cathode? Creating a second-order nonlinearity by charging glass fiber with two anodes," *Optics express*, vol. 17, no. 18, pp. 15534–15540, 2009.
- [208] Z. Fang *et al.*, "Ultrasensitive PMN-PT Electro-Optic Ceramics and Its Application in Optical Communication," *Advanced Optical Materials*, vol. 9, no. 13, p. 2002139, 2021.
- [209] A. A. Vetrov, A. A. Lipovskii, and D. K. Tagantsev, "A highly sensitive technique for measurements of the Kerr electrooptic coefficient in glasses and glass ceramics," *Instruments and Experimental Techniques*, vol. 45, no. 4, pp. 550–554, 2002.
- [210] G. O. Karapetyan *et al.*, "Electro-optic glasses and glass ceramics for elements controlling laser radiation," in *Laser Optics 2000: Control of Laser Beam Characteristics and Nonlinear Methods for Wavefront Control*, 2001, vol. 4353, pp. 23–28.
- [211] A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, A. A. Vetrov, and O. V. Yanush, "Raman spectroscopy and the origin of electrooptical Kerr phenomenon in niobium alkali-silicate glasses," *Optical Materials*, vol. 21, no. 4, pp. 749–757, 2003.
- [212] N. F. Borrelli and W. H. Dumbaugh, "Electro-and magneto-optic effects in heavy metal oxide glasses," in *Infrared Optical Materials and Fibers V*, 1987, vol. 843, pp. 6–9.
- [213] N. F. Borrelli, B. G. Aitken, M. A. Newhouse, and D. W. Hall, "Electric-field-induced birefringence properties of high-refractive-index glasses exhibiting large Kerr nonlinearities," *Journal of applied physics*, vol. 70, no. 5, pp. 2774–2779, 1991.
- [214] A. A. Lipovskii, Y. Kaganovskii, V. G. Melehin, D. K. Tagantsev, and O. V. Yanush, "Electrooptical Kerr phenomenon and Raman spectroscopy of one lithium–niobium–silicate glass-forming system," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 354, no. 12–13, pp. 1245–1249, 2008.

- [215] J.-R. Duclere, A. A. Lipovskii, A. P. Mirgorodsky, P. Thomas, D. K. Tagantsev, and V. V. Zhurikhina, "Kerr studies of several tellurite glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 355, no. 43–44, pp. 2195–2198, 2009.
- [216] V. Zhurikhina, J.-R. Duclère, A. Lipovskii, A. P. Mirgorodski, D. Tagantsev, and P. Thomas, "On the origin of the high Kerr coefficient measured in thallium–zinc–tellurite glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 358, no. 15, pp. 1870–1872, 2012.
- [217] J. C. Filippini, "Recent progress in Kerr cell technology: Physical considerations," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 8, no. 3, p. 201, 1975.
- [218] R. E. Hebner Jr, R. J. Sojka, and E. C. Cassidy, "Kerr Coefficients of Nitrobenzene and Water.," NATIONAL BUREAU OF STANDARDS WASHINGTON DC, 1976.
- [219] A. Knudsen, "the Kerr effect in nitrobenzene - a student experiment."
- [220] A. Kaur, A. Khanna, V. G. Sathe, F. Gonzalez, and B. Ortiz, "Optical, thermal, and structural properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TeO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>–TeO<sub>2</sub> glasses," *Phase Transitions*, vol. 86, no. 6, pp. 598–619, 2013.
- [221] B. Bellanger, L. Audebert, Y. Ledemi, and Y. Messaddeq, "Superexchange Interaction Influence on the Faraday Effect in Terbium Fluorophosphate Glasses by Co-doping with Praseodymium, Dysprosium, and Holmium," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 31, pp. 17482–17492, 2021.
- [222] "Kerr effect."
- [223] M. Song and R. Guo, "Influencing Factor Research of Kerr Effect," *Sensors & Transducers*, vol. 171, no. 5, p. 226, 2014.
- [224] L. Dominici, M. Auf der Maur, and F. Michelotti, "Strong free-carrier electro-optic response of sputtered ZnO films," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 5, p. 053514, 2012.
- [225] Z. Sofiani, "Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO," PhD Thesis, Université d'Angers, 2007.
- [226] S. Ilican, M. Caglar, and Y. Caglar, "Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 23, pp. 7204–7210, 2010.
- [227] B. A. Gozeh, A. Karabulut, M. M. Ameen, A. Yildiz, and F. Yakuphanoglu, "Synthesis and characterization of La-DOPED ZnO (La: ZnO) films for photodetectors," *Surface Review and Letters*, vol. 27, no. 07, p. 1950173, 2020.
- [228] A. Manikandan *et al.*, "Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and antibacterial studies," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 723, pp. 1155–1161, 2017.
- [229] T. Nagata, A. Ashida, N. Fujimura, and T. Ito, "Electro-optic effect in ZnO: Mn thin films," *Journal of alloys and compounds*, vol. 371, no. 1–2, pp. 157–159, 2004.
- [230] T. Nagata, T. Shimura, A. Ashida, N. Fujimura, and T. Ito, "Electro-optic property of ZnO: X (X= Li, Mg) thin films," *Journal of crystal growth*, vol. 237, pp. 533–537, 2002.
- [231] J. T. Chen, J. Wang, F. Zhang, G. A. Zhang, Z. G. Wu, and P. X. Yan, "The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol–gel method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 10, pp. 2627–2632, 2008.
- [232] W. Lan, Y. Liu, M. Zhang, B. Wang, H. Yan, and Y. Wang, "Structural and optical properties of La-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering," *Materials Letters*, vol. 61, no. 11–12, pp. 2262–2265, 2007.
- [233] S. H. Deng, M. Y. Duan, M. Xu, and L. He, "Effect of La doping on the electronic structure and optical properties of ZnO," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 11, pp. 2314–2318, 2011.
- [234] S. Goel, N. Sinha, H. Yadav, A. J. Joseph, and B. Kumar, "Experimental investigation on the structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of La doped ZnO nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 91, pp. 72–81, 2017.
- [235] M. Aillerie, "Etude comparée des méthodes de mesure des coefficients électro-optique: application à LiNbO<sub>3</sub>," PhD Thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 1991.
- [236] L. Pdungsap, N. Udomkan, S. Boonyuen, and P. Winotai, "Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 122, no. 2, pp. 250–256, 2005.
- [237] V. Kalem, I. Cam, and M. Timuçin, "Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics doped with strontium and lanthanum," *Ceramics International*, vol. 37, no. 4, pp. 1265–1275, 2011.

- [238] A. Garg and D. C. Agrawal, "Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 86, no. 2, pp. 134–143, 2001.
- [239] A. Lemièrè *et al.*, "1.7–18  $\mu\text{m}$  mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber," *Results in Physics*, vol. 26, p. 104397, 2021.
- [240] A. Lemiere *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum generation from 2 to 14  $\mu\text{m}$  in arsenic-and antimony-free chalcogenide glass fibers," *JOSA B*, vol. 36, no. 2, pp. A183–A192, 2019.
- [241] S. Maurugeon *et al.*, "Te-rich Ge–Te–Se glass for the CO<sub>2</sub> infrared detection at 15  $\mu\text{m}$ ," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 355, no. 37–42, pp. 2074–2078, 2009.
- [242] S. Maurugeon *et al.*, "Selenium modified GeTe<sub>4</sub> based glasses optical fibers for far-infrared sensing," *Optical Materials*, vol. 33, no. 4, pp. 660–663, 2011.
- [243] J. Troles *et al.*, "GeSe<sub>4</sub> glass fibres with low optical losses in the mid-IR," *Optical Materials*, vol. 32, no. 1, pp. 212–215, 2009.
- [244] 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.
- [245] D. Le Coq, S. Cui, C. Boussard-Pledel, P. Masselin, E. Bychkov, and B. Bureau, "Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35  $\mu\text{m}$ ," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 809–812, 2017.
- [246] 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.
- [247] L. G. Aio, A. M. Efimov, and V. F. 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.
- [248] G. S. Murugan, V. Mittal, C. Craig, D. Hewak, and J. S. Wilkinson, "Chalcogenide waveguides for mid-infrared biomedical sensing applications," in *2015 Photonics North*, 2015, pp. 1–1.
- [249] K. Tanaka, N. Nemoto, and H. Nasu, "Photoinduced phenomena in Na<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub> glasses," *Japanese journal of applied physics*, vol. 42, no. 11R, p. 6748, 2003.