



HAL
open science

Étude de nouveaux verres de tellurite du système TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL) pour la fabrication de fibres optiques multimatériaux et de guides d'ondes spéciaux pour le moyen-infrarouge

Marianne Evrard

► **To cite this version:**

Marianne Evrard. Étude de nouveaux verres de tellurite du système TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL) pour la fabrication de fibres optiques multimatériaux et de guides d'ondes spéciaux pour le moyen-infrarouge. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCK004 . tel-04095764

HAL Id: tel-04095764

<https://theses.hal.science/tel-04095764>

Submitted on 12 May 2023

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE AU LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE
UMR 6303 CNRS – UBFC – Dijon - FRANCE

École Doctorale n°553

CARNOT-PASTEUR

Doctorat en Sciences des Matériaux

Par

Marianne EVRARD

Étude de nouveaux verres de tellurite du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) pour la fabrication de fibres optiques multimatériaux et de guides d'ondes spéciaux pour le moyen-infrarouge

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 2 Février 2023

Composition du Jury :

DUCLERE Jean-René	Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
PIARRISTEGUY Andrea	Maître de conférences, Institut Charles Gerhardt Montpellier	Rapporteur
CARDINAL Thierry	Directeur de Recherches, Université de Bordeaux	Examineur
CHENU Sébastien	Maître de conférences, Université de Rennes 1	Examineur
DUSSARDIER Bernard	Directeur de Recherches, Université Côte d'Azur	Président du jury
SMEKTALA Frédéric	Professeur, Université de Bourgogne-Franche-Comté	Directeur de thèse
COLAS Maggy	Chargé de Recherches, Université de Limoges	Invité

REMERCIEMENTS

Une thèse représente un travail réalisé sur plusieurs années. Mais au-delà d'un travail, c'est un défi que l'on ne peut relever sans être entouré. Ainsi, c'est grâce à la présence de nombreuses personnes que les recherches menées au cours des trois dernières années dans le cadre de mon doctorat ont permis d'aboutir aux résultats présentés dans ce manuscrit.

Je tiens en premier lieu à remercier vivement mon directeur de thèse, le Pr. **Frédéric SMEKTALA**, pour m'avoir chaleureusement ouvert les portes de son équipe, et dont l'enthousiasme et l'empathie dont il a fait preuve ont grandement participé au bon déroulement de ce doctorat.

Je souhaite également adresser mes remerciements les plus sincères aux membres du jury pour l'attention portée à mon travail. Je remercie particulièrement **Jean-René DUCLERE**, professeur à l'Université de Limoges, ainsi que **Andrea PIARRISTEGUY**, maître de conférences à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier, pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Un grand merci également à **Bernard DUSSARDIER** (chargé de recherches à l'INPHYNI de Nice) pour avoir présidé ce jury, ainsi qu'à **Thierry CARDINAL** (chargé de recherches à l'ICMCB de Bordeaux) et **Sébastien CHENU** (maître de conférences à l'Université de Rennes) pour y avoir pris part.

Je remercie aussi vivement toutes les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années de recherches. Parmi eux, et je me dois de les citer en premier, les membres de l'équipe de recherche dans laquelle j'ai pu travailler. Merci à **Frédéric DÉSEVÉDAVY**, **Clément STRUTYNSKI** (mention spéciale à notre binôme formé sur les courts de badminton, bien que celui-ci ait pris fin de façon prématurée), **Grégory GADRET**, **Claire-Hélène BRACHAIS**, **Jean-Charles JULES** et **Pierre MATHEY** pour leur encadrement, leur dynamisme et leurs encouragements. De l'expérimentation (qu'il s'agisse de l'utilisation des FTIRs, de la tour de fibrage, etc.) en passant par la compréhension et l'interprétation des différents phénomènes observés, j'ai beaucoup appris en les côtoyant au quotidien. Merci également à **Moïse DEROH**, **Christophe AQUILINA** et **Brice GOURIER** que j'ai pu consulter ainsi qu'à **Marie-Laure LÉONARD** et **Jean-Marc DACHICOURT** de l'ESIREM à qui j'ai pu faire appel par moment.

Au cours de ces trois ans, j'ai également pu échanger et travailler avec des chercheurs d'autres laboratoires dans le cadre de l'ANR TRAFIC ou d'autres projets. Un grand merci à **Maggy COLAS** et **Julie CORNETTE** de l'IRCER (Limoges) pour toutes les acquisitions Raman, les fits qui ont suivi et surtout pour avoir toujours répondu à mes (nombreuses) interrogations. Merci à **Pierre CARLES** (IRCER Limoges) pour les expériences avec le FIB, mais également à **Vincent COUDERC** et son équipe de l'institut XLIM (Limoges) pour les expériences d'imagerie, ainsi qu'à **Marc DUSSAUZE** pour m'avoir accueillie à l'ISM (Bordeaux) pour les mesures de gain Raman. Je remercie également **Nadège COURJAL** et son équipe pour les différents échanges que nous avons pu avoir.

Je souhaite maintenant m'adresser aux doctorants (anciens et actuels) que j'ai pu côtoyer depuis le mois d'octobre 2019 devenus des amis : **Arnaud LEMIÈRE**, **Saïd HAMDİ**, **Jérémie GIRARDOT**, **Anthony MALDONADO**, **Rémi BIZOT**, **Esteban SERRANO**, **Damien BAILLEUL**. Merci pour les moments passés ensemble, que ce soit dans notre fameux bureau D325 ou lors d'instantanés conviviaux en dehors du labo.

Enfin, je tiens à remercier mes chères Bichettes (**Claire**, **Morgane**, **Cindy** et **Ziyi**), amies depuis nos premiers instants à l'ENSCI. Merci pour votre amitié et votre soutien sans faille depuis toutes ces années. Et je ne peux oublier les membres de ma famille, toujours présents derrière moi à m'encourager : mention spéciale à **Éric** et **Francine** mes parents, et à ma sœur **Céline** dont le soutien et les encouragements tiennent une place importante dans l'accomplissement de cette thèse.

Merci à tous !

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE.....	11
----------------------------	----

CHAPITRE 1 - GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LES VERRES ET LES FIBRES OPTIQUES

1. PROPRIETES OPTIQUES DES VERRES	17
1.1. Le verre ou l'état vitreux.....	17
1.1.1. Structure non-cristalline et formation du solide	17
1.1.2. Notion de transition vitreuse.....	18
1.2. Transparence optique	19
1.2.1. Band-Gap	20
1.2.2. Absorption multiphonon	20
1.2.3. Autres sources d'absorption.....	21
1.2.4. Diffusion élastique	21
1.2.5. Coefficient d'absorption	22
1.3. Indice de réfraction	23
1.3.1. Définition	23
1.3.2. Réflexion et réfraction	24
1.3.3. Dispersion chromatique	26
2. LES FIBRES OPTIQUES.....	26
2.1. Histoire et développement des fibres optiques.....	26
2.2. Fibres optiques à saut d'indice	27
2.2.1. Classification des différents types de fibres optiques à saut d'indice.....	27
2.2.2. Principe de réflexion totale et d'ouverture numérique	28
2.2.3. Fréquence normalisée et nombre de modes	29
2.3. Paramètres agissant sur la propagation du signal dans les fibres optiques.....	30
2.3.1. Pertes optiques.....	30
2.3.2. Dispersion du signal dans les guides optiques.....	31
2.4. Effets non linéaires dans les fibres	32
2.4.1. Conséquences de l'effet Kerr.....	33
2.4.2. Diffusions Raman et Brillouin	33
2.4.3. Formation d'un supercontinuum (SC)	34
2.5. Autres profils de fibres optiques	35
2.5.1. Fibres à gradient d'indice et fibres microstructurées.....	35
2.5.2. Fibres à géométrie spéciale et fonctionnalisation.....	36
2.6. Utilisation des fibres optiques pour le domaine biomédical	37
3. ÉTAT DE L'ART DES FIBRES HYBRIDES, GENERALITES ET INTERET DU COUPLAGE DES PROPRIETES	38
BIBLIOGRAPHIE	43

CHAPITRE 2 - VERRES ET FIBRES DE TELLURITE POUR L'INFRAROUGE

1. INTRODUCTION.....	51
2. LES VERRES A BASE D'OXYDE DE TELLURE DANS LA LITTERATURE	54
2.1. Structure des verres de tellurite et paramètres thermiques	56
2.1.1. Les oxydes de tellure	56
2.1.2. Paramètres thermiques	58
2.2. Fenêtre de transparence	59
2.2.1. Band-Gap et coupure multiphonon.....	59
2.2.2. Absorptions au sein de la fenêtre de transparence	61
3. GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FIBRES TELLURITES.....	63
4. SPECTROSCOPIE RAMAN	67
5. CONCLUSION.....	72
BIBLIOGRAPHIE	73

CHAPITRE 3 - ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DU SYSTEME TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL)

1. INTRODUCTION.....	83
2. SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS D'ÉCHANTILLONS MASSIFS ET DE FIBRES OPTIQUES	84
2.1. Synthèse d'échantillons massifs en verre de tellurite	84
2.2. Étirage des préformes en fibres optiques	86
2.3. Techniques de caractérisation physiques et thermiques des échantillons.....	89
2.3.1. DSC (« Differential Scanning Calorimetry » - Calorimétrie Différentielle à Balayage).....	89
2.1.1 TMA (« Thermo-Mechanical Analysis » - Analyse Thermomécanique).....	89
2.3.2. DMA (« Dynamic Mechanical Analysis » - Analyse Mécanique Dynamique)	90
2.3.3. Masse volumique.....	91
2.3.4. Indice de réfraction (par mesure de l'angle limite de réflexion totale interne). 91	
2.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX)	92
3. ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DU SYSTEME TeO ₂ -ZnO-La ₂ O ₃ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	93
3.1. Principe et dispositif expérimental	93
3.2. Résultats	95
3.2.1. Mesures à température ambiante sur des verres de compositions TZL	95
3.2.2. Mesures à température variable sur des verres de compositions TZL à taux de La ₂ O ₃ fixe.....	102
2.1.2 Comportement des verres TZL lors du fibrage	103
4. MESURE ET CALCUL DU GAIN RAMAN SUR DES VERRES DU SYSTEME TeO ₂ -ZnO-La ₂ O ₃	108
4.1. Principe et dispositif expérimental	108
4.2. Méthode de calcul du gain Raman.....	109

4.3. Résultats	110
5. CONCLUSION.....	115
BIBLIOGRAPHIE	117

CHAPITRE 4 - PURIFICATION DES VERRES DE TELLURITE $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) POUR DE NOUVELLES FIBRES MOYEN-INFRA ROUGE

1. INTRODUCTION ET ETAT DE L'ART	125
1.1. Absorptions par les groupements OH : concentration dans les verres.....	125
1.2. Méthodes de purification recensées dans la littérature	127
1.2.1. Pré-séchage des poudres.....	127
1.2.2. Fabrication de TeO_2 ultra-pur	127
1.2.3. Synthèse de verres sous atmosphère réactive.....	127
1.2.4. Utilisation d'agents déshydratants.....	127
1.2.5. Fluoration des précurseurs.....	128
2. PROCEDE DE FABRICATION, DE PURIFICATION ET CARACTERISATIONS	129
2.1. Procédé de purification.....	129
2.1.1. Synthèse en boîte à gants.....	129
2.1.2. Précurseurs fluorés.....	132
2.2. Méthodes de caractérisations sur échantillons massifs et sur fibres	132
2.2.1. Spectre de transmission / d'absorption	132
2.2.2. Mesure de l'indice de réfraction linéaire par ellipsométrie.....	133
2.2.3. Quantification potentiométrique du fluor résiduel dans les verres.....	135
2.1.3 Pertes optiques sur fibres.....	137
3. PURIFICATION DE VERRES ISSUS DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$	138
3.1. Compositions des échantillons fabriqués.....	138
3.2. Résultats expérimentaux	140
3.2.1. Premières caractérisations sur échantillons massifs.....	140
3.2.2. Quantification du taux de fluor résiduel.....	141
3.2.3. Corrélation avec les propriétés des verres	143
3.2.4. Mesure des absorptions sur échantillons massifs et fibrés.....	145
3.3. Sélection des formulations pour la fabrication de fibres à saut d'indice.....	147
4. FIBRES OPTIQUES A SAUT D'INDICE	149
4.1. Synthèse de préformes purifiées à saut d'indice	149
4.1.1. Méthode du « Built-in Casting » (BiC)	151
4.1.2. Méthode du « Rod-in-Tube » (RiT)	152
4.1.3. Méthodes retenues pour la fabrication de fibres à saut d'indice à petit cœur et avantages de la combinaison BiC - RiT	152
4.2. Résultats expérimentaux	154

TABLE DES MATIÈRES

5. DISPERSION DANS LES FIBRES A FAIBLE DIFFERENCE D'INDICE	155
5.1. Différence de profil avec une fibre TZNF/TNaGZ	155
5.2. Dispersion du mode fondamental	157
6. CONCLUSION.....	159
BIBLIOGRAPHIE	160

CHAPITRE 5 - FIBRES OPTIQUES MULTIMATERIAUX ET GUIDES D'ONDES SPECIAUX POUR L'OPTIQUE INTEGREE, LA GENERATION D'ARCS ELECTRIQUES ET L'IMAGERIE MULTIPHOTON

1. INTRODUCTION.....	167
2. FABRICATION DE GUIDES D'ONDES POUR L'OPTIQUE INTEGREE.....	167
3. DISPOSITIFS FIBRES ELECTRO-OPTIQUES	172
3.1. Fibres hybrides verre-métal	173
3.1.1. Fabrication de la préforme et fibrage.....	173
3.1.2. Différentes méthodes mises en œuvre pour accéder aux électrodes	175
3.2. Fibres hybrides verre-polymère.....	178
3.3. Fibres hybrides polymère-métal.....	183
3.3.1. Fabrication de la préforme et fibrage.....	183
3.3.2. Dispositif de génération d'arcs et premières caractérisations	184
3.3.3. Amélioration du dispositif et première acquisition spectrale	185
4. FIBRES OPTIQUES POUR L'IMAGERIE MULTIMODALE	187
4.1. Fabrication de fibres tellurites à cœur rectangulaire et SCG	188
4.1.1. Fabrication de la préforme et fibrage.....	189
4.1.2. Génération d'un supercontinuum	190
4.2. Imagerie multiphoton sur un échantillon cellulaire	192
4.2.1. Principe de la fluorescence.....	192
4.2.2. Principe des absorptions monophoton et multiphoton	193
4.2.3. Dispositif d'imagerie mis en place	194
4.2.4. Résultats obtenus	195
5. CONCLUSION.....	196
BIBLIOGRAPHIE	198
CONCLUSION GENERALE	203

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte du principe de propagation d'une onde lumineuse par réflexion totale interne en 1842 [1], d'importants progrès ont été réalisés concernant le guidage de la lumière avec notamment l'invention de la fibre optique. Ces progrès ont été portés par la volonté de répondre aux différents besoins évolutifs de la société dans de nombreux domaines pour lesquels les dispositifs à base de fibres optiques se révèlent être pertinents. En effet, les fibres sont des objets (à l'origine en verre) issus de l'étirage d'une préforme aux dimensions macroscopiques en un mince filament d'environ 150 μm de diamètre. Elles allient à la fois compacité et capacité à transporter la lumière, les rendant de ce fait très intéressantes pour répondre aux problématiques de guidage de signaux lumineux et de détection. De nombreuses thématiques de recherche concernant les guides d'ondes fibrés ont donc émergé. Si les télécommunications figurent parmi les applications les plus connues, l'utilisation des fibres optiques s'est diversifiée au fil du temps, notamment avec l'emploi de matériaux vitreux différents de la silice (dont l'usage est le plus répandu) couvrant des gammes de longueurs d'onde distinctes. Les fibres optiques sont donc de nos jours utilisées dans des domaines variés et présentent des intérêts pour la réalisation de capteurs de contrainte ou de température, par exemple, mais également pour d'autres applications telles que la détection environnementale. En effet, la détection des polluants présents dans l'atmosphère représente une thématique d'actualité pour laquelle il est nécessaire de travailler dans le domaine de l'infrarouge car les gaz à effets de serre, parmi d'autres, présentent une signature optique dans cette gamme spectrale. Ils peuvent ainsi être identifiés en réalisant de la spectroscopie dans le proche et le moyen-infrarouge. Les systèmes de télédétection LiDAR et l'imagerie thermique par caméra infrarouge sont également des applications qui se sont développées dans cette gamme de longueurs d'onde. En effet, les LiDARs utilisent des impulsions lumineuses dans l'infrarouge pour déterminer des distances notamment et l'imagerie thermique fonctionne quant à elle sur la détection d'un rayonnement infrarouge émis par un corps émettant de la chaleur. De même, le domaine médical a lui aussi recours à des technologies fonctionnant dans cette gamme spectrale, telles que la thermographie infrarouge utilisée afin de détecter des inflammations suite à un traumatisme ou encore des tumeurs malignes du système pigmentaire de la peau (également appelées des mélanomes). Concernant les applications en spectroscopie d'absorption, des sources à larges bandes sont généralement requises. La génération de supercontinuum dans les fibres optiques représente une solution forte intéressante pour réaliser de telles sources couvrant une gamme spectrale étendue avec une forte brillance. Toutes ces applications nécessitent cependant de disposer de matériaux dont les propriétés leur permettent d'être exploités dans l'infrarouge. De nombreuses études ont donc été menées afin de sélectionner des matrices vitreuses adaptées, parmi lesquelles se trouvent : les verres de chalcogénures, les silicates, les fluorures, ou encore les verres d'oxydes lourds (tellurites, gallates, germanates, etc.). Plus spécifiquement, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse seront axés autour des verres de tellurite.

Les verres de tellurite sont en effet des candidats intéressants pour le développement d'applications dans le proche et le moyen infrarouge puisqu'ils présentent notamment une fenêtre de transparence allant du visible jusqu'à environ 6 μm [2] et un indice non linéaire plusieurs dizaines de fois supérieur à celui de la silice ($3,8 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ pour un verre $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ [3] contre $0,22 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ pour un verre de silice à 1,55 μm [4]). De plus, parmi les critères rendant l'utilisation des verres de tellurite particulièrement avantageuse figurent entre autres une gamme de compositions variée (notamment une forte aptitude au dopage en terres-rares), de larges domaines vitreux et une facilité de mise en forme du matériau (fusion-trempe, fibrage, extrusion, usinage mécanique, etc.).

Mais au-delà du choix du matériau, la diversité des profils de fibres optiques s'est considérablement développée au cours du temps afin de répondre aux nouveaux défis technologiques dont les exigences ne cessent de se renouveler. Ainsi, des fibres à saut d'indice [5], à gradient d'indice [6], microstructurées [7], avec un profil en W [8] ou encore des fibres « rubans » [9] ont vu le jour.

Disposer d'une telle variété de géométries a été rendu possible par l'évolution des technologies de fabrication. En effet, les stratégies de préparation de la préforme et le procédé d'étirage, sont de mieux en mieux maîtrisés permettant ainsi la réalisation de nouveaux profils combinant des fonctions multiples. C'est à partir de ces évolutions qu'une nouvelle classe d'architectures bien plus complexes a émergé : les fibres multimatériaux (ou fibres « hybrides »). Ce type de fibres présente l'avantage d'allier des matériaux de natures différentes (verres, polymères, métaux, semi-conducteurs, etc.), chacun apportant simultanément à la fibre finale une propriété spécifique, et donc une fonctionnalité (optique, électrique, etc.), ce qui n'est pas possible à partir d'une structure monomatériau. Combiné à la compacité et à la flexibilité des structures fibrées, ce type de dispositif trouve sa place dans de nombreux domaines [10], y compris dans le domaine biomédical. En effet, dans le cadre d'applications médicales, il est intéressant de réaliser un dispositif entièrement fibré combinant à la fois des capacités de traitement et d'analyse de signaux optiques, thermiques, électriques, etc. La combinaison de ces fonctionnalités ouvre la voie à des applications de type endoscopique telles que la détection optique assistée par plasma ou l'imagerie assistée par champ électrique. De plus, la conjugaison, dans un seul et même système, des voies de diagnostic et de traitement peut même être envisagée.

Il s'agit ici de mettre les verres de tellurites au centre de cette problématique. Des travaux ont donc été menés au cours de cette thèse afin d'identifier des matériaux pouvant être co-étirés puis exploités. Ils s'inscrivent dans le cadre du projet ANR TRAFIC (ElecTRo-optically Actuated all-Fiber Components for advanced endoscopic system) et sont présentés dans ce manuscrit en cinq chapitres.

Dans le chapitre 1, des généralités concernant les verres (structure, formation, transparence optique, etc.) sont présentées et des notions d'optique non linéaire sont abordées afin d'expliquer différents phénomènes optiques ayant lieu dans les fibres. Un état de l'art portant sur les différents profils de fibres optiques existants, ainsi que leurs applications et leurs méthodes de fabrication est ensuite réalisé puis élargi aux fibres multimatériaux.

Le chapitre 2 est axé sur les différents types de verre exploitables dans le proche et le moyen infrarouge ainsi que sur le choix de travailler avec les verres de tellurite en considérant leur fenêtre de transparence, leur non linéarité, etc. Un état de l'art portant sur les études en spectroscopie Raman menées sur cette famille de verres ainsi que sur la génération de supercontinuum dans les fibres tellurites a ensuite été réalisé afin de pouvoir situer nos résultats par rapport à ceux déjà répertoriés dans la littérature.

Le chapitre 3 permet d'introduire le système vitreux à partir duquel toutes les études menées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées. Il s'agit du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) précédemment étudié lors des travaux de thèse d'A. Maldonado [11]. La synthèse de préformes tellurites par le procédé de fusion-trempe et leur étirage sous la forme de fibres optiques sont présentés dans ce chapitre. Une étude structurale par spectroscopie Raman a été menée sur ces verres, en collaboration avec l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER – Limoges), afin d'observer les différentes évolutions ayant lieu au sein de la matrice en fonction de la composition. Des acquisitions de spectres Raman en température ont ensuite permis de suivre l'évolution en fréquence du pic Boson afin d'estimer l'aptitude de la matrice vitreuse à se réorganiser lorsqu'elle est soumise à une contrainte thermique. Ces observations ont ensuite été mises en relation avec le comportement au fibrage des différentes compositions considérées afin de déterminer si la spectroscopie Raman en température représente un outil fiable pour prédire l'éligibilité au fibrage d'une composition de verre. En collaboration avec l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux (ISM), le gain Raman a également été déterminé pour ces compositions du système TZL.

Le chapitre 4 est dédié à la purification des verres TZL. En effet, bien que ces verres ne possèdent pas d'ions alcalins dans leur composition (contrairement aux verres TZN : $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$), ils n'en restent pas moins des verres d'oxydes sensibles aux impuretés OH responsables de la présence de bandes d'absorption au sein de la fenêtre de transparence. De nombreuses méthodes de purification concernant les verres de tellurite sont recensées dans la littérature. À l'ICB, le stockage

des précurseurs ainsi que la synthèse des préformes tellurites sont réalisés dans une boîte à gants en atmosphère sèche, afin de limiter la pollution provenant de l'humidité ambiante. De plus, des précurseurs déshydratants sont introduits dans la composition du verre pour réagir avec les groupements hydroxyles (OH) et l'eau résiduelle contenue dans le bain liquide qui seront ensuite évacués. L'utilisation de ces agents déshydratants permet ainsi de minimiser les absorptions liées à l'eau mais a pour effet d'altérer certaines propriétés du verre telles que son indice de réfraction ou sa température de transition vitreuse. C'est pourquoi nous mettons ici en relation le taux de fluor résiduel mesuré à l'issue de la synthèse avec les variations de propriétés (optiques, thermiques, etc. du verre) observées. L'efficacité de la purification (amélioration des pertes optiques sur fibres par exemple) est également corrélée aux quantités initiales et finales d'agents fluorés, ainsi qu'à la nature de l'agent en question (ZnF_2 , LaF_3). De plus, des fibres à saut d'indice ont ensuite été fabriquées à l'issue de l'étude de purification illustrant ainsi l'aptitude de ces compositions à être étirées sous la forme de fibres optiques multimodes et monomodes. Des simulations numériques ont ensuite permis de comparer l'évolution de la dispersion du mode fondamental de ces fibres à celui de fibres TZN/TNaGZ pour éventuellement envisager des applications dans le domaine de la gestion de la dispersion par exemple.

Enfin, dans le chapitre 5, nous présentons les différents guides d'ondes spéciaux (massifs ou fibrés) sur lesquels nous avons travaillé. L'objectif est ici d'employer les verres de tellurite pour la fabrication de composants photoniques exploitant certains effets non linéaires à destination d'applications en optique intégrée. La possibilité de fabriquer, à partir des verres de tellurite, des guides d'onde de type « ridge » par usinage mécanique a d'abord été étudiée en collaboration avec l'institut FEMTO-ST. Pour cela, la méthode de fabrication des échantillons massifs a nécessité d'importantes adaptations afin de répondre aux exigences de la technique de découpe utilisée, en termes de planéité, rugosité et tenue mécanique. Un second axe a ensuite été développé dans le cadre de la combinaison de propriétés (optiques, électriques, etc.) pour des applications en endoscopie médicale par exemple. Nous présentons ainsi différentes fibres multimatériaux, combinant verre, polymère et métal, que nous avons fabriquées, avec les difficultés rencontrées lors de leur réalisation. Nous présentons ensuite les premiers résultats obtenus en spectroscopie de plasma déportée. Enfin, l'élaboration de fibres à saut d'indice de section rectangulaire par les méthodes de Stack-and-Draw et de Direct-Bonding est détaillée. En collaboration avec l'institut XLIM (Limoges), des élargissements spectraux obtenus dans ces fibres sont exploités pour réaliser de l'imagerie multimodale sur des cellules (animales) marquées avec des agents fluorescents. Les images collectées sont ensuite comparées avec la littérature, en particulier en termes de résolution.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Colladon, « La fontaine Colladon », *La Nature*, vol. 12, p. 325-326, 1884.
- [2] G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics*, Sixth edition. London, United Kingdom; San Diego, CA, United States: Academic Press, 2019.
- [3] J. Picot-Clemente *et al.*, « Enhanced supercontinuum generation in tapered tellurite suspended core fiber », *Optics Communications*, vol. 354, p. 374-379, nov. 2015, doi: 10.1016/j.optcom.2015.06.014.
- [4] V. V. R. Kumar *et al.*, « Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation », *Opt. Express*, vol. 10, n° 25, p. 1520, déc. 2002, doi: 10.1364/OE.10.001520.
- [5] C. Strutynski *et al.*, « Fabrication and characterization of step-index tellurite fibers with varying numerical aperture for near- and mid-infrared nonlinear optics », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 33, n° 11, p. D12, nov. 2016, doi: 10.1364/JOSAB.33.000D12.
- [6] Z. Eslami *et al.*, « Two octave supercontinuum generation in a non-silica graded-index multimode fiber », *Nat Commun*, vol. 13, n° 1, p. 2126, 2022.
- [7] C. Strutynski *et al.*, « Optical aging observation in suspended core tellurite microstructured fibers under atmospheric conditions », *Opt. Fiber Technol.*, vol. 38, p. 154-159, nov. 2017, doi: 10.1016/j.yofte.2017.09.005.
- [8] S. Kawakami et S. Nishida, « Perturbation theory of a doubly clad optical fiber with a low-index inner cladding », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 11, n° 4, p. 130-138, avr. 1975, doi: 10.1109/JQE.1975.1068578.
- [9] A. L. Bullington, P. H. Pax, A. K. Sridharan, J. E. Heebner, M. J. Messerly, et J. W. Dawson, « Mode conversion in rectangular-core optical fibers », *Appl. Opt.*, vol. 51, n° 1, p. 84, janv. 2012, doi: 10.1364/AO.51.000084.
- [10] M. A. Schmidt, A. Argyros, et F. Sorin, « Hybrid Optical Fibers – An Innovative Platform for In-Fiber Photonic Devices », *Advanced Optical Materials*, vol. 4, n° 1, p. 13-36, janv. 2016, doi: 10.1002/adom.201500319.
- [11] A. Maldonado, « Élaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques », Université de Bourgogne-Franche-Comté (France) et Université de Laval (Québec), Dijon (France), 2022.

Chapitre 1

Généralités et état de l'art sur les verres et
les fibres optiques

SOMMAIRE

1. PROPRIETES OPTIQUES DES VERRES	17
1.1. Le verre ou l'état vitreux.....	17
1.1.1. Structure non-cristalline et formation du solide	17
1.1.2. Notion de transition vitreuse.....	18
1.2. Transparence optique	19
1.2.1. Band-Gap	20
1.2.2. Absorption multiphonon	20
1.2.3. Autres sources d'absorption.....	21
1.2.4. Diffusion élastique	21
1.2.5. Coefficient d'absorption	22
1.3. Indice de réfraction	23
1.3.1. Définition	23
1.3.2. Réflexion et réfraction	24
1.3.3. Dispersion chromatique	26
2. LES FIBRES OPTIQUES.....	26
2.1. Histoire et développement des fibres optiques.....	26
2.2. Fibres optiques à saut d'indice	27
2.2.1. Classification des différents types de fibres optiques à saut d'indice.....	27
2.2.2. Principe de réflexion totale et d'ouverture numérique	28
2.2.3. Fréquence normalisée et nombre de modes	29
2.3. Paramètres agissant sur la propagation du signal dans les fibres optiques.....	30
2.3.1. Pertes optiques.....	30
2.3.2. Dispersion du signal dans les guides optiques.....	31
2.4. Effets non linéaires dans les fibres	32
2.4.1. Conséquences de l'effet Kerr.....	33
2.4.2. Diffusions Raman et Brillouin	33
2.4.3. Formation d'un supercontinuum (SC)	34
2.5. Autres profils de fibres optiques	35
2.5.1. Fibres à gradient d'indice et fibres microstructurées.....	35
2.5.2. Fibres à géométrie spéciale et fonctionnalisation.....	36
2.6. Utilisation des fibres optiques pour le domaine biomédical	37
3. ÉTAT DE L'ART DES FIBRES HYBRIDES, GENERALITES ET INTERET DU COUPLAGE DES PROPRIETES	38
BIBLIOGRAPHIE	43

1. PROPRIETES OPTIQUES DES VERRES

1.1. Le verre ou l'état vitreux

Le verre est communément défini de multiples manières : il est, par exemple, décrit dans la littérature comme étant un solide présentant certaines propriétés typiques d'un liquide, telles qu'une structure amorphe et isotrope ne présentant pas d'ordre à longue distance [1,2]. On en parle également comme un solide obtenu par le refroidissement brutal (appelé trempe thermique) d'un liquide en surfusion permettant ainsi à ce dernier d'être figé dans son état en évitant sa cristallisation [3]. En 1982, Zarzycki [4] rejette deux définitions du verre dont il ne se satisfait pas. La première définition, assez « opérationnelle », le décrit comme étant « un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ». Cependant, cette définition ne s'applique pas uniquement aux verres, elle peut être également employée pour d'autres matériaux tels que les gels. La seconde définition, plus « structurale » parle d'« un solide non-cristallin » et englobe de façon très générale de nombreux matériaux autres que le verre. La définition qu'il adoptera sera, encore de nos jours, la plus reconnue : « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ».

De nombreuses familles de verre sont recensées en fonction de l'application envisagée, notamment en optique, et de leurs propriétés thermomécaniques. On distingue entre autres : les verres d'oxydes (silicates, tellurites, phosphates, germanates, etc.), les fluorures (tels que le ZBLAN, constitué de ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 , NaF), les chalcogénures (constitués d'éléments chalcogènes (S, Se et Te) pour former les verres As_2S_3 , TAS, etc.). Les verres les plus communs sont les silicates, verres d'oxydes majoritairement composés de la silice SiO_2 , transparents dans le domaine du visible et du proche IR, rendant son utilisation très répandue : allant du domaine de la construction à celui des télécommunications en passant par la chimie.

1.1.1. Structure non-cristalline et formation du solide

La notion d'état vitreux pour parler de l'état physique du verre a été utilisée à partir de 1927 par Parks et Hoffman comme étant le quatrième état de la matière [2]. Dès 1932, Zachariasen [5] postule qu'aucun atome n'est structurellement équivalent au sein d'une matrice vitreuse. Cela indique donc que, dans un verre, une cellule élémentaire sera infiniment grande et possédera un nombre infini d'atomes. Le verre dispose donc d'une grande liberté permettant ainsi des variations assez larges en termes de stœchiométrie.

Le réseau vitreux est formé à partir de précurseurs sous la forme de poudres, issus de différentes catégories :

- Les formateurs sont l'élément principal du réseau vitreux, ils sont présents en majorité dans sa composition. À partir du modèle de Goldsmith (1926), concernant la capacité d'éléments ou d'associations d'éléments à vitrifier à partir du ratio des différents rayons ioniques (cationique et anionique), Zachariasen émet quatre règles portant sur l'arrangement atomique dans les verres portant plus spécifiquement sur les oxydes régissant la formation d'un verre :
 - Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations ;
 - Les cations doivent présenter une faible coordinence (plus le nombre de coordination sera faible, meilleur sera le formateur) ;
 - Les polyèdres de coordination formés par les oxygènes sont reliés et partagent leurs sommets et non leurs arêtes ;
 - Chaque polyèdre doit partager au minimum trois sommets pour la construction d'un réseau tridimensionnel.
- Les modificateurs sont souvent des alcalins ou des alcalino-terreux. Ils participent à modifier la structure du réseau vitreux en provoquant des ruptures de liaisons et en transformant notamment des oxygènes pontants en oxygènes non-pontants, induisant ainsi des modifications de propriétés [6].

- Les intermédiaires n'ont pas un rôle parfaitement défini. Ils peuvent être formateurs mais uniquement en présence de certains modificateurs bien spécifiques. Ils sont donc qualifiés de « formateurs conditionnels ».

Le modèle décrit par Zachariasen (modèle du réseau continu et désordonné) [6] et vérifié par diffraction des rayons X par Warren et Biscob [7] en 1938 postule que les forces de liaisons et les distances interatomiques au sein d'un verre sont équivalentes à celles se trouvant au sein d'un cristal de composition équivalente, mais sans pour autant retrouver un tel ordre et une telle périodicité à grande distance (Figure I.1a et b). En 1989, profitant des méthodes de caractérisation de son époque telles que l'EXAFS, Greaves [8] présente quant à lui un modèle évolué par rapport à celui de Zachariasen qu'il appelle « Réseau aléatoire modifié » selon lequel un réseau vitreux est en réalité constitué de deux réseaux : le premier, riche en formateurs de réseau, enlacé avec un second, riche en modificateurs (Figure I.1c et d).

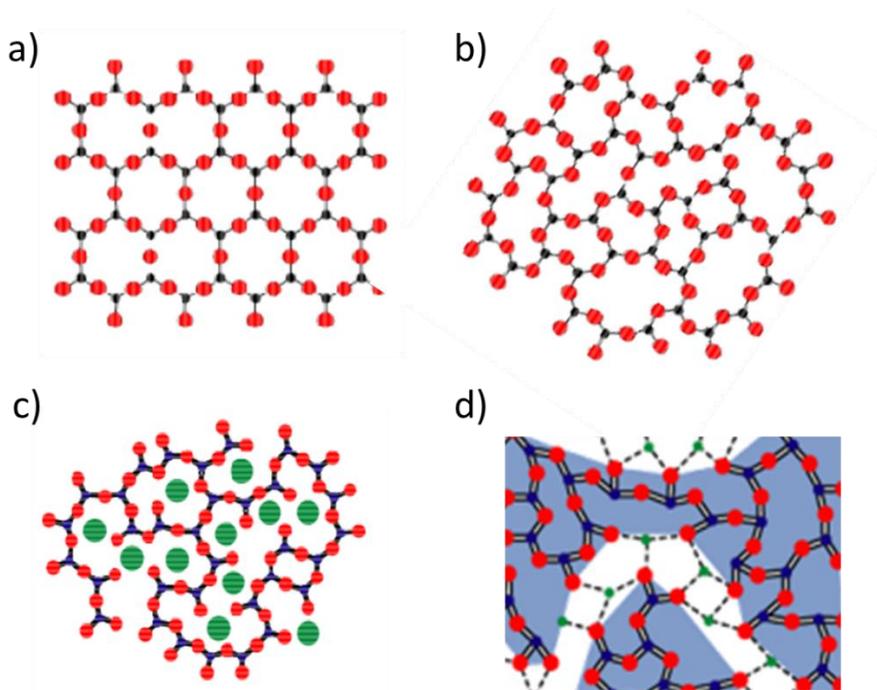


Figure I.1 - Représentations 2D des modèles (a) du réseau continu et ordonné de la silice cristalline, (b) du réseau continu et désordonné d'une silice amorphe selon le modèle de Zachariasen, (c) d'un réseau de silice vitreuse avec l'insertion d'ions modificateurs (ici Na^+) dans la matrice selon Warren et Biscob et (d) du réseau aléatoire modifié selon Greaves [9].

1.1.2. Notion de transition vitreuse

Chaque verre présente des caractéristiques qui lui sont spécifiques, telles que les propriétés thermiques. Elles sont étroitement liées à la fabrication du verre. La trempe thermique, phénomène lors duquel un liquide est refroidi à une vitesse suffisamment élevée pour former un solide, peut être expliquée par le schéma ci-dessous (Figure I.2) illustrant la variation de volume spécifique du matériau ou d'enthalpie du matériau en fonction de sa température en vue d'obtenir un verre. La première étape de la synthèse d'un verre consiste à mélanger un ensemble de précurseurs, correspondant à sa composition, à haute température pour que ce dernier se présente à l'état liquide, thermodynamiquement stable. En abaissant la température de ce liquide, la variation volumique (et énergétique) est décroissante et linéaire. Cependant, si la diminution de la température du liquide ne se fait pas suffisamment rapidement, une diminution brutale du volume sera soudainement observée à une température donnée. Il s'agit de la cristallisation (dont la température est ici notée T_f). Mais lorsque la température du liquide devient inférieure à T_f et que la cristallisation a été évitée, alors le liquide est dans un état métastable et ne peut plus cristalliser. On parlera alors de liquide surfondu.

Puis, un changement de pente correspondant à une variation de l'évolution du volume (et de l'énergie) va être observé. En effet, en devenant un verre (un système hors-équilibre), la pente relative à la diminution du volume est moins importante : la contraction du matériau est moindre qu'à l'état liquide. Le phénomène observé correspondant au changement de comportement du matériau est la transition vitreuse (dont la température caractéristique est notée T_g , et dont la viscosité présente une valeur se situant aux alentours de 10^{13} poises). Il s'agit du passage du matériau de l'état visqueux à l'état solide. Il est à noter qu'en faisant varier la vitesse de refroidissement, la valeur de la T_g variera également : un refroidissement rapide décalera la transition vitreuse vers des températures plus élevées alors qu'un refroidissement plus lent déplacera la T_g vers des températures plus faibles. Ainsi, des verres de mêmes formulations chimiques vont pouvoir présenter des écarts dans leurs propriétés physiques (telles que la masse volumique, l'indice de réfraction, etc.).

La stabilité thermique d'un verre est évaluée à partir des températures caractéristiques de ce dernier. En effet, plus l'écart entre la température de transition vitreuse d'un verre et sa température de cristallisation sera important, plus le verre tendra à être « thermiquement stable ». La notion de stabilité thermique sera développée plus en détail en Chapitre 2, partie 2.1.2.

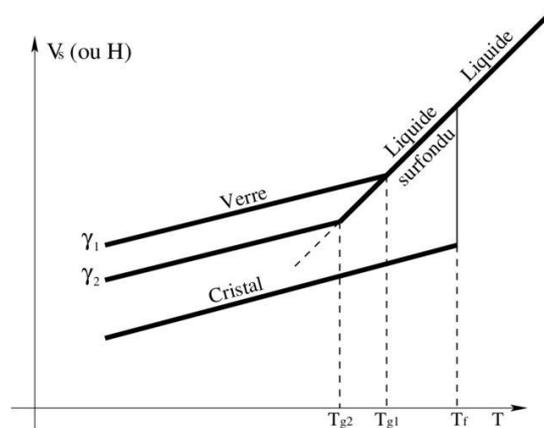


Figure 1.2 - Évolution du volume spécifique V_s (ou de l'enthalpie H) en fonction de la température (vitesse de refroidissement $\gamma_1 > \gamma_2$) pour l'obtention de l'état vitreux. T_{g1} et T_{g2} représentent la température de transition vitreuse de chacun des deux verres et T_f leur température de cristallisation [10].

1.2. Transparence optique

Une des propriétés principales pour lesquelles le verre est largement utilisé est la transparence optique. En effet, chaque verre présente une transmission donnée sur une gamme de longueurs d'onde plus ou moins étendue et décalée (Figure 1.3). On parle de fenêtre de transmission. Ainsi un verre de chalcogénures transmet de façon décalée vers les hautes longueurs d'onde et bien plus loin que des verres de silice ou de fluorure.

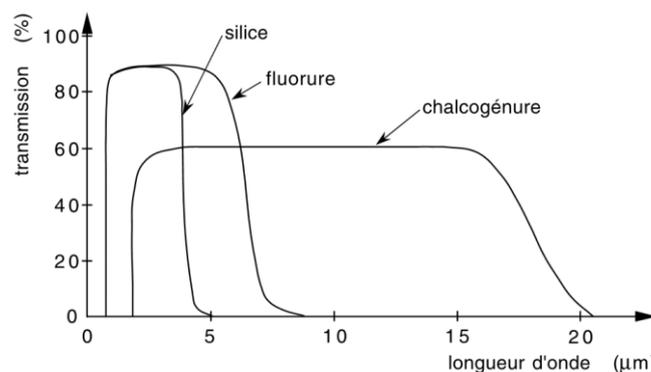


Figure 1.3 – Fenêtre de transmission de trois verres : un verre de silice, un verre de fluorure, et un verre de chalcogénures [6].

Cependant, un verre ne transmet jamais 100% du signal lumineux incident car divers phénomènes limitants interviennent (diffusion, réflexion, absorptions, etc.).

1.2.1. Band-Gap

La fenêtre de transmission est coupée aux faibles longueurs d'onde par ce qui est appelé le Band Gap, et qui est lié à des transitions d'ordre électronique au sein de la matrice vitreuse. Ce comportement peut être décrit par la théorie des bandes (bien qu'initialement dédiée aux solides cristallins) selon laquelle les électrons sont disposés sur des niveaux d'énergie bien spécifiques au sein de la bande de valence. En tant que matériaux isolants, les verres présentent une bande interdite (ou gap optique) entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure 1.4a). Les électrons vont franchir le gap optique à condition que l'énergie absorbée issue du rayonnement incident (E_{inc}) soit supérieure à celle de la bande interdite (E_{Gap}) :

$$E_{inc} \geq E_{Gap} \quad (1.1)$$

Or :

$$E = h\nu \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

Où h est la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), ν la fréquence (Hz), c la célérité de la lumière dans le vide ($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) et λ la longueur d'onde.

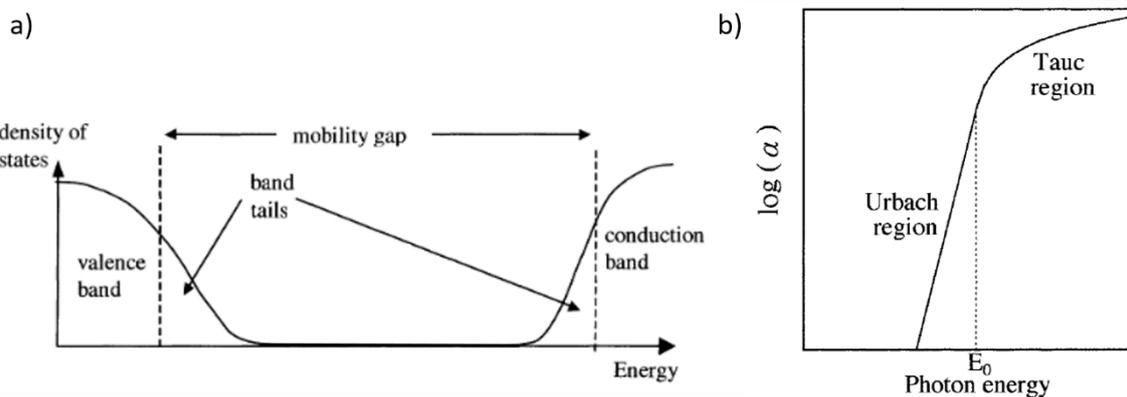


Figure 1.4 - Représentations (a) de la structure électronique d'un verre et (b) du band-gap [11,12].

Il y aura donc absorption de l'énergie du rayon incident pour toute longueur d'onde inférieure à celle du band-gap qui est propre à chaque verre. De plus, contrairement à un milieu cristallin, le verre présente un désordre structural, induisant ainsi des états électroniques localisés situés très proches des bandes de valence et de conduction (« band tails ») qui participent à l'absorption. La conséquence de la présence de ces états électroniques localisés étant que le spectre d'absorption situé aux faibles longueurs d'onde est séparé en deux zones (Figure 1.4b) : la région d'Urbach pour de faibles énergies de photon et la région de Tauc pour des énergies plus élevées. La région d'Urbach représente les transitions ayant lieu entre la bande de valence et des états électroniques localisés ou bien celles entre des états électroniques localisés et la bande de conduction, et la région de Tauc représente donc les transitions depuis la bande de valence jusqu'à la bande de conduction.

1.2.2. Absorption multiphonon

La fenêtre de transmission est également limitée aux hautes longueurs d'onde, dans l'infrarouge (IR), par l'absorption multiphonon. Cette absorption est causée par l'interaction entre la lumière et les modes de vibration (élongations, etc.) des différentes liaisons chimiques présentes au sein du verre ainsi que de leurs harmoniques. Ce phénomène peut être expliqué en réalisant une

analogie avec un oscillateur harmonique. Considérons pour cela deux atomes de masses respectives m_1 et m_2 , la fréquence de résonance ν s'exprimera donc sous la forme :

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

k est la constante de force des liaisons atomiques et μ la masse réduite du système d'atomes.

L'absorption multiphonon peut donc être déplacée vers de plus ou moins hautes longueurs d'onde en fonction des masses respectives des différents éléments constituant le système. Ainsi, des verres de chalcogénures, contenant des atomes dits « lourds » tels que le Tellure ($M_{Te}=127,60 \text{ g.mol}^{-1}$), le Sélénium ($M_{Se}= 78,96 \text{ g.mol}^{-1}$) ou le Soufre ($M_S= 32,07 \text{ g.mol}^{-1}$) augmentant de fait la masse réduite du système (comparée aux verres d'oxydes), présentent une transparence optique tendant vers des longueurs d'onde plus élevées dans l'IR. La coupure des verres d'oxydes aura lieu, au contraire, dans le plus proche IR, à cause de la faible masse de l'atome d'Oxygène ($M_O= 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$). Mais d'après la relation (1.3), la nature des liaisons intervient également dans la position de l'absorption multiphonon via la constante k . En effet, une liaison plus faible tendra à décaler la coupure vers des longueurs d'onde plus élevées (c'est le cas des verres de fluorures).

1.2.3. Autres sources d'absorption

Cependant, outre les absorptions intrinsèques aux verres précédemment exposés (Band-Gap et absorption multiphonon), uniquement dépendantes de la formulation de ces derniers, d'autres sources d'absorptions (extrinsèques) sont également à prendre en compte au sein de la gamme de transparence optique du matériau.

En effet, des bandes d'absorption dues aux impuretés présentes dans le verre peuvent être observées sur le spectre en transmission d'un échantillon vitreux. Les impuretés vont faire intervenir des liaisons qui, en vibrant, vont absorber l'énergie et ainsi provoquer l'apparition de bandes d'absorption. Quelques dizaines de parties par millions (ppm) d'impuretés présentes au sein du verre, voire moins, peuvent provoquer une absorption non négligeable. Ces impuretés sont introduites dans la matrice vitreuse lors de sa fabrication. Certains métaux de transitions peuvent être accidentellement incorporés dans le verre et absorber de l'énergie, mais également des molécules telles que le dioxyde de carbone CO_2 absorbant principalement à 2,0, 2,7, 4,3 et 15 μm [13]. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser notamment des précurseurs de haute pureté afin de limiter les sources de contaminations. Mais s'il est relativement peu difficile de se débarrasser de ces impuretés, les groupements hydroxyles OH issus de H_2O sont plus délicats à éliminer car ils peuvent interagir avec la matrice vitreuse. Par exemple, dans les verres de tellurite, des bandes d'absorptions caractéristiques centrées autour de 3,3 μm (Te-OH faiblement liés) et 4,4 μm (Te-OH fortement liés) sont observées [14,15]. D'autres bandes d'absorptions liées aux groupements hydroxyles sont également référencées, notamment à 0,94, 1,37, 2,20, 2,68 μm , etc. [16] en plus de celles liées à l'eau moléculaire. Des procédés de purification permettent cependant une diminution drastique de ces impuretés tel qu'une réduction de la concentration en groupements hydroxyles à moins de 1 ppm.

1.2.4. Diffusion élastique

En plus des différentes sources d'absorption précédemment citées, un autre phénomène doit être considéré lors de la transmission d'un signal optique. Il s'agit de la diffusion qui résulte de l'interaction lumière-matière. Elle peut être classifiée selon deux catégories : la diffusion élastique, si l'énergie (et donc la fréquence et la longueur d'onde) est conservée suite à l'interaction ; ou la diffusion inélastique, si l'énergie du rayonnement diffusé est différente de celle du rayonnement incident. La diffusion peut être due à des variations locales de l'indice de réfraction du verre, provoquant la propagation d'une partie de l'onde lumineuse dans une (ou des) direction(s) non attendue(s) initialement. Nous nous intéresserons ici particulièrement à trois diffusions de type élastique.

La diffusion Rayleigh (mise en évidence par Lord John W. Rayleigh en 1871) est la propagation de l'onde électromagnétique absorbée puis réémise par le nuage électronique d'un atome préalablement excité par une onde de même fréquence, dans toutes les directions de l'espace. Cette diffusion élastique intervient lorsque la longueur d'onde est très grande devant la taille de la particule diffusante [17]. L'intensité diffusée étant proportionnelle à $1/\lambda^4$, ce phénomène est plus important aux faibles longueurs d'onde. De nature intrinsèque au matériau, cette diffusion ne peut être éliminée.

La diffusion de Mie (découverte en 1908 par le physicien Gustave Mie) apparaît, quant à elle, lorsque la taille des centres diffusants est comparable à celle de la longueur d'onde, voire supérieure. Il peut s'agir de bulles ou d'inhomogénéités d'origine extrinsèque qui vont induire une modification locale de l'indice de réfraction. Contrairement à la diffusion Rayleigh, la diffusion de Mie peut être réduite lors des étapes de synthèse ou de fibrage du verre afin de limiter les différents défauts pouvant causer ce phénomène. Tout comme la diffusion Rayleigh, la diffusion de Mie est plus importante aux faibles longueurs d'onde (intensité diffusée proportionnelle à $1/\lambda^2$).

La dernière catégorie de diffusion référencée ici est indépendante de la longueur d'onde. Il s'agit d'une diffusion issue de réflexions au niveau des joints de grains d'éventuels monocristaux ou d'effets de lentilles (issus notamment de bulles présentes dans le matériau). Elle a été référencée par Sanghera *et al.* [18] pour les verres de chalcogénures As_2S_3 . Outre la présence de bulles ou de microcristaux, d'autres défauts tels que des impuretés (carbone, silice, etc.) peuvent également être responsables de cette diffusion.

1.2.5. Coefficient d'absorption

Lors de l'analyse de la fenêtre de transparence du verre, les absorptions sont donc étudiées. Le coefficient d'absorption, noté α et traditionnellement exprimé en cm^{-1} , est relié par la loi de Beer-Lambert à l'épaisseur l (en cm) d'un échantillon à travers lequel un rayon incident d'intensité lumineuse $I_0(\lambda)$ est transmis avec une intensité $I(\lambda)$:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha l} \quad (I. 4)$$

L'absorption peut être déterminée à partir de la mesure de la transmittance T réalisée sur un échantillon dont les deux faces sont parfaitement parallèles et polies « miroir » à partir de la relation :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (I. 5)$$

Ainsi, la relation donnant l'absorption sera de la forme :

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = -\frac{\ln(T)}{l} \quad (I. 6)$$

Cependant, des réflexions aux faces de l'échantillon contribuent à réduire la transmission de ce dernier. Faire un rapport entre les transmissions permet de s'affranchir des réflexions de Fresnel détaillées en 1.3.2. Ainsi, le coefficient d'absorption est calculé à partir de la mesure en transmission d'un même échantillon pour deux épaisseurs distinctes (transmissions T_1 et T_2 pour des épaisseurs respectives $l_1 > l_2$ en cm). La formule sera donc de la forme :

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = -\frac{1}{l_1 - l_2} \times \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \frac{1}{l_1 - l_2} \times \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (I. 7)$$

Ce coefficient peut aussi être exprimé en dB/m, tel qu'il peut être trouvé dans la littérature pour déterminer les pertes optiques au sein des fibres optiques notamment (en comparant, par la méthode dite de Cut-Back détaillée dans le Chapitre 4, des longueurs de fibre L_1 et L_2 exprimées en m).

$$\alpha \text{ (dB/m)} = \frac{10}{L_1 - L_2} \times \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (I. 8)$$

Comme $\log(x) = \ln(x)/\ln(10)$, la conversion entre cm^{-1} et dB/m se fait donc comme suit :

$$\alpha \text{ (dB/m)} = \frac{10}{\ln 10} \times \frac{100}{l_1 - l_2} \times \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{10 \times 100}{\ln(10)} = 434,3 \quad (I. 9)$$

$$\alpha \text{ (dB/m)} = 434,3 \times \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (I. 10)$$

Plus la valeur de l'absorption α sera faible, meilleure sera la qualité de l'échantillon en termes de transmission optique (sur échantillon massif ou fibré).

1.3. Indice de réfraction

Outre la fenêtre de transparence optique, des effets optiques peuvent être observés et exploités. En tant que matériau diélectrique, le verre ne dispose d'aucune charge libre susceptible de transporter un courant électrique. En effet, toutes les charges présentes au sein du matériau sont déjà engagées dans des liaisons chimiques et il leur est donc impossible de se déplacer à une échelle macroscopique. Cependant, dans un matériau diélectrique, un déplacement local de ces charges autour de leur position d'équilibre est possible sous l'effet d'un champ électrique. En optique, la transmission d'un signal lumineux correspond à la propagation d'un champ électromagnétique. Il y a donc formation de dipôles du fait de la composante électrique du champ électromagnétique : le matériau se polarise. La faculté d'un matériau à se polariser en présence d'un champ, c'est-à-dire à former des dipôles, est la polarisabilité (notée α). Elle intervient dans la relation ci-dessous, reliant le champ de polarisation (\vec{P}) au champ électrique (\vec{E}) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = a \vec{E} \quad (I. 11)$$

ϵ_0 représente la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) et χ est appelé la susceptibilité diélectrique. Cependant, cette relation linéaire n'est valable que pour un champ électrique de faible intensité. Au-delà d'une certaine valeur, d'autres termes sont nécessaires pour décrire les phénomènes engendrés. On parle alors d'optique non linéaire (partie 2.4).

1.3.1. Définition

L'indice de réfraction linéaire d'un matériau est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide c et dans le matériau étudié v pour une longueur d'onde donnée :

$$n = \frac{c}{v} \quad (I. 12)$$

Cet indice dépend fortement de la composition chimique du matériau car il est directement lié aux dipôles (par leur densité et leur polarisabilité). En effet, d'après la définition de l'indice de réfraction liée à la permittivité diélectrique :

$$n^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (I. 13)$$

Il peut donc être relié à la polarisation par la susceptibilité diélectrique :

$$n^2 = 1 + \chi \quad \text{car :} \quad \epsilon = \epsilon_0(1 + \chi) \quad (I. 14)$$

Ainsi, les verres ayant une forte concentration en oxygènes non-pontants, donc plus polarisables, disposeront d'un indice de réfraction linéaire plus élevé. La Figure I.5 illustre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en oxydes modificateurs. Ces derniers sont pour la plupart des alcalins ou des alcalino-terreux et, par rupture de liaisons, transforment les oxygènes pontants en oxygènes non-pontants. L'indice augmente donc avec la concentration en oxydes modificateurs.

La taille du cation modificateur doit également être prise en compte car plus elle sera importante, plus il contribuera au volume molaire, et plus l'oxygène associé sera polarisable. Duffy *et al.* [19] parlent du « pouvoir polarisant » des cations, également lié à la charge électronique de ces derniers. La participation de la taille du cation à la fois à la polarisabilité de l'anion et au volume molaire (deux effets opposés) rend délicate la prédiction de l'évolution de l'indice en fonction de l'oxyde modificateur. En effet, dans la Figure I.5, les rayons des cations Li^+ , Na^+ et K^+ valent respectivement 76, 102 et 138 pm, rendant l'oxygène associé à Na^+ plus polarisable que celui lié à Li^+ . Cependant, la taille importante de ce cation réduit la quantité d'oxygène par unité de volume.

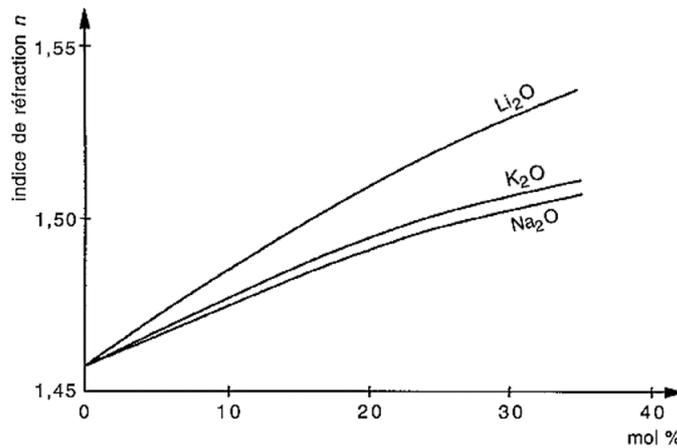


Figure I.5 - Variation de l'indice de réfraction d'un verre de silice en fonction de la teneur en oxydes modificateurs [20].

Il faut aussi noter que, dans le cas des verres purifiés contenant du fluor, l'anion F^- étant moins polarisable que l'anion O^{2-} , l'indice sera donc plus faible.

De plus, l'indice est également régi par les absorptions du matériau comme le montre son expression sous la forme d'un nombre complexe :

$$\bar{n} = n + ik \quad \text{avec : } k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (I. 15)$$

Avec la longueur d'onde λ et l'absorption α du matériau.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde peut être approximée par l'équation de Sellmeier (mise en place par le physicien théoricien allemand Wolfgang Sellmeier en 1871), dont la formule semi-empirique s'exprime sous la forme suivante [21]:

$$n^2(\lambda) = A + \sum_{i=1}^n \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i^2} \quad (I. 16)$$

A représente la contribution de l'absorption aux courtes longueurs d'onde et les paramètres B_i sont les amplitudes des résonances se produisant à des longueurs d'onde C_i . Ces résonances sont dues à l'excitation des différents dipôles électroniques ou atomiques présents au sein du matériau. L'évolution de l'indice en fonction de la longueur d'onde selon l'équation de Sellmeier permet de calculer la dispersion chromatique du matériau sur laquelle nous reviendrons en partie 1.3.3.

1.3.2. Réflexion et réfraction

Lorsqu'un faisceau incident (illustré en bleu sur la Figure I.6) rencontre un dioptre, c'est-à-dire une surface séparant deux milieux d'indices linéaires différents (n_1 et n_2), il est partiellement réfléchi (en rouge) par le dioptre, alors qu'une autre partie est réfractée (en vert). Les phénomènes associés sont donc respectivement une réflexion et une réfraction. La réflexion s'effectue dans le milieu d'indice

n_1 dans une direction régie par le même angle que l'angle d'incidence i_1 . La partie du faisceau qui est réfractée se propage, quant à elle, dans le milieu d'indice linéaire n_2 .

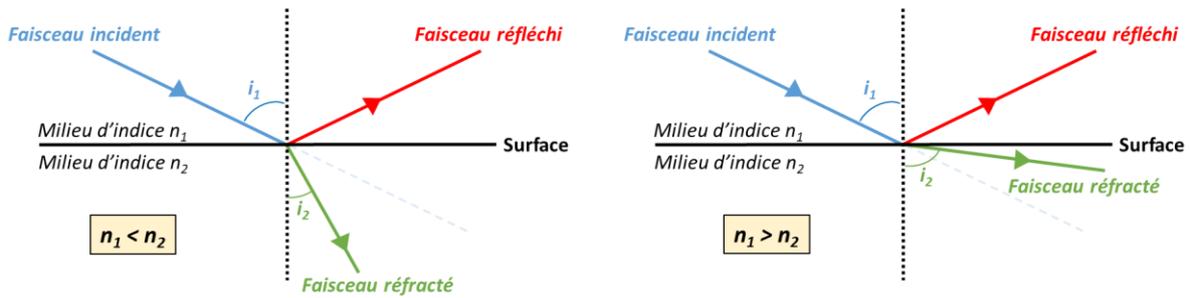


Figure 1.6 - Phénomènes de réfraction et de réflexion d'un faisceau sur une surface

L'angle i_2 adopté par le rayon réfracté (angle de réfraction) se détermine par la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2) \quad (I. 17)$$

Ainsi, l'angle adopté par le faisceau après le dioptre dépend donc de l'indice des deux milieux. Si $n_1 < n_2$, l'angle du rayon réfracté sera plus faible que l'angle incident et inversement, voir Figure 1.6.

Dans le cas d'un faisceau dont l'angle d'incidence est élevé, l'angle du rayon réfracté tendra vers 90° . Il existe donc un angle limite d'incidence i_c (appelé angle critique) à partir duquel le faisceau incident ne sera plus réfracté mais totalement réfléchi par le dioptre. Il s'agit du phénomène de réflexion totale. L'angle correspondant i_c se calcule en fixant $i_2 = 90^\circ$:

$$i_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (I. 18)$$

Ce phénomène de réflexion totale est exploité dans les fibres optiques pour permettre la propagation d'ondes lumineuses (voir partie 2.2.2).

Le coefficient de réflexion R (ou réflexion de Fresnel) peut être calculé pour chacune des interfaces de l'échantillon à partir des équations de continuité du champ établies par Fresnel. Dans le cas d'un faisceau présentant un angle d'incidence $i_1 = 0$ (incidence normale), ce coefficient s'écrit :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \quad (I. 19)$$

Pour des mesures réalisées dans l'air ($n_2 = 1$) sur un échantillon vitreux, plus l'indice de réfraction du verre sera élevé, plus la réflexion sera importante. La transmission T d'un signal lumineux sera équivalente à 100% de la transmission à laquelle est soustraite le coefficient de réflexion de Fresnel appliqué à chacune des deux faces (si l'épaisseur de l'échantillon est grande devant la longueur d'onde et si les réflexions multiples internes sont négligées). Elle est donc équivalente à la formule suivante :

$$T = (1 - R)^2 \quad (I. 20)$$

Ainsi, le phénomène de réflexion va donc limiter le maximum de transmission d'un échantillon. C'est pourquoi un échantillon présentant un haut indice de réfraction comme un verre de chalcogénures GeSe_4 (pour lequel $n = 2,434$ à $1,8 \mu\text{m}$ [22]) présentera une transmission maximale équivalente à 68% (car la réflexion sera de 17,4% à l'interface d'entrée, puis à nouveau de 17,4% du signal restant à l'interface de sortie), alors qu'un verre de silice fondue d'indice plus faible ($n = 1,44$ à $1,8 \mu\text{m}$ [23]) présentera quant à lui une transmission de l'ordre de 94% (car 3,3% de réflexion sur chacune des faces de l'échantillon).

1.3.3. Dispersion chromatique

Comme évoqué précédemment en 1.3.1, l'indice linéaire de réfraction d'un matériau dépend de la vitesse à laquelle l'onde lumineuse se propage dans son milieu. Ainsi, si une impulsion polychromatique est envoyée dans un milieu dispersif, ses différentes composantes spectrales auront des vitesses de propagation différentes. Il en résultera un étalement temporel de l'impulsion émise. La dispersion du matériau D_m quantifie la façon dont l'impulsion est déformée. Dans la pratique, elle est calculée sur une gamme de longueurs d'onde à partir des valeurs de l'indice de réfraction approximées par l'équation de Sellmeier et s'exprimera de la façon suivante [24] :

$$D_m = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (I. 21)$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide et n l'indice de réfraction pour la longueur d'onde λ considérée.

Trois différents régimes de dispersion sont répertoriés en fonction du signe de D_m :

- le régime de dispersion normale ($D_m < 0$), pour lequel les grandes longueurs d'onde se propagent le plus rapidement ;
- le régime de dispersion anormale ($D_m > 0$) : ici, ce sont les faibles longueurs d'onde qui circulent le plus rapidement ;
- le régime de dispersion nulle ou zéro de dispersion ZDW ($D_m = 0$) : spécifique à chaque matériau, ce régime est la frontière entre les régimes de dispersion normale et anormale, toutes les longueurs d'onde se propagent à la même vitesse.

2. LES FIBRES OPTIQUES

2.1. Histoire et développement des fibres optiques

Le principe de propagation d'une onde lumineuse dans une fibre optique tient son origine en 1842 lorsque le physicien suisse Jean-Daniel Colladon montre qu'un rayon lumineux peut être transporté dans un jet d'eau parabolique (expérience de la Fontaine de Colladon) en suivant toutes les inflexions de ce dernier (Figure I.7a) [25]. Indépendamment et la même année, le physicien français Jacques Babinet observe le même phénomène de transmission de la lumière au sein de tiges de verre droites ou courbées. Ses observations sont d'ailleurs publiées à la suite des travaux de Colladon dans le même numéro du journal Comptes Rendu [26–28]. En 1895, Henri C. Saint-René émet quant à lui l'idée de la pixellisation : il s'agit de grouper plusieurs barreaux de verre pour recomposer une image avec une certaine résolution [29]. C'est à partir de ce principe qu'en 1927, J-L Baird et C. W. Hansell ont l'idée de travailler sur un dispositif d'imagerie pour la télévision à partir de fibres optiques [30,31] pour lequel la qualité de l'image n'est pas au rendez-vous à cause de la diffusion lumineuse d'une fibre à une autre par les côtés. Ainsi, en 1954, A. C. Van Heel propose d'entourer la fibre par une gaine optique de plus faible indice de réfraction pour permettre le phénomène de réflexion totale à l'interface entre les deux matériaux [32] (Figure I.7b). Puis, en 1960, le premier LASER (acronyme de « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation ») voit le jour sous la direction du physicien américain Joseph Maiman [33] à partir du principe de l'émission stimulée (ou émission induite) décrite par Albert Einstein en 1917 (Figure I.7c). Cette invention permettra par la suite d'exploiter une source de lumière à la fois puissante et cohérente dans les fibres optiques.

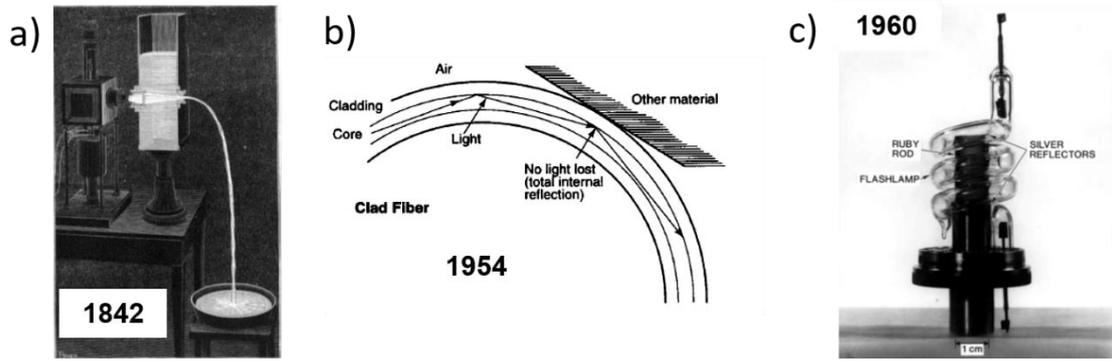


Figure 1.7 - (a) Expérience de la fontaine de Colladon [25], (b) cœur de la fibre entouré par une gaine optique de plus faible indice [32] et (c) premier LASER mis au point par J. Maiman [34].

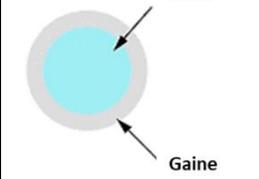
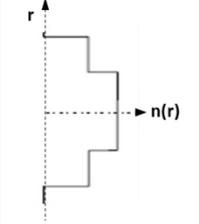
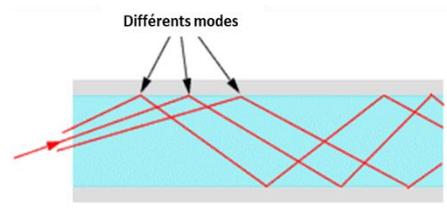
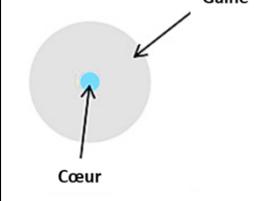
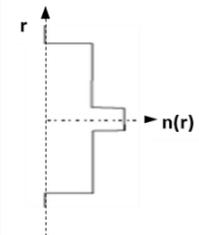
Toutes ces expériences ont été menées à partir de fibres en verre de silice. Mais en 1966, Charles Kao identifie des impuretés au sein du verre causant une augmentation des pertes optiques. Selon lui, il est possible en théorie de réduire les pertes optiques des fibres sous la valeur seuil de 20 dB/km [35], objectif atteint par Corning en 1970 [36]. Depuis, les pertes optiques des fibres optiques ont été drastiquement diminuées avec notamment l'usage de techniques de purification, permettant notamment les télécommunications de longue distance. En 2018, Tamura *et al.* [37] ont annoncé avoir réussi à réduire les pertes optiques d'une fibre avec un cœur en verre de silice non-dopé au germanium à 0,1419 dB/km pour une longueur d'onde de 1560 nm.

2.2. Fibres optiques à saut d'indice

2.2.1. Classification des différents types de fibres optiques à saut d'indice

Initialement, des fibres multimodes à saut d'indice ont été employées dans le cadre de transferts d'informations. Ces fibres de géométrie cœur/gaine dont le rayon du cœur est grand comparé à la longueur d'onde du faisceau incident possèdent également en général une forte ouverture numérique (i.e. une large gamme angulaire à partir de laquelle les rayons peuvent être propagés, voir paragraphe 2.2.2) permettant ainsi de faciliter l'injection de signaux lumineux. Toutefois, ce type de fibre présente un inconvénient majeur qui est la dispersion intermodale [38]. En effet, à longueur d'onde constante, tous les rayons injectés ne vont pas emprunter le même chemin au sein de la fibre optique et n'atteindront donc pas son extrémité de façon simultanée : il y a donc un étalement temporel des impulsions qui peuvent se recouvrir et dégrader de façon conséquente la transmission d'informations à cause d'interférences. Pour pallier ce problème, ainsi que pour des raisons économiques, les fibres monomodes (présentant une faible différence d'indice et un cœur de petit diamètre ne laissant passer qu'un seul et unique mode) sont donc employées. Pour les télécommunications optiques, les fibres de silice utilisées présentent une différence d'indice (Δn) entre le cœur et la gaine de l'ordre de 0,01 et un diamètre de cœur de 8 μm . Les caractéristiques générales de ces deux profils de fibres optiques (monomodes et multimodes) sont décrites dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 - Caractéristiques de différents profils conventionnels de fibres optiques à saut d'indice.

Type de fibre	Section transverse	Profil d'indice	Propagation du signal
Multimode à saut d'indice			
Monomode			

2.2.2. Principe de réflexion totale et d'ouverture numérique

Une impulsion lumineuse peut être propagée d'une extrémité à l'autre de la fibre. Dans le cas d'une fibre multimode à saut d'indice, la lumière ne pourra être propagée qu'à condition qu'il y ait réflexion totale à l'interface cœur-gaine (à condition que l'indice du verre de cœur soit supérieur à celui du verre de gaine : $n_{\text{cœur}} > n_{\text{gaine}}$). Dans le cas de fibres monoindices, la fibre n'est fabriquée qu'à partir d'un seul verre. C'est donc l'air environnant qui assure le rôle de gaine optique. Pour permettre la réflexion totale, il existe un angle maximal limite d'injection dans la fibre (i_{lim}) à ne pas dépasser, qui est déterminable par la relation de Snell-Descartes précédemment évoquée. Le guidage est conditionné par :

$$\sin(i_{\text{lim}}) \leq \sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2} \tag{I. 22}$$

La Figure I.8 ci-dessous illustre en vert le cas d'un rayon présentant un angle d'incidence $i \leq i_{\text{lim}}$ bénéficiant donc du phénomène de réflexion totale pour être guidé au sein de la fibre, et en gris, un rayon présentant un angle d'incidence $i > i_{\text{lim}}$ qui ne peut donc pas être guidé. L'ensemble des angles limites d'acceptance forment ce qui est appelé le cône d'acceptance : il traduit la notion d'ouverture numérique (ON) définie par la formule suivante :

$$ON = \sin(i_{\text{lim}}) = \sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2} \tag{I. 23}$$

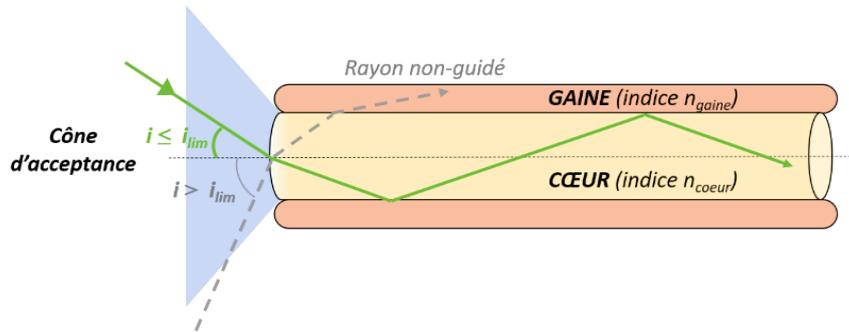


Figure 1.8 - Principe de propagation d'un rayon lumineux au sein d'une fibre optique ($n_{\text{coeur}} > n_{\text{gaine}}$)

Plus l'ouverture numérique d'une fibre optique sera élevée, plus l'injection de sources lumineuses divergentes sera aisée. En effet, afin d'injecter de la lumière dans une fibre, une lentille convergente est utilisée. L'ouverture numérique de cette dernière doit être adaptée (c'est-à-dire plus faible) à celle de la fibre afin de limiter au maximum les pertes de couplage. Plus la quantité lumineuse injectée dans la fibre sera importante, plus les effets optiques découlant pourront être optimisés.

Ainsi, une forte ouverture numérique garantit que la lumière peut être injectée au sein de la fibre selon une large gamme angulaire. Cependant, l'optique ondulatoire montre que seul un nombre discret d'angles donne lieu à une propagation par réflexion totale du signal dans le cœur. À chacun de ces angles correspond un trajet optique de longueur différente. Il s'agit des modes de propagation.

2.2.3. Fréquence normalisée et nombre de modes

Pour toute fréquence, les fibres optiques supportent un nombre fini de modes guidés dont la distribution spatiale est une solution de l'équation de Helmholtz. Cette équation provient des équations de Maxwell, décrivant la propagation d'une onde dans un guide optique [24]. Dans le cadre d'une fibre à saut d'indice, le calcul de la fréquence normalisée V permet de remonter au nombre de modes guidés dans la fibre. Elle s'exprime comme suit, en fonction de l'ouverture numérique de la fibre pour une longueur d'onde donnée, de cette longueur d'onde et du rayon du cœur (r_{coeur}) :

$$V = \frac{2\pi r_{\text{coeur}}}{\lambda} \sqrt{n_{\text{coeur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2} = \frac{2\pi r_{\text{coeur}}}{\lambda} \times ON \quad (I. 24)$$

Une fibre à saut d'indice sera dite « monomode » si $V < 2,405$. L'unique mode guidé sera appelé le mode fondamental et noté LP_{01} (LP : linéairement polarisé). Néanmoins, dans le cas des fibres à saut d'indice, la différence d'indice entre le cœur et la gaine étant quasiment constante sur toute la gamme de longueur d'onde, l'ouverture numérique ne varie que très peu. La valeur de la fréquence normalisée est alors croissante à mesure que la longueur d'onde diminuera, illustrant l'aspect multimodal de la fibre pour de faibles longueurs d'onde. Dans le cas d'une fibre très multimode, où la valeur de V est largement supérieure à 2,405, le calcul du nombre de modes guidés (N_{modes}) peut être approximé par la relation suivante :

$$N_{\text{modes}} \approx \frac{V^2}{2} \quad (I. 25)$$

Pour des fibres multimodes, le nombre de modes transmis peut facilement être de quelques centaines, voire de quelques milliers en fonction du diamètre du cœur de la fibre. Quelques-uns d'entre eux sont représentés ci-dessous en Figure 1.9.

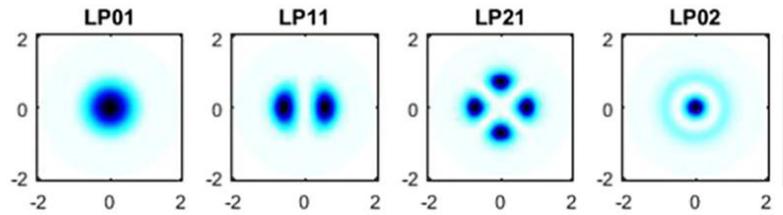


Figure 1.9 - Illustration des premiers modes guidés LP_{mn} d'une fibre à saut d'indice avec $V=5$ [24].

2.3. Paramètres agissant sur la propagation du signal dans les fibres optiques

2.3.1. Pertes optiques

Lors de la propagation d'un signal lumineux au sein d'une fibre optique, celui-ci va perdre en intensité : le signal mesuré en sortie de fibre sera de plus faible intensité que le signal injecté. En effet, en partie à cause des phénomènes d'absorption (intrinsèques et extrinsèques) et de diffusion décrit en partie 1.2, la totalité du signal émis ne pourra être transmis. À cela s'ajoutent également les pertes par courbure qui modifient les conditions de réflexion au niveau de l'interface cœur-gaine. La Figure 1.10a recense l'ensemble des pertes optiques intervenant lors de la transmission d'un signal optique au sein d'une fibre. Son coefficient d'absorption α se calcule comme suit pour chaque longueur d'onde λ :

$$\alpha(\lambda)(dB/m) = \frac{10}{L} \times \log\left(\frac{P_{sortie}(\lambda)}{P_{entrée}(\lambda)}\right) \quad (I. 26)$$

Avec L la longueur de la fibre optique, $P_{entrée}(\lambda)$ la puissance injectée en entrée de fibre pour une longueur d'onde donnée et $P_{sortie}(\lambda)$ la puissance mesurée en sortie de fibre pour cette même longueur d'onde.

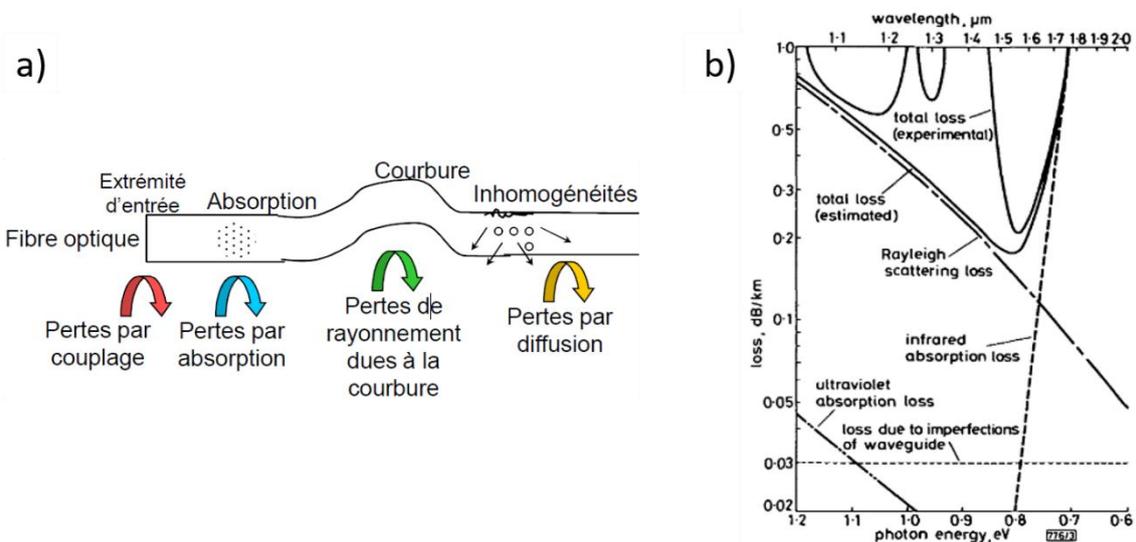


Figure 1.10 – Représentation (a) schématique et (b) en fonction de la longueur d'onde de l'ensemble des pertes optiques sur un fibre silice monomode [39,40].

La Figure 1.10b montre quant à elle l'atténuation totale en fonction de la longueur d'onde : aux faibles longueurs d'onde, on retrouve bien la diffusion Rayleigh et aux plus grandes longueurs d'onde, l'absorption multiphonon. La méthode dite du « Cut-Back » est utilisée afin de mesurer les pertes optiques d'une fibre. En pratique, il s'agit de mesurer la puissance P_0 transmise par une fibre optique de longueur L_0 puis la puissance P_1 transmise par la même fibre de longueur plus courte L_1 . L'atténuation est donnée en dB/m par la relation suivante :

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

Contrairement aux fibres de silice présentant les pertes optiques les plus faibles qui soient référencées dans la littérature (pouvant atteindre des valeurs minimales autour de 0,15 dB/km), les fibres tellurites ou chalcogénures présentent des pertes de l'ordre du dB/m.

2.3.2. Dispersion du signal dans les guides optiques

Il a été vu dans le paragraphe 1.3.1 que l'indice de réfraction varie avec la longueur d'onde, entraînant le phénomène de dispersion chromatique. De plus, la dispersion chromatique (D) totale d'une fibre optique de façon générale résulte de la somme de la dispersion chromatique du matériau (D_m) et de la dispersion du guide d'onde (D_g), cette dernière prenant en compte la géométrie du guide (ici, de la fibre optique) [24] :

$$D = D_m + D_g = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \frac{d^2\beta(\omega)}{d\omega^2} = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (I. 28)$$

Avec la pulsation $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$. Cette dispersion est exprimée en ps.nm⁻¹.km⁻¹. En effet, elle traduit l'étalement temporel (en ps) d'une impulsion par nm de largeur spectrale et par km de longueur de fibre. Une impulsion contenant plusieurs longueurs d'onde se propagera donc dans la fibre avec un étalement temporel directement dépendant de la longueur d'onde. Cette dispersion peut être évaluée en développant en série de Taylor la constante de propagation $\beta(\omega)$ du mode guidé autour de la fréquence centrale ω_0 :

$$\beta(\omega) = n_{eff}(\omega) \frac{\omega}{c} = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta_3(\omega - \omega_0)^3 \quad (I. 29)$$

Avec β_1 l'inverse de la vitesse de groupe v_g , exprimant la vitesse de l'enveloppe globale de l'impulsion (d'indice de groupe n_g et dont l'indice effectif du mode guidé est n_{eff}) se propageant au sein de la fibre :

$$\beta_1 = \frac{1}{v_g} = \frac{n_g}{c} = \frac{1}{c} \left(n_{eff} + \omega \frac{\partial n_{eff}}{\partial \omega} \right) \quad (I. 30)$$

β_2 (en ps²/nm) est le paramètre de dispersion d'ordre 2 et représente quant à lui le coefficient de dispersion de vitesse de groupe (GVD : Group Velocity Dispersion) :

$$\beta_2 = \frac{d^2\beta(\omega)}{d\omega^2} = \frac{d\beta_1}{d\omega} = -\frac{1}{v_g^2} \frac{dv_g}{d\omega} = \frac{1}{c} \left(2 \frac{dn_{eff}}{d\omega} + \omega \frac{d^2n_{eff}}{d\omega^2} \right) \quad (I. 31)$$

La Figure I.11 permet de représenter la contribution individuelle de chaque dispersion (matériau et guide) sur la dispersion totale de la fibre optique.

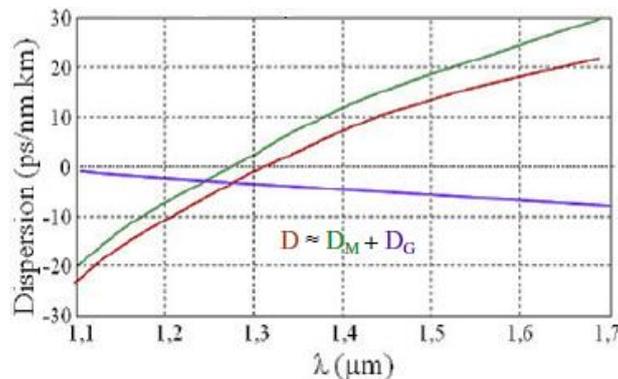


Figure I.11 - Contributions de la dispersion du matériau et de la dispersion du guide sur la dispersion totale d'une fibre optique silice monomode à saut d'indice [41].

2.4. Effets non linéaires dans les fibres

Microscopiquement, la polarisation traduit la déformation du nuage électrique d'un atome sous l'action d'un champ électrique et donc la création de dipôles. Lorsque l'intensité du champ vient à être augmentée, la polarisation induite n'est plus proportionnelle au champ électrique, elle est alors décrite macroscopiquement par un développement limité comme exprimé ci-dessous, pour traduire l'effet de tous les dipôles du milieu :

$$P = \epsilon_0(\underbrace{\chi^{(1)}E}_{\text{Partie linéaire (P}_L)} + \underbrace{\chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots + \chi^{(n)}E^n}_{\text{Partie non linéaire (P}_{NL})}) \quad (I. 32)$$

Où $\chi^{(i)}$ représente la susceptibilité diélectrique à l'ordre i .

Comme indiqué ci-dessus pour la relation (I.32), la polarisation induite est la somme des termes de polarisation linéaire (P_L) et non linéaire (P_{NL}) :

$$\left\{ \begin{array}{l} P = P_L + P_{NL} \quad (I. 33) \\ P_L = \epsilon_0\chi^{(1)}E \quad (I. 34) \\ P_{NL} = \epsilon_0(\chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots + \chi^{(n)}E^n) \quad (I. 35) \end{array} \right.$$

Pour un verre ou pour des milieux amorphes : tous les autres termes d'ordre pair sont nuls (y compris $\chi^{(2)} = 0$). Cela est dû au fait que les verres présentent tous un caractère centrosymétrique. Cette règle est donc valable également pour les cristaux comportant eux aussi un centre de symétrie.

Les effets observés et exploités en optique non linéaire dans les matériaux amorphes découlent donc majoritairement de la susceptibilité diélectrique d'ordre 3 ($\chi^{(3)}$) et de ses variations. La non-linéarité d'un verre lui est spécifique et est définie par un indice n_2 exprimé en m^2/W .

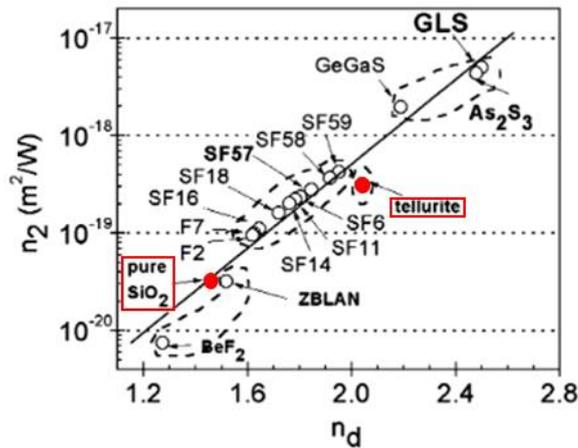


Figure I.12 – Relation entre indice non linéaire n_2 et indice de réfraction linéaire n_d pour de grandes familles de verres. [42]

D'après la Figure I.12, en comparant avec un verre de silice pure, les verres de tellurite et de chalcogénures présentent des indices non linéaires très élevés (supérieurs à un ordre de grandeur par rapport à la silice), permettant ainsi d'observer de manière plus importante divers phénomènes parmi lesquels l'effet Kerr optique entraînant le mélange à quatre ondes (présentant un caractère élastique) ou encore les diffusions Brillouin et Raman (au caractère inélastique).

L'effet Kerr optique se produit lorsque l'augmentation en intensité du champ électromagnétique induit une modification de l'indice optique n selon la relation suivante :

$$n = n_d + n_2 I \quad (I. 36)$$

Avec n_d l'indice de réfraction linéaire du matériau, n_2 l'indice non linéaire et I l'intensité exprimée en W/m^2 . Ainsi, plus l'indice non linéaire sera élevé, plus la modification de l'indice optique sera importante.

2.4.1. Conséquences de l'effet Kerr

En conséquence de l'effet Kerr, d'autres phénomènes optiques sont également observés. C'est le cas des phénomènes suivants :

- L'auto-modulation de phase est un déphasage non linéaire de l'onde se propageant au sein de la fibre qui ne sera pas constant sur la durée de l'impulsion dont le profil est considéré comme étant une gaussienne. Il y a donc un élargissement spectral auto-induit de l'onde, symétrique par rapport à sa fréquence centrale. Les fréquences les plus élevées seront situées à l'arrière de l'impulsion, contrairement aux basses fréquences qui vont être regroupées au front de l'impulsion, à l'inverse des effets observés dans le cas d'une dispersion anormale ($D > 0$). C'est pourquoi l'auto-modulation de phase pourra être complètement compensée par cette dispersion. Dans ce cas, l'impulsion présentera donc un profil invariant au cours du temps : on parlera alors de soliton temporel.

- L'intermodulation de phase (ou modulation de phase croisée) intervient lorsque plusieurs impulsions se propagent au sein de la fibre optique. La phase d'une impulsion va être modifiée sous l'action d'une autre impulsion de longueur d'onde différente. L'indice de réfraction du milieu vu par la première impulsion est donc modifié par son intensité ainsi que par celle de la seconde impulsion.

- Le mélange à quatre ondes apparaît quant à lui lorsque le signal est composé de plusieurs fréquences [43]. Deux ondes lumineuses, dont l'une est très intense (et joue le rôle de pompe, de fréquence ω_1), et l'autre plus faible (et sera le signal à amplifier, de fréquence ω_2) se propagent au sein de la fibre optique. L'effet Kerr va induire une modulation de l'indice pour une fréquence égale à $\omega_1 - \omega_2$. Et chaque onde va subir une modulation de phase. Par conservation d'énergie, il y aura alors création de nouvelles fréquences ω_3 et ω_4 :

$$\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2 \quad \text{et} \quad \omega_4 = 2\omega_2 - \omega_1 \quad (I. 37)$$

2.4.2. Diffusions Raman et Brillouin

Toutefois, lorsque l'impulsion lumineuse traverse un milieu, le signal diffusé n'est pas seulement composé de la fréquence initiale (diffusion Rayleigh), mais également d'un signal décalé en fréquence. Ce décalage est dû à un échange d'énergie entre les ondes lumineuses et le milieu de propagation. Il s'agit donc d'un phénomène inélastique. En plus de la diffusion Rayleigh, deux phénomènes non linéaires et inélastiques sont également relevés. Chacune de ces diffusions dispose de deux composantes symétriques par rapport à la fréquence d'excitation. Dans le premier cas, le photon diffusé est de plus faible énergie que le photon initial, donc de plus basse fréquence (et donc de plus haute longueur d'onde) : on parle alors de décalage Stokes. A contrario, si le décalage se fait vers les plus hautes fréquences : il s'agira d'un décalage anti-Stokes (plus rare car cela requiert un état d'excitation initial statistiquement moins répandu) (Figure I.13).

- La diffusion Raman résulte de l'interaction entre une onde lumineuse et la matière. Un photon incident (photon « pompe ») excite les molécules, les faisant passer d'un état initial vers un niveau virtuel supérieur. La désexcitation qui suit leur permet de redescendre à un état vibrationnel intermédiaire final. Le décalage énergétique (et donc en fréquence) du photon diffusé résulte donc du phonon créé ou annihilé, c'est-à-dire de la différence entre l'état initial et final.

- La diffusion Brillouin, qui résulte quant à elle de l'interaction entre un faisceau optique et une onde acoustique dans un matériau. L'onde acoustique vient déformer localement le milieu, induisant donc une modification de ses propriétés physiques (notamment l'indice de réfraction). L'onde lumineuse est donc diffusée avec un décalage en fréquence (et donc en longueur d'onde et en énergie) suivant le même principe que pour la diffusion Raman [44].

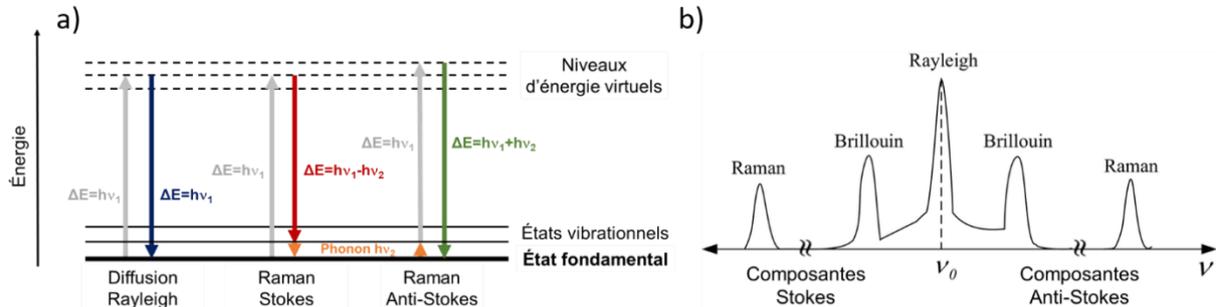


Figure 1.13 – (a) Niveaux d'énergie mis en jeu lors des diffusions Rayleigh et Raman (Stokes et anti-Stokes) et (b) illustrations des diffusions Rayleigh, Brillouin et Raman par rapport à la fréquence de pompe ν_0 [45].

2.4.3. Formation d'un supercontinuum (SC)

Les mécanismes physiques derrière la formation d'un supercontinuum dans les fibres dépendent beaucoup de la dispersion et de la longueur de la fibre, de la durée d'impulsion, de la puissance crête initiale et de la longueur d'onde de pompe [46,47].

- Lorsque des impulsions courtes (femtosecondes) sont utilisées, l'élargissement spectral peut être principalement causé par l'auto-modulation de phase. Dans le régime de dispersion anormale, la combinaison de la modulation d'auto-phase et de la dispersion peut conduire à une dynamique complexe de solitons, comme la fission de solitons d'ordre supérieur en plusieurs solitons fondamentaux (fission des solitons), le décalage spectral de ces solitons par diffusion Raman et la génération d'ondes dispersives à d'autres longueurs d'onde.
- Pour le pompage avec des impulsions longues (picosecondes ou nanosecondes), la diffusion Raman et le mélange à quatre ondes peuvent également jouer un rôle essentiel. La génération de supercontinuum est même possible avec des ondes continues, lors de l'utilisation de laser multiwatts dans des fibres longues.

De manière générale, afin d'optimiser les effets non linéaires de conversion de fréquence mis en jeu et permettre un élargissement plus important, la longueur d'onde de pompe doit être la plus proche possible du zéro de dispersion afin de limiter les effets dispersifs.

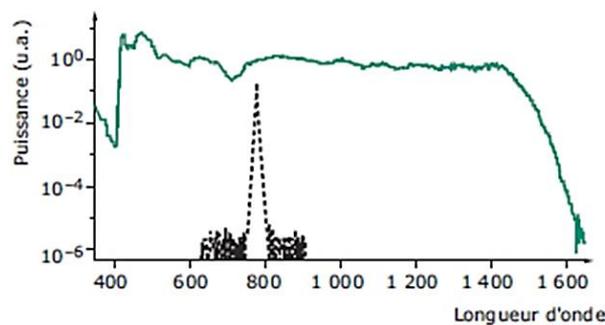


Figure 1.14 - Impulsion laser de pompe (--) et SC obtenu en sortie de 75 cm de fibre silice microstructurée (-) [48].

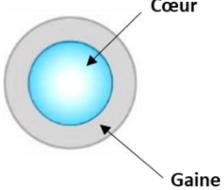
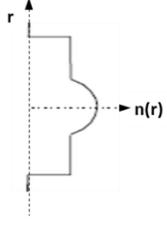
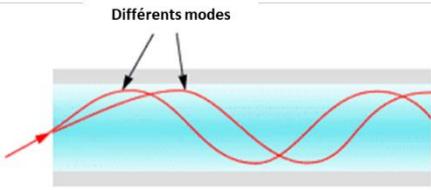
2.5. Autres profils de fibres optiques

À la lumière de l'évolution des performances en termes de pertes optiques et de gestion de la dispersion dans les télécommunications, des effets non linéaires exploités, ainsi qu'avec le développement de nouvelles techniques de mise en forme, d'autres profils de fibres optiques ont été conçus au fil du temps. Les fibres optiques les plus connues restent les fibres à gradient d'indice et les fibres microstructurées mais d'autres profils ont également vu le jour tels que les fibres à réseau de Bragg, etc.

2.5.1. Fibres à gradient d'indice et fibres microstructurées

Pour les télécommunications, suite aux problèmes de dispersion intermodale relevés pour les fibres multimodes, un autre profil de fibres optiques a été conçu avant de s'intéresser aux fibres monomodes afin de limiter au maximum ces effets indésirables tout en conservant une ouverture numérique importante (et donc un couplage équivalent) : il s'agit des fibres à gradient d'indice dans lesquelles l'indice de réfraction du cœur augmente progressivement depuis l'interface cœur-gaine en se rapprochant du centre (Tableau I.2). Un rayon, pour lequel le trajet optique sera plus long, traverse des milieux d'indices plus faibles, les faisant se propager plus rapidement. La dispersion intermodale est réduite et la trajectoire des rayons présente donc une allure sinusoïdale. Cependant les coûts de fabrication étant élevés, ce sont bien les fibres monomodes à saut d'indice qui seront retenues pour ces applications.

Tableau I.2 - Caractéristiques d'une fibre optique multimode à gradient d'indice.

Type de fibre	Section transverse	Profil d'indice	Propagation du signal
Multimode à gradient d'indice			

Si la première fibre à cœur suspendu (dont le cœur en verre est entouré d'air) est réalisée par Kaiser en 1973 [49], qui tente également de nouvelles géométries telles qu'une fibre silice à cœur suspendu avec quatre ponts de matière et une fibre multi-cœurs, les fibres optiques microstructurées (FOM) ou fibres à cristaux photoniques (PCF : Photonic-Crystal Fibers) [50–52] sont référencées pour la première fois dans la littérature suite aux travaux réalisés par Knight *et al.* à l'Université de Southampton en 1996 [53]. Les FOMs sont constituées d'un seul et unique matériau dans lequel des inclusions sont disposées suivant un arrangement précis ou par assemblage de capillaires creux en silice suivant une géométrie hexagonale. L'espacement entre les inclusions, leur diamètre et leur agencement permettent de régir les propriétés de guidage de la fibre. L'avantage de ce type de structure résidait initialement en l'absence de défauts au niveau de l'interface cœur-gaine, responsables de pertes optiques importantes. Cependant, une nouvelle technique de fabrication de préformes a vu le jour parallèlement au développement des FOMs et à leur déclin. Il s'agit d'une technique de dépôt de réactifs en phase vapeur : la MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition), permettant d'abaisser radicalement les pertes optiques en réduisant également fortement les défauts à l'interface cœur-gaine. De nos jours, les FOMs présentent de nouveau un intérêt en étant utilisées pour le développement de nouvelles fonctionnalités optiques grâce à leur forte non-linéarité. Ainsi,

une impulsion laser de forte puissance émise dans une FOM fabriquée en verre de chalcogénures, par exemple, pourra devenir une source optique à large spectre. Ces fibres peuvent être fabriquées suivant différents procédés [54]: par perçage d'une préforme [55], par assemblage (méthode dite du Stack-and-Draw) [53,56,57], par moulage, par extrusion [58] ou encore par impression 3D [59]. Les FOMs regroupent des types de profils bien spécifiques illustrés en Figure I.15, tels que des fibres à petit cœur, des fibres à maintien de polarisation, des fibres à cœur suspendu ou encore des fibres à compensation de dispersion chromatique.

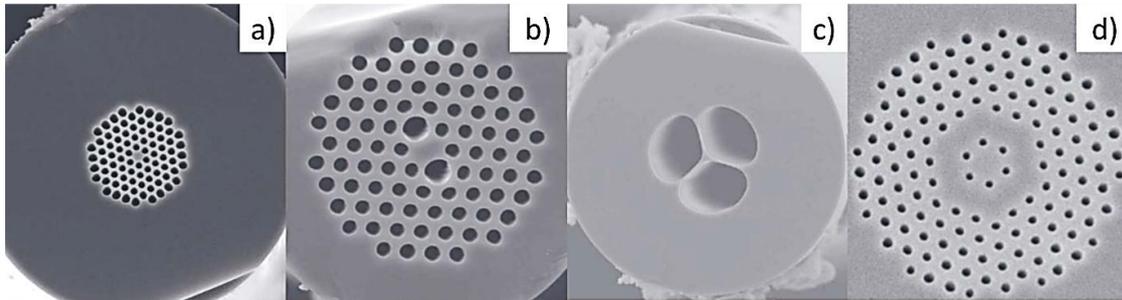


Figure I.15 - Différents profils de fibres microstructurées en microscopie électronique [50] : (a) fibre à petit cœur, (b) fibre à maintien de polarisation, (c) fibre à cœur suspendu, (d) fibre à compensation de dispersion chromatique.

Crédits : Photonics Bretagne (gamme de produits Perfos)

2.5.2. Fibres à géométrie spéciale et fonctionnalisation

Afin de suivre l'essor des lasers et des télécommunications, d'autres profils de fibres optiques non-conventionnels sont développés et recensés dans la littérature. Les fibres présentant un profil dit « en W » font partis de ces profils atypiques. Elles sont composées d'un cœur et de deux gaines : la gaine interne, directement au contact du cœur, présente un indice de réfraction à la fois plus faible que celui-ci et que celui de la gaine externe. En 1974, ce type de fibre optique a été pensé par Kawakami et Nishida [60] pour aller au-delà des limites rencontrées par les fibres monomodes dans les télécommunications : à cette époque, les valeurs d'atténuation étaient de l'ordre de 20 dB/km à 0,6328 μm , et ces fibres étaient soumises à une dispersion assez forte. Les fibres en profil W étaient alors vues comme présentant un plus fort confinement, et donc une dispersion limitée avec un guidage moindre des modes dans la gaine [61]. De nos jours, les fibres en profil W sont toujours employées pour la compensation de dispersion, mais également pour l'ajustement des valeurs de zéro de dispersion [62] et en tant que filtre passe-bas pour la sélection de modes [63]. D'autres profils de fibres spéciaux ont également été développés pour des applications de type laser : c'est notamment le cas des fibres à double gaine pour optimiser le pompage des lasers fibrés. En effet, avec ce profil de fibre (contrairement aux fibres à profil W, l'indice de la gaine externe est inférieur à celui de la gaine interne), le pompage peut être effectué dans la première gaine en plus du cœur, permettant ainsi de travailler avec des puissances de pompe plus importantes [64,65]. Il existe également des fibres monomodes dites LMA (Large Mode Area) [66,67], utilisées pour le transport et l'amplification de signaux lumineux intenses. Contrairement aux caractéristiques des fibres multimodes et monomodes présentées en 2.2.1, ces fibres présentent un important diamètre de cœur mais sont toutefois monomodes. L'importante surface du mode limite les intensités qui y circulent, les effets non linéaires qui en découlent seront donc plus faibles.

Cependant, si les fibres optiques sont généralement de section circulaire, elles peuvent présenter une géométrie moins « conventionnelle ». C'est le cas des fibres dites « rubans », de section rectangulaire, dont la dimension selon une direction de l'espace est bien plus grande que dans l'autre. Ce type de fibre, en plus d'une haute biréfringence (i.e. aptitude d'un matériau à diviser en deux rayons réfractés un rayon incident unique), présente une meilleure gestion des effets thermiques au sein de sa structure. En effet, la large dimension du cœur permet une meilleure dissipation de la chaleur et

permet d'injecter davantage de puissance dans le guide, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives en termes d'amplification laser pour la conversion de mode [68,69].

De plus, les fibres optiques (qu'elles soient à saut d'indice, microstructurées, etc.) peuvent également être modifiées par la suite pour être « fonctionnalisées », c'est-à-dire adaptées aux besoins des applications pour lesquelles elles sont destinées [70,71]. Les fibres à réseau de Bragg (FBG : Fiber Bragg Grating), dont les premières ont été pensées par K. O. Hill et son équipe en 1978 [72], font partie de ces fibres. Il s'agit de créer, sur un segment de fibre de quelques millimètres, un réseau induisant une modification périodique de l'indice de réfraction du cœur, comme illustré en Figure 1.16. Ces réseaux, photo-inscrits sur le cœur de la fibre par rayonnement ultraviolet (UV) direct ou à l'aide d'un masque préalablement inscrit sur une lame de silice, permettent ainsi de transmettre certaines longueurs d'onde et d'en réfléchir d'autres bien spécifiques. Grâce à ces propriétés, les FBGs sont donc de bons candidats pour être employées en tant que capteur optique pour mesurer des déformations, des températures, etc. [73]

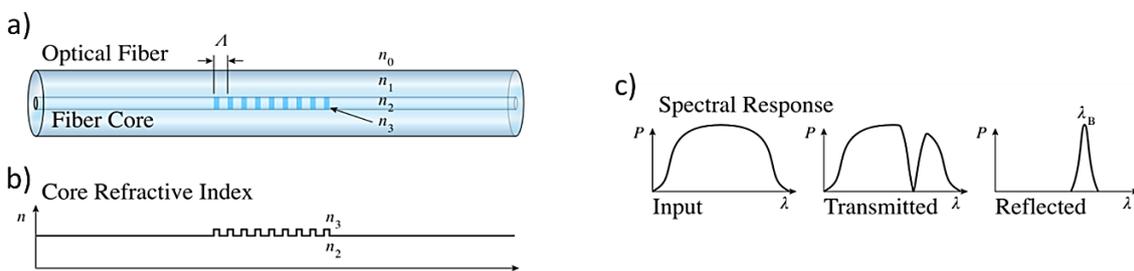


Figure 1.16 - Fibre à réseau de Bragg : (a) profil de la FBG, (b) variation de l'indice de coeur le long de l'axe de propagation et (c) réponse spectrale.

2.6. Utilisation des fibres optiques pour le domaine biomédical

Dès 1888, les fibres optiques ont été vues comme un outil exploitable dans le domaine médical lorsque deux médecins autrichiens (Roth et Reuss) reprennent l'idée de J. Babinet pour éclairer certaines cavités du corps humains [74]. En 1954, Hopkins et Napany émettent l'idée d'utiliser un assemblage de fibres optiques (appelé fibroscope) pour visualiser l'intérieur d'un corps [75] en utilisant un balayage statique. Et c'est ainsi qu'en 1957, Hirschowitz dévoile et teste sur un patient le tout premier endoscope (de la famille des fibroscopes) inspiré des travaux réalisés par H. C Saint René sur la pixellisation et A. C. Van Heel sur la fabrication d'une fibre disposant d'une gaine optique d'indice plus faible.

Les innovations concernant l'utilisation de fibres optiques pour le secteur du biomédical ont depuis continué et sont toujours d'actualité. Les fibres disposent de nombreuses propriétés les rendant éligibles à des applications diverses et variées dans le domaine des capteurs. Depuis les années 1980, elles sont largement référencées dans la littérature [76]. Ces innovations interviennent dans le cadre de mesures de paramètres biologiques et biophysiques d'une personne tels que les pulsations cardiaques, la tension artérielle, la température corporelle, etc. notamment au sein de textiles dits « intelligents » [77,78] ou de technologies utilisant les fibres à réseaux de Bragg [79,80] potentiellement combinées à un cœur suspendu par un anneau [81] et en analysant la modification de l'indice de réfraction. Les fibres à réseau de Bragg sont notamment utilisées dans le système digestif supérieur, lors de gastroscopies ou colonoscopies, pour mesurer les contractions des muscles œsophagiens [82] ; lors d'opérations en chirurgie oculaire pour contrôler la force exercée lors de la manipulation de tissus intraoculaires [83] ; ou encore dans le cadre de la mesure de la réserve de débit fractionnaire (rapport entre le débit sanguin mesuré avec une sténose et le débit calculé sans sténose) afin de déterminer la présence ou non d'un rétrécissement artériel. Les fibres optiques peuvent également être employées pour la détection et l'identification de protéines (comme la thrombine, via une fonctionnalisation chimique des fibres de Bragg [84]), ou pour participer à l'ablation de tumeurs

cancéreuses en monitorant des paramètres tels que la température. L'un des avantages de l'utilisation de fibres optiques réside dans les dimensions de l'objet. En effet, leur très faible diamètre permet de les insérer via un cathéter ou une seringue. Les matériaux utilisés (tels que le verre de silice par exemple) sont biocompatibles et chimiquement inertes.

Ainsi, les fibres optiques sont employées dans l'ingénierie médicale selon deux axes distincts : soit en tant qu'élément d'un dispositif médical ou de diagnostics soit en tant qu'élément connecté à un outil ou un dispositif extérieur (microscope ou encore ordinateur ou smartphone).

3. ÉTAT DE L'ART DES FIBRES HYBRIDES, GENERALITES ET INTERET DU COUPLAGE DES PROPRIETES

Les fibres de verre sont amenées à être combinées avec d'autres matériaux en vue de coupler et exploiter différentes propriétés, et permettre ainsi aux fibres optiques de multiplier les fonctionnalités inatteignables avec un seul matériau, et donc de nouvelles applications. Il s'agit ainsi d'obtenir des structures flexibles et compactes présentant éventuellement une géométrie complexe avec l'insertion de matériaux à l'intérieur de la fibre (ou en périphérie).

En 1984, Li *et al.* [85] conçoivent les premières fibres optiques présentant une combinaison de matériaux dans le cadre de la fabrication de polariseurs fibrés. Il s'agit d'une fibre de silice creuse dans laquelle est incorporée un métal dont la température de fusion est faible (29,8°C pour le Gallium ou 117°C pour l'alliage Indium/Étain).

Depuis les années 2000, la fabrication et l'usage de fibres hybrides se sont plus largement développés avec des structures toujours plus complexes et avec toujours plus de matériaux reliant ainsi divers champs d'exploitation, notamment la médecine. Les fibres à cristaux photoniques, présentant des inclusions d'air, ont servi d'inspiration dans des domaines tels que le médical, avec le développement de fibres creuses alliant verre et polymères permettant le transport de puissance dans le moyen infrarouge. Ce type de fibre, montrant à la fois de bonnes propriétés de transmission optique ainsi qu'une solidité mécanique améliorée, est notamment utilisé pour le guidage de faisceaux issus de lasers CO₂ [86]. La société OmniGuide, spécialisée dans la fabrication d'outils chirurgicaux, a d'ailleurs été fondée à la suite de ces travaux considérés comme étant faiblement invasifs. D'autres domaines, tels que l'ingénierie électrique, l'optoélectronique, la photonique, les sciences des matériaux, la chimie, la médecine, l'énergétique, etc. [87–90], se tournent également vers les fibres hybrides. De plus, au-delà des applications optiques initiales pour lesquels les fibres optiques ont été conçues, certains dispositifs ont été pensés de façon à coupler des propriétés non-optiques. C'est le cas notamment des fibres verre-polymère à électrodes métalliques pour lesquelles la conductivité thermique est observée et exploitée [91], des capteurs d'humidité capacitifs fibrés [92] et des fibres piézoélectriques utilisées en tant que capteurs acoustiques (fibrés) [93,94].

De plus, sans pour autant être appelées « fibres hybrides » ou « fibres multimatériaux », les fibres de verre pour lesquels un revêtement (« coating ») a été appliqué en cours de fibrage sont un exemple de la combinaison de plusieurs matériaux pour former un produit : lors de l'étirage, la fibre passe dans une filière dans laquelle est préalablement disposée une résine qui est donc entraînée. Il s'agit d'une résine (souvent de type acrylique) qui, sous UV, polymérise, devenant ainsi une gaine solide mais souple permettant une manipulation aisée de la fibre optique sans la casser (ce procédé sera brièvement mentionné dans le Chapitre 3, présentant la tour de fibrage employée, et développé plus en détails dans le Chapitre 5).

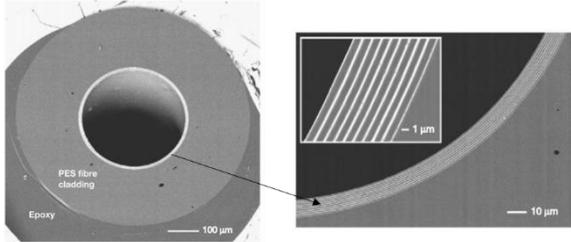
L'obtention d'une préforme hybride peut requérir la combinaison de plusieurs méthodes de fabrication selon le degré de complexité de la structure envisagée, mais il est néanmoins important d'associer des matériaux proposant une compatibilité rhéologique les rendant aptes à être fibrés ensemble. Les principales méthodes employées pour la fabrication sont :

- le Rod-in-Tube (RiT) : insertion d'un barreau dans un tube (cette méthode sera développée plus en détails pour les verres en Chapitre 3) [91];
- l'utilisation de films minces : combinaisons de plusieurs couches minces qui peuvent être assemblées ou enroulées de façon à former une structure plus complexe [86,91];
- le Stack-and-Draw (mentionné en 2.5.1) : un assemblage de différentes pièces d'un seul ou de différents matériaux est construit, éventuellement thermiquement consolidé, puis fibré. Cette méthode permet une grande liberté dans la géométrie finale souhaitée [91];
- l'extrusion : un ou plusieurs matériaux présentant une viscosité suffisamment faible (sous température) subissent une pression uniaxiale de façon à les faire passer au travers d'une filière à la section prédéfinie [88,95];
- l'impression 3D : technique de fabrication additive, une pièce est créée en volume par la superposition de plusieurs couches de matière [96].

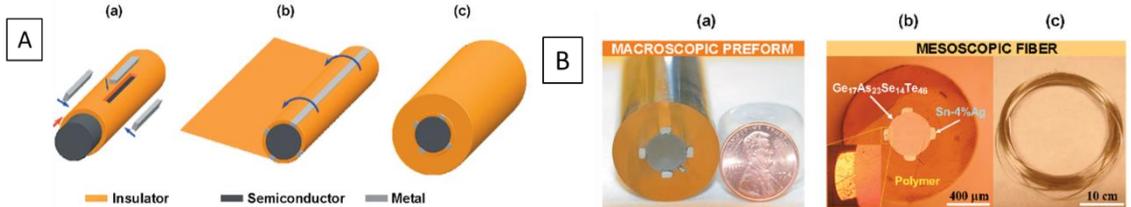
Une courte liste non-exhaustive de différents travaux menés sur la fabrication de fibres multimatériaux pour des applications très diversifiées est dressée en Tableau I.3.

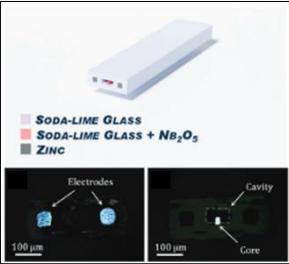
CHAPITRE 1 - Généralités et état de l'art sur les verres et les fibres optiques

Tableau I.3 - Différents types de fibres hybrides recensés dans la littérature.

Dispositif	Matériaux	Propriétés couplées	Application(s) visée(s)	Référence	Année
Fibres contenant du verre					
Fibres optiques creuses à large band gap à longueur d'onde évolutive pour laser CO ₂	Verre de chalcogénures As ₂ S ₃ Polyéthersulfone (PES)	- Optique - Mécanique	Esthétique/Dermatologie	Temelkuran <i>et al.</i> [86]	2002
	<p>Méthode de fabrication : Une couche d'As₂S₃ de 5 à 10 µm d'épaisseur est déposée (par évaporation thermique) sur un film PES de 20 à 25 µm d'épaisseur. L'ensemble est enroulé sur plusieurs couches avant d'être inséré dans une gaine extérieure (i.e. un tube) de PES. La préforme est ensuite thermiquement consolidée, puis fibrée.</p>		 <p>The figure shows two micrographs. The left one is a cross-section of a fiber with a central core and an outer cladding, labeled 'PES fibre cladding' and 'Epoxy', with a 100 µm scale bar. The right one is a high-magnification view of the cladding structure, showing a series of parallel lines, with a 1 µm scale bar.</p>		
Fibre à combinaison de matériaux métalliques / isolants / semi-conducteurs	<p><u>Semi-conducteurs :</u> verres borosilicaté, As₄₀Se₅₀Te₁₀-Sn₅ et As₂Se₃</p> <p><u>Métal :</u> étain (Sn)</p> <p><u>Isolants (polymères) :</u> Polyétherimide (PEI), Polyéthersulfone (PES)</p>	- Optique - Électrique - Mécanique	<p>1- Photodétecteur fibré accordable à faible bande</p> <p>2- Fibre pour le transport électron-photon</p>	Bayindir <i>et al.</i> [97]	2004
	<p>Méthodes de fabrication : Stack-and-Draw, Enroulement films, Rod-in-Tube</p> <p>1- Barreau As₄₀Se₅₀Te₁₀-Sn₅ assemblé avec 4 tiges en étain et enroulé de 8 couches de As₂Se₃/PEI montées en miroir. Une cavité continue est présente à la moitié des couches d'As₂Se₃/PEI. L'ensemble est entouré d'une couche de PES puis consolidé dans un four horizontal rotatif (axe de rotation confondu avec celui de la préforme). Co-fibrage de l'ensemble.</p> <p>2- Barreau en verre pyrex (borosilicate) enveloppé dans une gaine constituée de 8 couches de As₂Se₃/PEI montées en miroir et de soixante brins d'étain. L'ensemble est entouré par une gaine PES. Consolidation thermique verticale sous contrainte mécanique puis immersion dans un bain d'acide fluorhydrique pour creuser davantage le tube. Co-fibrage de l'ensemble.</p>				
Capteur thermique fibré	<p><u>Semi-conducteurs :</u> verre de chalcogénures Ge₁₇As₂₃Se₁₄Te₄₆ (GAST)</p> <p><u>Métal :</u> alliage étain-argent Sn₉₆-Ag₄</p> <p><u>Isolant :</u> polysulfone</p>	- Électrique - Thermique - Mécanique	Cartographie thermique corporelle à partir d'un réseau fibré	Bayindir <i>et al.</i> [91]	2006
	<p>Méthodes de fabrication : Rod-in-Tube/Stack-and-Draw, Laminage</p>				

CHAPITRE 1 - Généralités et état de l'art sur les verres et les fibres optiques

	<p>Un barreau en verre est inséré dans un tube polymère dans lequel quatre fentes sont créées au centre pour être au contact du verre. Quatre électrodes sont insérées dans les fentes. L'ensemble est ensuite enroulé dans plusieurs couches d'un film polymère. La préforme est ensuite thermiquement consolidée sous vide avant d'être fibrée.</p> 				
<p>Fibres cristallines thermoélectriques</p>	<p><u>Semi-conducteurs</u> : type p ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$), type n ($\text{Bi}_2\text{Se}_3$) Verre borosilicaté</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Thermique - Électrique 	<p>Cartographie thermique et régulation thermique corporelle</p>	<p>Zhang <i>et al.</i> [98]</p>	<p>2017</p>
<p>Fibre à détection d'émission optique par la génération d'un plasma</p>	<p><u>Méthode de fabrication</u> : Rod-in-Tube Un barreau de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et un barreau de Bi_2Se_3 sont chacun insérés dans un tube de verre borosilicaté pour être fibrés. Les fibres sont ensuite tissées pour pouvoir être portées.</p>		<p>Polyéthersulfone (PES), Silice, étain</p> <ul style="list-style-type: none"> - Optique - Électrique - Mécanique <p>Détection de gaz</p>	<p>Strutynski <i>et al.</i> [99]</p>	<p>2020</p>
<p>Fibres de section non-circulaire</p>	<p>Verres silico-sodocalciques ($\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$), zinc, aluminium, cuivre</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Optique - Électrique - Chimique 	<p>Dosimétrie, détection de gaz...</p>	<p>Strutynski <i>et al.</i> [100]</p>	<p>2021</p>

		<p>Méthode de fabrication (plusieurs dispositifs exposés) : Stack-and-Draw</p> <p>Des plaques et des baguettes sont assemblés ensemble pour former des préformes de géométries souhaitées : cœur exposé à l'air, canaux d'air, électrodes de différentes formes confinées dans le verre, etc. Une consolidation thermique (sous charge) afin d'améliorer l'adhésion entre les différentes pièces, puis l'ensemble est fibré.</p>			
Fibres NE contenant PAS de verre					
<p>Fibres à contrainte mécanique programmable</p>	<p>Polyéthylène à haute densité (HDPE), Élastomère copolymère d'oléfine cyclique (COCe), Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)</p>	<p>Mécanique</p>	<p>Muscle artificiel à force programmable</p>	<p>Kanik <i>et al.</i> [101]</p>	<p>2019</p>
	<p>Méthode de fabrication (fibre de section rectangulaire) : Stack-and-Draw</p> <p>Une préforme parallélépipédique en PMMA, au milieu de laquelle est insérée une plaque de COCe au contact d'une autre de HDPE, est thermiquement consolidée puis fibrée pour former des capillaires. Douze capillaires sont assemblés selon un schéma 4x3 dans une seconde gaine en PMMA pour être co-fibrés.</p>				
<p>Fibre pour la photo-détection</p>	<p>Sélénium, Cuivre, platine, Tungstène, Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)</p>	<p>Photorésistivité</p>	<p>Textiles « intelligents »</p>	<p>Dai <i>et al.</i> [102]</p>	<p>2021</p>
	<p>Méthode de fabrication : Rod-in-Tube</p> <p>Un barreau synthétisé à partir de Sélénium est introduit dans une préforme de PMMA percée aux dimensions requises puis l'ensemble est co-fibré. Deux tiges (en cuivre, tungstène ou platine) peuvent être introduites dans le PMMA de part et d'autre du Sélénium, et à son contact, avant le fibrage. Un traitement thermique appliqué à la fibre permet de rompre la continuité du Sélénium pour former des microsphères tout le long de la fibre (instabilité de Plateau-Rayleigh).</p>				

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rajaramakrishna, R., and Kaewkhao, J. "Glass Material and Their Advanced Applications." *KnE Social Sciences*, 2019. <https://doi.org/10.18502/kss.v3i18.4769>.
- [2] Gutzow, I. S., and Schmelzer, J. W. P. *The Vitreous State*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [3] Mari, E. A. *Los Vidrios : Propiedades, Tecnologías de Fabricación y Aplicaciones*. Buenos Aires, Argentina, 1982.
- [4] Zarzycki, J. *Les Verres et l'état Vitreux*. Masson, 1982.
- [5] Zachariasen, W. H. "The Atomic Arrangement in Glass." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 54, 1932, pp. 3841–3851.
- [6] Barton, J., and Guillemet, C. *Le verre, science et technologie*. EDP sciences, Les Ulis, 2005.
- [7] Warren, B. E., and Bisco, J. "Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Soda-Silica Glass." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 21, No. 7, 1938, pp. 259–265. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1938.tb15774.x>.
- [8] Greaves, G. N. "EXAFS, Glass Structure and Diffusion." *Philosophical Magazine B*, Vol. 60, No. 6, 1989, pp. 793–800. <https://doi.org/10.1080/13642818908209743>.
- [9] Micoulaut, M. Zachariasen random network theory - Glass families (Atomic Modeling of Glass - Lecture 2: Structure and Experimental Characterization), Disponible sur : https://www.lehigh.edu/imi/teched/AtModel/Lecture_2_Micoulaut_Atomatics_Glass_Course.pdf. Consulté en ligne. Mar 16, 2022.
- [10] Léonard, S. *Hétérogénéité Dynamique et Échelles de Longueur Dans Les Systèmes Vitreux Hors-Équilibre*. Université de Montpellier, 2007.
- [11] Street, R. A. *Technology and Applications of Amorphous Silicon*. Springer, 2000.
- [12] Saito, K., and Ikushima, A. J. "Absorption Edge in Silica Glass." *Physical Review B*, Vol. 62, No. 13, 2000, p. 4.
- [13] Calvignac, B. *Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu CO₂ supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées*. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 2009.
- [14] O'Donnell, M. D., Miller, C. A., Furniss, D., Tikhomirov, V. K., and Seddon, A. B. "Fluorotellurite Glasses with Improved Mid-Infrared Transmission." *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 331, Nos. 1–3, 2003, pp. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.081>.
- [15] Joshi, P., Richards, B., and Jha, A. "Reduction of OH⁻ Ions in Tellurite Glasses Using Chlorine and Oxygen Gases." *Journal of Materials Research*, Vol. 28, No. 23, 2013, pp. 3226–3233. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.341>.
- [16] Humbach, O., Fabian, H., Grzesik, U., Haken, U., and Heitmann, W. "Analysis of OH Absorption Bands in Synthetic Silica." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 203, 1996, pp. 19–26. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00329-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00329-8).
- [17] Piazza, R., and Degiorgio, V. Scattering, Rayleigh. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier, 2005, pp. 234–242.
- [18] Sanghera, J. S., Busse, L. E., and Aggarwal, I. D. "Effect of Scattering Centers on the Optical Loss of As₂S₃ Glass Fibers in the Infrared." *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, No. 10, 1994, pp. 4885–4891. <https://doi.org/10.1063/1.355774>.
- [19] Duffy, J. A. "The Electronic Polarisability of Oxygen in Glass and the Effect of Composition." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 297, Nos. 2–3, 2002, pp. 275–284. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00940-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00940-1).
- [20] Scholze, H. *Glass: Nature, Structure, and Properties*. Springer-Verlag, 2012.
- [21] Bass, M., and Optical Society of America, Eds. *Handbook of Optics*. McGraw-Hill, New York, 1995.
- [22] Aio, L. G., Efimov, A. M., and Kokorina, V. F. "Refractive Index of Chalcogenide Glasses over a Wide Range of Compositions." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 27, No. 3, 1978, pp. 299–307. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(78\)90015-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(78)90015-7).

- [23] Malitson, I. H. "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica." *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 55, No. 10, 1965, pp. 1205–1209. <https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205>.
- [24] Agrawal, G. P. *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, London, United Kingdom; San Diego, CA, United States, 2019.
- [25] Colladon, D. "La Fontaine Colladon." *La Nature*, Vol. 12, 1884, pp. 325–326.
- [26] Colladon, D. "On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream." *Compte-Rendu*, Vol. 15, 1842, p. 800.
- [27] Babinet, J. "Note on the transmission of light by sinuous canals." *Compte-Rendu*, Vol. 15, 1842, p. 802.
- [28] Johnston, W. K. "The Birth of Fiber Optics from 'Light Guiding.'" *Journal of Endourology*, Vol. 18, No. 5, 2004, pp. 425–426. <https://doi.org/10.1089/0892779041271445>.
- [29] Blanc, W. "Le développement des fibres optiques de silice." *Matériaux & Techniques, EDP Sciences*, Vol. 101, No. 7, 2013, p. 23.
- [30] Baird, J. L. An Improved Method and Means of Producing Optical Images, British Patent 285,738, 1928.
- [31] Hansell, C. W. Picture Transmission, US Patent 1,751,584, 1930.
- [32] Van Heel, A. C. "A New Method of Transporting Optical Images without Aberrations." *Nature*, Vol. 173, No. 4392, 1954, p. 39.
- [33] Maiman, T. H. "Stimulated Optical Radiation in Ruby." *Nature*, Vol. 187, 1960, pp. 493–494.
- [34] Hecht, J. "Short History of Laser Development." *Optical Engineering*, Vol. 49, No. 9, 2010, p. 091002. <https://doi.org/10.1117/1.3483597>.
- [35] Kao, K. C., and Hockham, G. A. "Dielectric-Fibre Surface Waveguides for Optical Frequencies." Vol. 133, No. 3, 1986, p. 8.
- [36] Kapron, F. P., Keck, D. B., and Maurer, R. D. "Radiation Losses in Glass Optical Waveguides." *Applied Physics Letters*, Vol. 17, No. 10, 1970, pp. 423–425. <https://doi.org/10.1063/1.1653255>.
- [37] Tamura, Y., Sakuma, H., Morita, K., Suzuki, M., Yamamoto, Y., Shimada, K., Honma, Y., Sohma, K., Fujii, T., and Hasegawa, T. "The First 0.14-dB/km Loss Optical Fiber and Its Impact on Submarine Transmission." *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 36, No. 1, 2018, pp. 44–49. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2796647>.
- [38] Zanoon, N. "The Phenomenon of Total Internal Reflection and Acceleration of Light in Fiber Optics." *International Journal of Computer Applications*, Vol. 107, No. 2, 2014, pp. 19–24. <https://doi.org/10.5120/18723-9951>.
- [39] Olivier, A., *Transmission sur fibre optique*. http://igm.univ-mlv.fr/~dr/XPOSE2009/Transmission_sur_fibre_optique/pertes.html. Accessed Apr. 14, 2022.
- [40] Miya, T., Terunuma, Y., Hosaka, T., and Miyashita, T. "Ultimate Low-Loss Single-Mode Fibre at 1.55 μm ." *Electronics Letters*, Vol. 15, No. 4, p. 106. <https://doi.org/10.1049/EL:19790077>.
- [41] El Amraoui, M. *Fibres Optiques Microstructurées Chalcogénures Fortement Non Linéaires à Base AS2S3 : Vers de Nouvelles Sources Supercontinuum Infrarouges*. Université de Bourgogne, Dijon, 2010.
- [42] Feng, X., Mairaj, A. K., Hewak, D. W., and Monro, T. M. "Nonsilica Glasses for Holey Fibers." *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 23, No. 6, 2005, pp. 2046–2054. <https://doi.org/10.1109/JLT.2005.849945>.
- [43] Mussot, A., and Kudlinski, A. "Amplification paramétrique dans les fibres optiques - Fondements et applications." *Optique Photonique*, 2013. <https://doi.org/10.51257/a-v1-re167>.
- [44] Eggleton, B. J., Poulton, C. G., Rakich, P. T., Steel, Michael J., and Bahl, G. "Brillouin Integrated Photonics." *Nature Photonics*, Vol. 13, No. 10, 2019, pp. 664–677. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0498-z>.
- [45] Yucel, M., Goktas, H. H., Ozturk, N. F., and Gunduz, A. E. "Experimental Analysis of the Temperature Dependence of the Brillouin Gain Spectrum in Short-Length Single-Mode Fiber." *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, No. 25, 2017, p. 12.

- [46] Dudley, J. M., Genty, G., and Coen, S. "Supercontinuum Generation in Photonic Crystal Fiber." *Reviews of Modern Physics*, Vol. 78, No. 4, 2006, pp. 1135–1184. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.1135>.
- [47] Hu, J., Menyuk, C. R., Shaw, L. B., Sanghera, J. S., and Aggarwal, I. D. "Maximizing the Bandwidth of Supercontinuum Generation in As₂Se₃ Chalcogenide Fibers." *Optics Express*, Vol. 18, No. 7, 2010, p. 6722. <https://doi.org/10.1364/OE.18.006722>.
- [48] Kudlinski, A., and Mussot, A. "Sources supercontinuum à fibre optique - La révolution du laser blanc." *Optique Photonique*, 2011. <https://doi.org/10.51257/a-v1-in122>.
- [49] Kaiser, P., and Astle, H. W. "Low-Loss Single-Material Fibers Made From Pure Fused Silica." *Bell System Technical Journal*, Vol. 53, No. 6, 1974, pp. 1021–1039. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1974.tb02780.x>.
- [50] Provino, L., Monteville, A., Landais, D., Le Goffic, O., Haboucha, A., Taunay, T., and Mechin, D. "Les fibres microstructurées : 20 ans d'existence et un vaste éventail d'applications." *Photoniques*, No. 99, 2019, pp. 40–44. <https://doi.org/10.1051/photon/20199940>.
- [51] Russell, P. "Photonic Crystal Fibers." *Science*, Vol. 299, No. 5605, 2003, pp. 358–362. <https://doi.org/10.1126/science.1079280>.
- [52] Kerbage, C., and Eggleton, B. J. "Microstructured Optical Fibers." *Optics and Photonics News*, Vol. 13, No. 9, 2002, pp. 38–42.
- [53] Knight, J. C., Birks, T. A., Russell, P. St. J., and Atkin, D. M. "All-Silica Single-Mode Optical Fiber with Photonic Crystal Cladding." *Optics Letters*, Vol. 21, No. 19, 1996, p. 1547. <https://doi.org/10.1364/OL.21.001547>.
- [54] Liao, M., Yan, X., Qin, G., Chaudhari, C., Suzuki, T., and Ohishi, Y. "A Highly Non-Linear Tellurite Microstructure Fiber with Multi-Ring Holes for Supercontinuum Generation." *Optics Express*, Vol. 17, No. 18, 2009, p. 15481. <https://doi.org/10.1364/OE.17.015481>.
- [55] Strutynski, C., Mouawad, O., Picot-Clément, J., Froidevaux, P., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J.-C., Kibler, B., and Smektala, F. "Optical Aging Observation in Suspended Core Tellurite Microstructured Fibers under Atmospheric Conditions." *Optical Fiber Technology*, Vol. 38, 2017, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2017.09.005>.
- [56] Sakr, H., Chen, Y., Jasion, G. T., Bradley, T. D., Hayes, J. R., Mulvad, H. C. H., Davidson, I. A., Numkam Fokoua, E., and Poletti, F. "Hollow Core Optical Fibres with Comparable Attenuation to Silica Fibres between 600 and 1100 nm." *Nature Communications*, Vol. 11, No. 1, 2020, p. 6030. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19910-7>.
- [57] Stepien, R., Buczynski, R., Pysz, D., Kujawa, I., Filipkowski, A., Mirkowska, M., and Diduszko, R. "Development of Thermally Stable Tellurite Glasses Designed for Fabrication of Microstructured Optical Fibers." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, No. 3, 2011, pp. 873–883. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.046>.
- [58] Kumar, V. V. R., George, A., Reeves, W., Knight, J., Russell, P., Omenetto, F., and Taylor, A. "Extruded Soft Glass Photonic Crystal Fiber for Ultrabroad Supercontinuum Generation." *Optics Express*, Vol. 10, No. 25, 2002, p. 1520. <https://doi.org/10.1364/OE.10.001520>.
- [59] Carcreff, J., Chevire, F., Galdo, E., Lebullenger, R., Gautier, A., Adam, J. L., Coq, D. L., Brilland, L., Chahal, R., Renversez, G., and Troles, J. "Mid-Infrared Hollow Core Fiber Drawn from a 3D Printed Chalcogenide Glass Preform." *Optical Materials Express*, Vol. 11, No. 1, 2021, p. 198. <https://doi.org/10.1364/OME.415090>.
- [60] Kawakami, S., and Nishida, S. "Characteristics of a Doubly Clad Optical Fiber with a Low-Index Inner Cladding." *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 10, No. 12, 1974, pp. 879–887. <https://doi.org/10.1109/JQE.1975.1068578>.
- [61] Kawakami, S., and Nishida, S. "Perturbation Theory of a Doubly Clad Optical Fiber with a Low-Index Inner Cladding." *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 11, No. 4, 1975, pp. 130–138. <https://doi.org/10.1109/JQE.1975.1068578>.
- [62] Kedenburg, S., Steinle, T., Mörz, F., Steinmann, A., Nguyen, D., Rhonehouse, D., Zong, J., Chavez-Pirson, A., and Giessen, H. "Solitonic Supercontinuum of Femtosecond Mid-IR Pulses in W-Type

- Index Tellurite Fibers with Two Zero Dispersion Wavelengths." *APL Photonics*, Vol. 1, No. 8, 2016, p. 086101. <https://doi.org/10.1063/1.4958333>.
- [63] Soh, D., Yoo, S., Nilsson, J., Sahu, J., Oh, K., Baek, S., Jeong, Y., Codemard, C., Dupriez, P., Kim, J., and Philippov, V. "Neodymium-Doped Cladding-Pumped Aluminosilicate Fiber Laser Tunable in the 0.9- μm Wavelength Range." *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 40, No. 9, 2004, p. 9.
- [64] Zenteno, L. "High-Power Double-Clad Fiber Lasers." *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 11, No. 9, 1993, pp. 1435–1446. <https://doi.org/10.1109/50.241933>.
- [65] Yelin, D., Bouma, B. E., Yun, S. H., and Tearney, G. J. "Double-Clad Fiber for Endoscopy." *Optics Letters*, Vol. 29, No. 20, 2004, p. 2408. <https://doi.org/10.1364/OL.29.002408>.
- [66] Peng, K., Zhan, H., Ni, L., Wang, X., Wang, Y., Gao, C., Li, Y., Wang, J., Jing, F., and Lin, A. "Single-Mode Large-Mode-Area Laser Fiber with Ultralow Numerical Aperture and High Beam Quality." *Applied Optics*, Vol. 55, No. 35, 2016, p. 10133. <https://doi.org/10.1364/AO.55.010133>.
- [67] Roy, P., Schuster, K., and Grimm, S. Fibre Optique Monomode Composite à Très Grand Cœur Dopé Terre Rare et à Gaine Micro et Nano Structurée Entièrement Solide Pour l'amplification de Puissance et La Réduction Des Effets Non Linéaires, N°1153550, 2011.
- [68] Li, W., Chen, D., Zhou, Q., and Hu, L. "Watt-Level Output Rectangular-Core Neodymium-Doped Silicate Glass Fiber Laser." *Chinese Optics Letters*, Vol. 14, No. 1, 2016, pp. 011402–011404. <https://doi.org/10.3788/COL201614.011402>.
- [69] Bullington, A. L., Pax, P. H., Sridharan, A. K., Heebner, J. E., Messerly, M. J., and Dawson, J. W. "Mode Conversion in Rectangular-Core Optical Fibers." *Applied Optics*, Vol. 51, No. 1, 2012, p. 84. <https://doi.org/10.1364/AO.51.000084>.
- [70] Kashyap, R. Chapter 3 - Fabrication of Bragg Gratings. In *Fiber Bragg Gratings - 2nd Edition*, Elsevier, Burlington (USA), 2009, p. 66.
- [71] Jewart, C. M., Wang, Q., Canning, J., Grobncic, D., Mihailov, S. J., and Chen, K. P. "Ultrafast Femtosecond-Laser-Induced Fiber Bragg Gratings in Air-Hole Microstructured Fibers for High-Temperature Pressure Sensing." *Optics Letters*, Vol. 35, No. 9, 2010, p. 1443. <https://doi.org/10.1364/OL.35.001443>.
- [72] Hill, K. O., Fujii, Y., Johnson, D. C., and Kawasaki, B. S. "Photosensitivity in Optical Fiber Waveguides: Application to Reflection Filter Fabrication." *Applied Physics Letters*, Vol. 32, No. 10, 1978, pp. 647–649. <https://doi.org/10.1063/1.89881>.
- [73] Tosi, D., Macchi, E. G., Braschi, G., Gallati, M., Cigada, A., Poeggel, S., Leen, G., and Lewis, E. "Monitoring of Radiofrequency Thermal Ablation in Liver Tissue through Fibre Bragg Grating Sensors Array." *Electronics Letters*, Vol. 50, No. 14, 2014, pp. 981–983. <https://doi.org/10.1049/el.2014.0620>.
- [74] Ballato, J., and Dragic, P. "Glass: The Carrier of Light - A Brief History of Optical Fiber." *International Journal of Applied Glass Science*, Vol. 7, No. 4, 2016, pp. 413–422. <https://doi.org/10.1111/ijag.12239>.
- [75] Hopkins, H., and Kapany, N. "A Flexible Fibrescope, Using Static Scanning." *Nature*, Vol. 173, 1954, pp. 39–41.
- [76] Tosi, D., Schena, E., Molardi, C., and Korganbayev, S. "Fiber Optic Sensors for Sub-Centimeter Spatially Resolved Measurements: Review and Biomedical Applications." *Optical Fiber Technology*, Vol. 43, 2018, pp. 6–19. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2018.03.007>.
- [77] Massaroni, C., Saccomandi, P., and Schena, E. "Medical Smart Textiles Based on Fiber Optic Technology: An Overview." *Journal of Functional Biomaterials*, Vol. 6, No. 2, 2015, pp. 204–221. <https://doi.org/10.3390/jfb6020204>.
- [78] Quandt, B. M., Scherer, L. J., Boesel, L. F., Wolf, M., Bona, G.-L., and Rossi, R. M. "Body-Monitoring and Health Supervision by Means of Optical Fiber-Based Sensing Systems in Medical Textiles." *Advanced Healthcare Materials*, Vol. 4, No. 3, 2015, pp. 330–355. <https://doi.org/10.1002/adhm.201400463>.
- [79] Polito, D., Arturo Caponero, M., Polimadei, A., Saccomandi, P., Massaroni, C., Silvestri, S., and Schena, E. "A Needlelike Probe for Temperature Monitoring During Laser Ablation Based on Fiber

- Bragg Grating: Manufacturing and Characterization." *Journal of Medical Devices*, Vol. 9, No. 4, 2015, p. 041006. <https://doi.org/10.1115/1.4030624>.
- [80] Jelbuldina, M., Korganbayev, S., Seidagaliyeva, Z., Sovetov, S., Tuganbekov, T., and Tosi, D. "Fiber Bragg Grating Sensor for Temperature Monitoring During HIFU Ablation of *Ex Vivo* Breast Fibroadenoma." *IEEE Sensors Letters*, Vol. 3, No. 8, 2019, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/LENS.2019.2932910>.
- [81] Htein, L., Liu, Z., Gunawardena, D., and Tam, H.-Y. "Single-Ring Suspended Fiber for Bragg Grating Based Hydrostatic Pressure Sensing." *Optics Express*, Vol. 27, No. 7, 2019, p. 9655. <https://doi.org/10.1364/OE.27.009655>.
- [82] Arkwright, J. W., Blenman, N. G., Underhill, I. D., Maunder, S. A., Spencer, N. J., Costa, M., Brookes, S. J., Szczesniak, M. M., and Dinning, P. G. "A Fibre Optic Catheter for Simultaneous Measurement of Longitudinal and Circumferential Muscular Activity in the Gastrointestinal Tract." *Journal of Biophotonics*, Vol. 4, No. 4, 2011, pp. 244–251. <https://doi.org/10.1002/jbio.201000056>.
- [83] Tosi, D., Poeggel, S., Lordachita, I., and Schena, E. Fiber Optic Sensors for Biomedical Applications. In *Opto-Mechanical Fiber Optic Sensors*, Elsevier, 2018, pp. 301–333.
- [84] Bekmurzayeva, A., Dukenbayev, K., Shaimerdenova, M., Bekniyazov, I., Ayupova, T., Sypabekova, M., Molardi, C., and Tosi, D. "Etched Fiber Bragg Grating Biosensor Functionalized with Aptamers for Detection of Thrombin." *Sensors*, Vol. 18, No. 12, 2018, p. 4298. <https://doi.org/10.3390/s18124298>.
- [85] Li, L., Wylangowski, G., Payne, D. N., and Birch, R. D. "Broadband Metal/Glass Single-Mode Fibre Polarizers." *Electronics Letters*, Vol. 22, No. 19, 1986, pp. 1020–1022.
- [86] Temelkuran, B., Hart, S. D., Benoit, G., Joannopoulos, J. D., and Fink, Y. "Wavelength-Scalable Hollow Optical Fibres with Large Photonic Bandgaps for CO₂ Laser Transmission." *Nature*, Vol. 420, No. 6916, 2002, pp. 650–653. <https://doi.org/10.1038/nature01275>.
- [87] Abouraddy, A. F., Bayindir, M., Benoit, G., Hart, S. D., Kuriki, K., Orf, N., Shapira, O., Sorin, F., Temelkuran, B., and Fink, Y. "Towards Multimaterial Multifunctional Fibres That See, Hear, Sense and Communicate." *Nature Materials*, Vol. 6, No. 5, 2007, pp. 336–347. <https://doi.org/10.1038/nmat1889>.
- [88] Tao, G., Stolyarov, A. M., and Abouraddy, A. F. "Multimaterial Fibers." *International Journal of Applied Glass Science*, Vol. 3, No. 4, 2012, pp. 349–368. <https://doi.org/10.1111/ijag.12007>.
- [89] Schmidt, M. A., Argyros, A., and Sorin, F. "Hybrid Optical Fibers – An Innovative Platform for In-Fiber Photonic Devices." *Advanced Optical Materials*, Vol. 4, No. 1, 2016, pp. 13–36. <https://doi.org/10.1002/adom.201500319>.
- [90] Loke, G., Yan, W., Khudiyev, T., Noel, G., and Fink, Y. "Recent Progress and Perspectives of Thermally Drawn Multimaterial Fiber Electronics." *Advanced Materials*, Vol. 32, No. 1, 2020, p. 1904911. <https://doi.org/10.1002/adma.201904911>.
- [91] Bayindir, M., Abouraddy, A. F., Arnold, J., Joannopoulos, J. D., and Fink, Y. "Thermal-Sensing Fiber Devices by Multimaterial Codrawing." *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 7, 2006, pp. 845–849. <https://doi.org/10.1002/adma.200502106>.
- [92] Tousi, M. M., Zhang, Y., Wan, S., Yu, L., Hou, C., Yan, N., Fink, Y., Wang, A., and Jia, X. "Scalable Fabrication of Highly Flexible Porous Polymer-Based Capacitive Humidity Sensor Using Convergence Fiber Drawing." *Polymers*, Vol. 11, No. 12, 2019, p. 1985. <https://doi.org/10.3390/polym11121985>.
- [93] Egusa, S., Wang, Z., Chocat, N., Ruff, Z. M., Stolyarov, A. M., Shemuly, D., Sorin, F., Rakich, P. T., Joannopoulos, J. D., and Fink, Y. "Multimaterial Piezoelectric Fibres." *Nature Materials*, Vol. 9, No. 8, 2010, pp. 643–648. <https://doi.org/10.1038/nmat2792>.
- [94] Wang, S., Zhang, T., Li, K., Ma, S., Chen, M., Lu, P., and Wei, L. "Flexible Piezoelectric Fibers for Acoustic Sensing and Positioning." *Advanced Electronic Materials*, Vol. 3, No. 3, 2017, p. 1600449. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600449>.

- [95] Yan, W., Page, A., Nguyen-Dang, T., Qu, Y., Sordo, F., Wei, L., and Sorin, F. "Advanced Multimaterial Electronic and Optoelectronic Fibers and Textiles." *Advanced Materials*, Vol. 31, No. 1, 2019, p. 1802348. <https://doi.org/10.1002/adma.201802348>.
- [96] Toal, P. M., Holmes, L. J., Rodriguez, R. X., and Wetzel, E. D. "Microstructured Monofilament via Thermal Drawing of Additively Manufactured Preforms." *Additive Manufacturing*, Vol. 16, 2017, pp. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.03.009>.
- [97] Bayindir, M., Sorin, F., Abouraddy, A. F., Viens, J., Hart, S. D., Joannopoulos, J. D., and Fink, Y. "Metal–Insulator–Semiconductor Optoelectronic Fibres." *Nature*, Vol. 431, No. 7010, 2004, pp. 826–829. <https://doi.org/10.1038/nature02937>.
- [98] Zhang, T., Li, K., Zhang, J., Chen, M., Wang, Z., Ma, S., Zhang, N., and Wei, L. "High-Performance, Flexible, and Ultralong Crystalline Thermoelectric Fibers." *Nano Energy*, Vol. 41, 2017, pp. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.019>.
- [99] Strutynski, C., Teulé-Gay, L., Danto, S., and Cardinal, T. "Optical Emission Detector Based on Plasma Discharge Generation at the Tip of a Multimaterial Fiber." *Sensors*, Vol. 20, No. 8, 2020, p. 2353. <https://doi.org/10.3390/s20082353>.
- [100] Strutynski, C., Meza, R. A., Teulé-Gay, L., El-Dib, G., Poulon-Quintin, A., Salvétat, J., Vellutini, L., Dussauze, M., Cardinal, T., and Danto, S. "Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles." *Advanced Functional Materials*, Vol. 31, No. 22, 2021, p. 2011063. <https://doi.org/10.1002/adfm.202011063>.
- [101] Kanik, M., Orguc, S., Varnavides, G., Kim, J., Benavides, T., Gonzalez, D., Akintilo, T., Tasan, C. C., Chandrakasan, A. P., Fink, Y., and Anikeeva, P. "Strain-Programmable Fiber-Based Artificial Muscle." *Science*, Vol. 365, No. 6449, 2019, pp. 145–150. <https://doi.org/10.1126/science.aaw2502>.
- [102] Dai, Y., Du, M., Feng, X., Zhang, W., and Zhou, S. "Microstructured Multimaterial Fibers for Efficient Optical Detection." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 104, No. 8, 2021, pp. 4058–4064. <https://doi.org/10.1111/jace.17827>.

Chapitre 2

Verres et fibres de tellurite pour
l'infrarouge

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	51
2. LES VERRES A BASE D'OXYDE DE TELLURE DANS LA LITTERATURE	54
2.1. Structure des verres de tellurite et paramètres thermiques	56
2.1.1. Les oxydes de tellure	56
2.1.2. Paramètres thermiques	58
2.2. Fenêtre de transparence	59
2.2.1. Band-Gap et coupure multiphonon.....	59
2.2.2. Absorptions au sein de la fenêtre de transparence	61
3. GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FIBRES TELLURITES.....	63
4. SPECTROSCOPIE RAMAN	67
5. CONCLUSION.....	72
BIBLIOGRAPHIE	73

1. INTRODUCTION

Par son étymologie provenant à la fois du latin (« infra » : inférieur) et du français « rouge », l'infrarouge (IR) est un domaine de longueurs d'onde regroupant les rayonnements électromagnétiques dont la fréquence est inférieure à celle de la lumière rouge visible. Autrement dit, il s'agit d'une gamme de longueurs d'onde située entre le domaine du visible et celui des micro-ondes. Il s'étend donc entre 0,8 et 1000 μm et est divisé en 3 sous-domaines : le proche infrarouge (0,8 – 2 μm), le moyen-infrarouge (2 – 20 μm) et l'infrarouge lointain (20 – 1000 μm). Ce domaine présente un fort intérêt car il recouvre notamment des bandes de transparence de l'atmosphère terrestre dans cette gamme de longueurs d'onde (Figure II.1). Des applications du type spectroscopie IR peuvent donc être envisagées [1]. En effet, chaque molécule présente une signature spectroscopique sous la forme d'une combinaison de bandes d'absorption et d'émission qui lui est propre. Ainsi, chaque gaz ou polluant (CH_4 , SO_2 ...) peut être identifié. L'armée et la communauté astronomique sont notamment des secteurs très demandeurs de technologies relatives à ces problématiques.

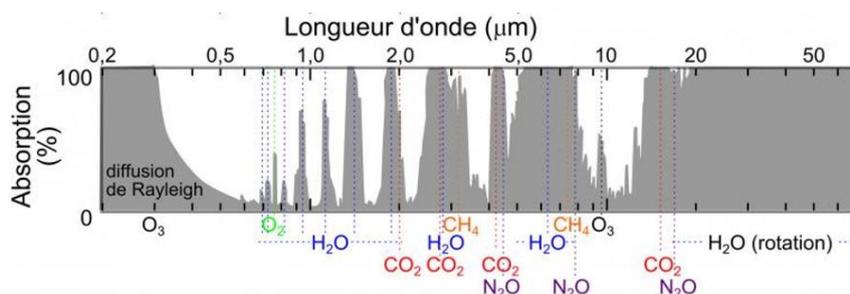


Figure II.1 – Spectre d'absorption de l'atmosphère terrestre [2].

L'imagerie thermique (directement liée à la notion de chaleur) est un domaine qui s'est également largement développé : sous la forme de caméras thermiques par exemple, utilisées notamment par les pompiers pour détecter des départs d'incendies, ou de systèmes LiDAR (Light Detection And Ranging) sur la route, au niveau d'intersections pour détecter la présence de piétons à hauteur d'un feu tricolore et améliorer la sécurité. Concernant l'émission thermique, il faut noter que la longueur d'onde d'émission évolue en fonction de la température du corps émetteur. En effet, d'après la théorie du corps noir, un objet « idéal » absorbe l'intégralité de l'énergie électromagnétique qu'il va recevoir. Cela provoque une agitation moléculaire interne et induit un rayonnement thermique. Ce phénomène est régi par la loi de Planck qui décrit la distribution spectrale du rayonnement d'un corps noir (Figure II.2). Ainsi, en fonction de l'objet étudié et de sa température, le moyen de détection pourra être adapté.

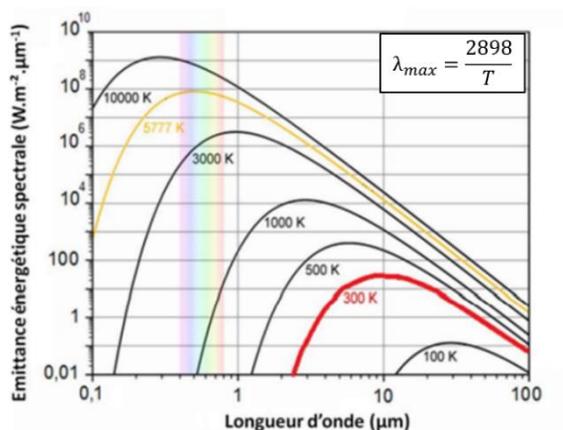


Figure II.2 – Distribution spectrale de l'émittance énergétique d'un corps noir selon sa température (λ_{max} : longueur d'onde du maximum ; T : température en Kelvins) [3].

Dans le domaine médical également, ces technologies présentent un fort potentiel applicatif : la thermographie IR est, par exemple, utile pour visualiser chez les patients des inflammations suite à un traumatisme ou liées à de l'arthrite inflammatoire (Figure II.3). Des tumeurs malignes (comme des mélanomes) ont également déjà pu être localisées à partir de ces technologies [4,5].

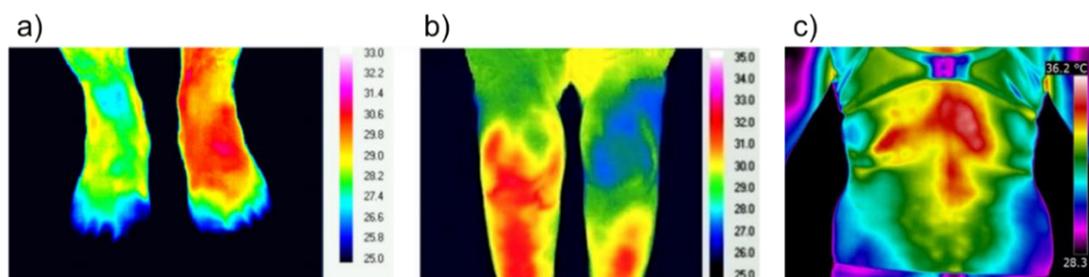


Figure II.3 - Imagerie médicale dans l'IR par l'utilisation d'une caméra thermique : (a) inflammation chronique du pied droit suite à une blessure, (b) arthrite rhumatoïde du genou gauche et (c) inflammation dorsale entre les vertèbres D8 et L3 [4,5].

Les applications spectroscopiques sont des systèmes qui requièrent, pour la plupart, l'utilisation d'une source à large bande afin de pouvoir exploiter la gamme de longueurs d'onde la plus étendue possible. Elles ne peuvent être mises en œuvre qu'à partir de matériaux dont la fenêtre de transparence couvre la gamme spectrale requise par le cahier des charges. Différents matériaux présentent cette caractéristique : c'est le cas, par exemple, du silicium ou du séléniure de zinc (ZnSe) que l'on retrouve régulièrement en optique sous la forme de lentilles ou détecteurs. Le saphir (Al_2O_3) est également un matériau exploitable dans l'IR, mais sa structure cristalline ne le rend pas apte à être fibré. Dans le but d'améliorer la facilité d'utilisation des dispositifs de spectroscopie en termes de compacités, portabilités, etc., de plus en plus de systèmes fibrés voient le jour [6,7]. À partir de ces systèmes, la génération d'un supercontinuum (SCG) est une solution permettant d'obtenir un élargissement spectral pouvant être utilisé en tant que source à large bande et présentant, de plus, des intérêts multiples (forte brillance, signal laser, etc.). Concernant les systèmes fibrés, seules quelques familles de verres correspondent aux exigences requises (Figure II.4) : les chalcogénures (TeAsSe, As_2S_3 ...), les fluorures (InF_3 , ZBLAN) et les verres à base d'oxydes (silicates, tellurites, germanates, phosphates...).

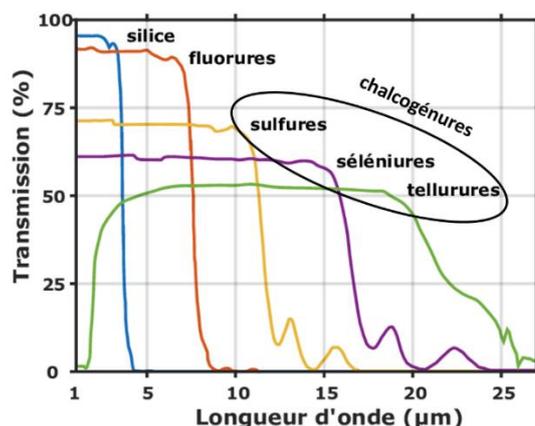


Figure II.4 – Fenêtres de transmission de différentes familles de verre [8].

Le Tableau II.1 recense les propriétés d'intérêt des différentes familles de verres dans le cadre de la sélection de compositions vitreuses. Concernant la limite de la fenêtre de transparence dans l'IR, elle a été choisie de manière arbitraire à une absorption de 5 cm^{-1} .

CHAPITRE 2 – Verres et fibres de tellurite pour l'infrarouge

Tableau II.1 - Propriétés des différentes familles de verres : fenêtre de transparence, indice de réfraction n_d , indice non linéaire n_2 , zéro de dispersion (ZDW), température de transition vitreuse (T_g) et aptitude à être dopé avec des terres rares.

Verre (Composants principaux)	Fenêtre de transparence (μm)	n_d	n_2 ($\times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$)	ZDW (μm)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Aptitude au dopage avec des terres rares (concentration maximale $\times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$)	Références
CHALCOGÉNURES							
As_2S_3	0,55 – 12,3	2,44 (@ 1,06 μm)	200 (@ 1,55 μm)	4,81	205	1,8	[9–11]
GeSe_4	0,73 - 17	2,46 (@ 1,06 μm)	1300 (@ 1,06 μm)	-	163	-	[12–14]
FLUORURES							
ZBLAN	0,20 – 8,0	1,5 (@ 1,06 μm)	3,3 (@ 1,06 μm)	1,65	259	16	[9,15–20]
OXYDES							
Silice (SiO_2)	0,2 – 3,5	1,45 (@ 1,06 μm)	3,2 (@ 1,06 μm) 2,2 (@ 1,55 μm)	1,26	1200	4,84	[9,21–26]
Silicate de plomb ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$)	0,40 – 3,0	1,81 (@ 1,06 μm)	41 (@ 1,06 μm)	2,00	~ 400	5,91	[9,27–29]
Phosphate ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO/BaO}$)	0,25 – 2,6	1,5 (@ 1,06 μm)	~ 3 (@ 1,06 μm)	-	~ 350-500	18,3	[9,30–32]
Germanate ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$)	0,32 – 5,5	1,81 (@ 1,06 μm)	22 (@ 1,06 μm)	1,78	~ 600-700	7,6	[9,33,34]
Tellurite ($\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$)	0,38 – 6,1	2,03 (@ 1,06 μm)	38 (@ 1,55 μm)	2,24	~ 230-350	10	[9,27,34–39]

Les verres de chalcogénures présentent les plus larges fenêtres de transmission (au-delà de 10 μm et jusqu'à 20 μm sur un échantillon massif pour certaines compositions) ainsi que les indices linéaires et non linéaires les plus élevés (jusqu'à 400 fois le n_2 de la silice pour le verre GeSe_4 [14]). Cependant, leur zéro de dispersion (ZDW) se situe loin dans l'IR. Les verres de fluorures transmettent quant à eux assez loin dans l'IR (jusqu'à environ 8 μm) avec un ZDW moins éloigné en longueur d'onde, mais sont peu non linéaires (n_2 équivalent à celui de la silice). Les verres de silicate et les verres de phosphate ne couvrent, quant à eux, qu'une étroite gamme spectrale IR, surtout lorsqu'ils sont utilisés sous la forme de fibres optiques : avec des coupures multiphonons situées respectivement à 2,4 μm et 1,8 μm [32]. Les verres fabriqués à partir d'oxydes de métaux lourds tels que le germanium (les germanates) ou encore le tellure (les tellurites) sont intéressants car, en plus de présenter une large fenêtre de transmission s'étendant dans le moyen IR, ils possèdent des indices linéaires et non linéaires supérieurs à ceux de la silice. De plus, ces verres présentent des valeurs de zéro de dispersion suffisamment faibles pour pouvoir être pompés avec des lasers commerciaux, rendant la génération de supercontinua abordable du point de vue logistique. Toutefois, nous nous concentrerons dans la suite exclusivement sur les verres de tellurite car, comparés aux germanates, ils présentent une fenêtre de transparence plus large vers l'IR ainsi qu'un indice linéaire et un indice non linéaire plus élevés.

2. LES VERRES A BASE D'OXYDE DE TELLURE DANS LA LITTERATURE

Les verres à base d'oxyde de tellure TeO_2 (i.e. tellurites) sont mentionnés pour la première fois en 1834 par J. Berzelius [40]. Pendant plusieurs décennies, ces verres ont été très peu considérés. C'est réellement depuis les années 1950 que les tellurites connaissent un certain succès puisque, depuis, des dizaines d'études ont été menées sur ces verres afin d'exploiter au maximum la large amplitude des possibilités de compositions vitreuses et les différentes propriétés (optiques, thermiques, physiques, etc.) qui leurs sont liées [41,42]. Les tellurites forment, effectivement, une famille de verre d'intérêt par leurs hauts indices de réfraction linéaire (autour de 2 sur leur fenêtre de transparence) et pour leur non-linéarité particulièrement élevée par rapport aux silicates. En effet, un verre de tellurite présente un indice non linéaire dont la valeur varie typiquement entre $1,7 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ et $5,9 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ à 1,55 μm en fonction de sa composition chimique [43–46]. Aux plus faibles longueurs d'onde (autour de 800 nm), cette valeur peut même valoir jusqu'à environ 40 fois celle d'un silicate qui est de l'ordre de 2 à $3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ [22,47,48]. Les tellurites sont également des verres présentant une forte réponse Raman, également plusieurs dizaines de fois supérieure à celle de la silice [49]. De plus, en fonction de leur degré de purification, les tellurites sont des verres capables de présenter de faibles pertes optiques sur leur domaine de transmission. D'après Wang *et al.* [50], les tellurites sont, en théorie, susceptibles de présenter un minimum de pertes optiques inférieur à celui des chalcogénures par exemple. Toutes ses propriétés font donc des tellurites de sérieux candidats pour des applications en optique non linéaire dans le domaine IR [41,48,51]. Toutefois, le dioxyde de tellure TeO_2 est un composé qui est difficilement capable de vitrifier seul. C'est pourquoi il est utilisé en tant que formateur dans des compositions complétées par, d'une part, des modificateurs (souvent des oxydes alcalins ou alcalino-terreux : Na_2O , K_2O , Li_2O , BaO qui vont modifier les unités structurales TeO_4 en TeO_3) et d'autre part, des intermédiaires, eux aussi sous la forme d'oxydes (tels que ZnO et WO_3). Le rôle de ces derniers variera en fonction de la composition du verre dans lequel il est introduit. Le critère de Dietzel [52] permet de classer les cations en fonction de leur intensité de champ définie par A :

$$A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2} \quad (II. 1)$$

Avec Z_c et r_c (en \AA) respectivement la valence et le rayon du cation, et r_o le rayon de O^{2-} (1,40 \AA). Si A est supérieur à 1,0, l'oxyde est un formateur. Si A est inférieur à 0,35, il s'agira d'un modificateur. L'intensité de champ A des oxydes intermédiaires est comprise entre ces deux valeurs. Ces oxydes joueront le rôle de formateur s'il y a une importante concentration d'ions alcalins dans la

matrice vitreuse, mais seront modificateurs s'il y a une faible quantité d'ions alcalins dans le verre. Différents oxydes sont regroupés dans le Tableau II.2 et classés selon leur valeur de champ et donc selon leur rôle dans un verre.

Tableau II.2 - Intensités de champs A pour quelques cations utilisés dans les verres d'oxydes et leur rôle [53].

Oxyde	Cation associé	Valence du cation Z_c	Rayon du cation r_c (Å)	Intensité de Champ A
FORMATEUR				(A > 1,0)
P ₂ O ₅	P	5	0,31	1,71
SiO ₂	Si	4	0,40	1,235
GeO ₂	Ge	4	0,53	1,071
TeO ₂	Te	6	0,97	1,068
INTERMÉDIAIRE				(0,35 < A < 1,0)
TiO ₂	Ti	4	0,74	0,873
Al ₂ O ₃	Al	3	0,53	0,805
La ₂ O ₃	La	3	1,03	0,508
MgO	Mg	2	0,86	0,392
ZnO	Zn	2	0,88	0,385
MODIFICATEUR				(A < 0,35)
CaO	Ca	2	1,14	0,310
BaO	Ba	2	1,35	0,264
Li ₂ O	Li	1	0,9	0,189
Na ₂ O	Na	1	1,16	0,153
K ₂ O	K	1	1,52	0,117

Néanmoins, l'ajout d'autres oxydes dans la matrice vitreuse va faire diminuer la non-linéarité du verre sauf s'ils possèdent une paire d'électrons libres comme c'est le cas pour l'atome de tellure (que nous détaillerons ci-dessous en paragraphe 2.1.1) [54]. De nombreux diagrammes (binaires, ternaires, etc.) ont donc été étudiés et sont recensés dans la littérature. Parmi les plus connus et exploités, on retrouve les verres TeO₂-ZnO (TZ) et TeO₂-Al₂O₃ (TA) [55], TeO₂-Nb₂O₅ (TNb) [49,56,57], TeO₂-TiO₂ (TT) [57], TeO₂-GeO₂ (TG) [58] et TeO₂-WO₃ (TW) [59] complétés ensuite en TeO₂-ZnO-Na₂O (TZN) [60,61], TeO₂-ZnO-Y₂O₃ (TZY) [62], TeO₂-BaO-ZnO (TBZ) [63], TeO₂-WO₃-Li₂O [27,64], ou encore TeO₂-ZnO-K₂O (TZK) [27] parmi d'autres. Quelques-uns étudiés par Inna Savellii durant sa thèse [27] sont recensés en Figure II.5.

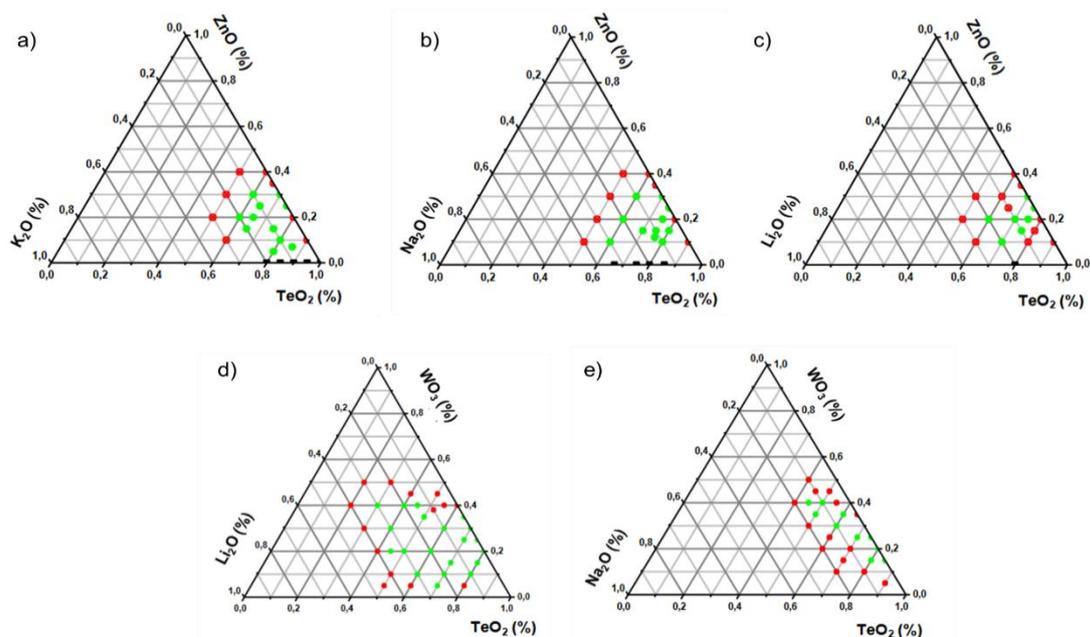


Figure II.5 - Exemples de diagrammes ternaires de verres tellurites : (a) $\text{TeO}_2\text{-ZnO-K}_2\text{O}$ (TZK), (b) $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN), (c) $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ (TZLi), (d) $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (TWLi) et (e) $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (TWN) [27].

De plus, comme présenté dans le Tableau II.1, les tellurites présentent également une certaine flexibilité chimique, les rendant aptes à être dopés, avec des ions terres rares (par exemple Er^{3+} , introduit sous la forme Er_2O_3 , ou encore Nd^{3+} , Yb^{3+} , etc.) [35]. Le dopage de ces verres (tout comme celui des phosphates avec une aptitude au dopage avec des ions terres rares particulièrement élevée, contrairement à la silice et aux verres de chalcogénures : voir Tableau II.1) rend leur utilisation intéressante, notamment pour des applications laser ou d'amplification optique autour de $2\ \mu\text{m}$ [35,65] avec un intérêt pour le domaine des télécommunications. Par la suite, des dispositifs fibrés fabriqués pour ces applications ont également vu le jour [66–68]. En effet, en 1994, l'utilisation des verres de tellurite a connu un nouvel élan avec Wang [50], qui fut le premier à les considérer en tant que nouveau candidat pour la fabrication de fibres optiques.

2.1. Structure des verres de tellurite et paramètres thermiques

2.1.1. Les oxydes de tellure

Le tellure est un élément chimique positionné dans le bloc p du tableau périodique des éléments de Mendeleiev, avec pour numéro atomique 52, de configuration électronique Te : $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^4$. Il peut présenter deux degrés d'oxydation : +IV (Te^{4+}) pour les tellurites et +VI (Te^{6+}) pour les tellurates.

Le tellure Te(IV) dispose d'une paire d'électrons libre ($5s^2$), comme tous les atomes du bloc p, l'ion Te^{4+} présentant comme configuration électronique : $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$. Cette paire libre très polarisable participe à donner aux verres de tellurite des propriétés non linéaires particulièrement intéressantes. De façon générale, plus la concentration en TeO_2 dans un verre sera élevée, plus celui-ci présentera des indices linéaires et non linéaires élevés.

Dans les verres à base de TeO_2 , trois types d'unités structurales, représentées en Figure II.6, sont susceptibles d'être présentes : TeO_4 , TeO_{3+1} et TeO_3 .

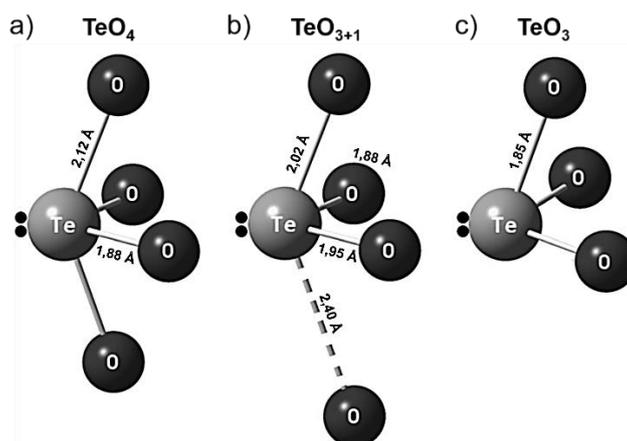


Figure II.6 - Représentation des unités structurales de tellurite TeO_4 , TeO_{3+1} et TeO_3 , avec indication des longueurs des liaisons Te-O [69,70].

Le réseau vitreux le plus pur est constitué exclusivement d'entités TeO_4 . L'ajout de modificateurs induit une modification du réseau menant à des entités TeO_{3+1} (un atome d'oxygène s'écarte, allongeant la longueur de sa liaison Te-O), puis TeO_3 (l'atome se sépare du reste de l'unité, rompant la liaison Te-O). Lorsque le ratio $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ augmente, on parle de dépolymérisation du réseau vitreux.

Dans une unité structurale de type TeO_4 , l'ion Te^{4+} est relié à quatre atomes d'oxygène par deux liaisons axiales longues (2,12 Å) et deux liaisons équatoriales courtes (1,88 Å). Dans un réseau TeO_{3+1} , une des deux liaisons axiales s'est allongée (2,40 Å) et les trois autres liaisons sont légèrement perturbées. La rupture de la liaison Te-O la plus allongée permet de rétablir une même longueur pour les trois liaisons (1,85 Å) dans une unité structurale de type TeO_3 .

Ainsi, la description classique des verres à base de TeO_2 se fait à partir de polyèdres TeO_4 formant la phase cristalline $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Toutefois, le dioxyde de tellure peut se décliner sous la forme de quatre phases cristallines (dont trois sont représentées en Figure II.7), les deux variétés polymorphiques les plus courantes étant $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

- $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (ou paratellurite) : Phase quadratique stable à température et pression ambiantes. Les précurseurs utilisés pour la synthèse des verres sont constitués de cette phase. Il s'agit d'un réseau tridimensionnel dont les chaînes sont constituées de bipyramides TeO_4 reliées par les sommets.
- $\text{TeO}_2\text{-}\beta$: Phase métastable orthorhombique constituée également d'unités TeO_4 mais dont les longueurs ne sont plus tout à fait égales, il s'agit de la forme naturelle du dioxyde de tellure. Les unités sont liées entre elles en partageant à chaque fois deux atomes d'oxygène (i.e. les atomes de tellure sont reliés par deux liaisons Te-O-Te), chacun rattaché par une liaison courte et une liaison longue aux atomes de tellure.
- $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$: Phase métastable orthorhombique obtenu après la cristallisation d'un verre à très forte concentration en TeO_2 avec l'ajout de WO_3 ou de Nb_2O_5 . Le réseau est constitué de bipyramides TeO_{3+1} liées par les sommets (les atomes de tellure sont reliés par une seule liaison Te-O-Te) [71]. Dans cette phase, toutes les liaisons Te-O sont de longueurs différentes.
- $\text{TeO}_2\text{-}\delta$: Phase métastable cubique principalement constituée d'unités TeO_3 et TeO_4 reliées par les sommets (les atomes de tellure sont reliés par une seule liaison Te-O-Te) avec une importante présence en oxygènes non-pontants [59].

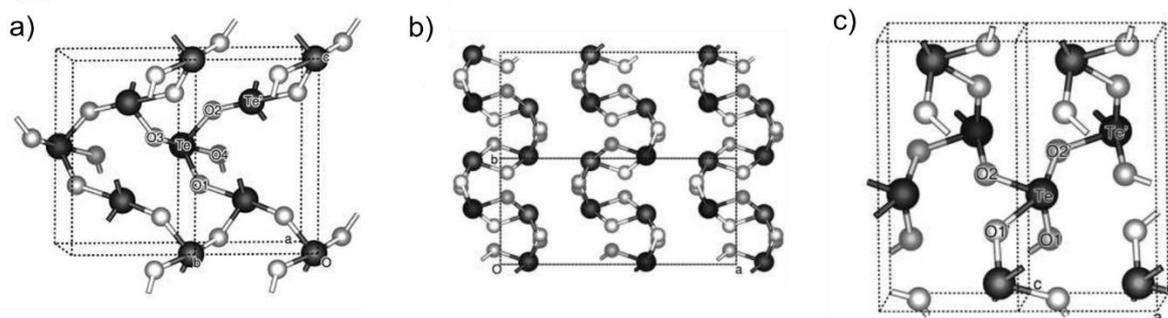


Figure II.7 – (a) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, (b) $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ [72].

Une autre famille existe parmi les oxydes de tellure, il s'agit des tellurates, dont le degré d'oxydation est +VI et dont la configuration électronique de l'ion Te^{+6} est : $[\text{Kr}] 4d^{10}$. Ce type d'oxyde n'entrant pas dans le cadre de cette thèse (car n'existant pas dans les verres mais uniquement dans les phases cristallines), il ne sera pas davantage détaillé.

2.1.2. Paramètres thermiques

Les verres de tellurite sont considérés comme étant des « soft glasses », c'est-à-dire qu'ils disposent de températures caractéristiques relativement basses, telles qu'une température de transition vitreuse entre 250 et 450°C (contre une T_g de 1200°C pour la silice [73] et d'environ 600°C pour des verres silicosodocalciques [74]) et une température de synthèse comprise entre 750 et 1000°C [75,76] selon la formulation du verre considéré. Ces caractéristiques font des tellurites des matériaux relativement faciles à mettre en forme et compatibles avec d'autres matériaux (alliages métalliques, polymères, etc.). Cependant, il a été précédemment mentionné que l'oxyde de tellure peut difficilement former un verre à lui seul. Kim *et al.* [77] ont réussi à synthétiser dans un creuset Pt-5%Au un échantillon de verre massif de TeO_2 pur mais de très faible masse (0,10 à 0,15 g) et en utilisant une méthode de trempe bien spécifique. De façon générale, afin que le verre de tellurite soit thermiquement stable, il est nécessaire d'y ajouter d'autres composants tels que des modificateurs. La stabilité d'un verre par rapport à sa cristallisation se détermine à partir de ses températures caractéristiques mesurables par Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry : DSC) dont le principe sera détaillé en Chapitre 3. Le critère de Hrubý [78] permet de juger de la stabilité thermique d'un verre à partir de trois températures : la température de transition vitreuse (T_g), la température de début de cristallisation (T_x) à laquelle les réarrangements atomiques conduisent à la formation de cristaux, et la température de fusion (T_f). Il est défini de la façon suivante :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad (\text{II. 2})$$

Plus H_r sera élevé et plus le verre sera thermiquement stable, en particulier vis-à-vis des procédés de mise en forme (moulage, fibrage, extrusion...). Cependant, les thermogrammes obtenus par DSC ne permettent que rarement d'accéder à T_f , c'est pourquoi la différence $\Delta T = T_x - T_g$ est souvent uniquement considérée. Par convention, lorsque la valeur de ΔT est supérieure à 100°C, le verre est considéré comme étant thermiquement stable. Ainsi, concernant la fabrication des fibres optiques, un verre n'est considéré apte au fibrage que si sa stabilité thermique est validée. En effet, afin d'atteindre une viscosité suffisamment faible pour permettre la déformation du verre sous son propre poids (comme illustré en Figure II.8), la température de fibrage se situe au-delà de T_g . Or il est crucial de conserver une structure amorphe, exempte de cristaux afin de garantir de bonnes propriétés optiques et mécaniques à la fibre. C'est pourquoi il est nécessaire de sélectionner un verre stable thermiquement pour la fabrication de fibres optiques. La Figure II.8 permet également d'illustrer l'aspect « verres courts » des tellurites (1) pour lesquels la viscosité évolue rapidement avec la température, contrairement à un verre de silice (4) dont l'évolution de la viscosité sera plus lente.

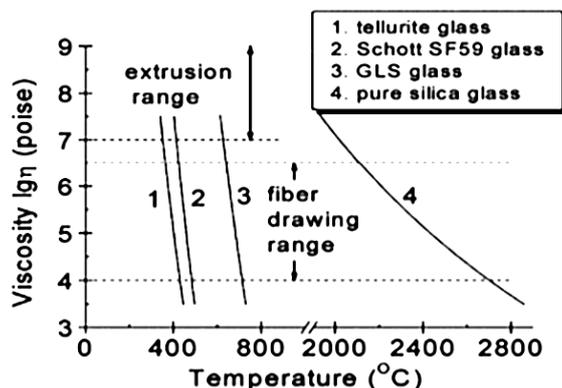


Figure 11.8 - Exemples de courbes illustrant l'évolution de la viscosité en fonction de la température pour quatre verres différents avec mise en évidence de la gamme de viscosité du fibrage [79].

Un verre court possède une gamme de températures de mise en forme plus étroite qu'un verre long. C'est pourquoi, lors du fibrage d'un verre court, la contrainte subie par la fibre (directement liée à la viscosité du verre étiré) est fortement influencée par la température. Cela a une incidence directe sur la conservation de la géométrie de la section de la fibre, comme cela sera exposé dans le Chapitre 5.

2.2. Fenêtre de transparence

2.2.1. Band-Gap et coupure multiphonon

Comme mentionné dans le Chapitre 1, chaque verre dispose d'une fenêtre de transparence dont les limites inférieure (i.e. aux faibles longueurs d'onde) et supérieure sont respectivement appelées « Band-Gap » et « coupure multiphonon ». De façon générale, un verre de tellurite est transparent dans le visible et pour de plus hautes longueurs d'onde : il transmet depuis le domaine du visible ($\sim 0,4 \mu\text{m}$), jusqu'au moyen-IR ($\sim 6,5 \mu\text{m}$). Le matériau utilisé pour la fabrication du creuset servant à la synthèse a son importance. En effet, la Figure 11.9 illustre le fait que, contrairement à un échantillon dont la synthèse a eu lieu dans un creuset en or, un verre synthétisé dans un creuset en platine présentera une teinte jaune-orange à cause d'une réaction du platine au contact de TeO_2 et absorbera légèrement mais de façon non-négligeable sous 600 nm.

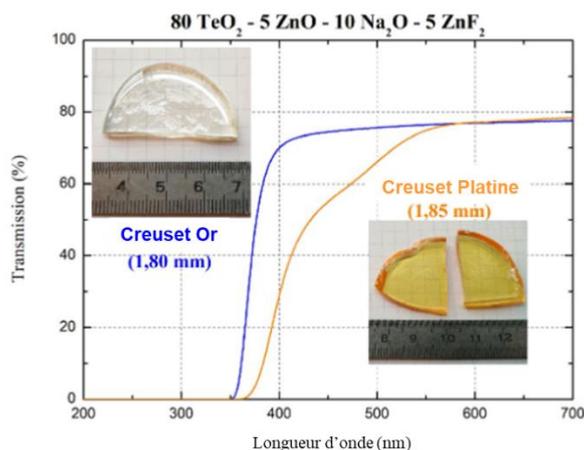


Figure 11.9 - Spectre de transmission sur un verre tellurite de même composition synthétisé en creuset en or ou en platine [80].

Il a été montré dans la littérature que le platine n'est pas toujours inerte vis-à-vis de certains éléments lors de la synthèse du verre. Karabulut *et al.* [81] ont observé des impuretés de platine dans des verres de phosphate, laissant penser que le platine semble s'être dissout partiellement dans le liquide surfondu sous la forme de Pt^{4+} lors de la synthèse du verre en atmosphère oxydante. En 2019,

Boiruchon *et al.* [82] ont dosé le platine dans leurs verres TZN dopés avec des ions Ag^+ (introduits via Ag_2O). Il a été relevé que la quantité de platine introduite dans le verre dépend de la composition (principalement du taux de Ag_2O dans l'étude en question). Pour un verre TZN non-dopé, 0,02%wt (i.e. % massique) de platine ont été mesurés dans l'échantillon. Désévéday *et al.* [80] ont, quant à eux, eu une approche thermodynamique en traçant l'enthalpie libre standard pour l'or, le platine et l'aluminium (également employé en tant que creuset pour la synthèse des verres) (Figure II.10a) en utilisant des données disponibles dans la littérature [83–85]. D'après ce graphe, la synthèse d'un verre de tellurite, qui a lieu entre 750 et 1000°C (1023 et 1273K), pourra être réalisée dans un creuset en or ou en platine sans craindre une réduction de TeO_2 . En effet, l'enthalpie standard de réaction du tellure est plus faible (et même négative) : l'oxydation de Te est donc favorisée. De même, la réduction de Au ou de Pt est favorisée. De manière similaire, l'utilisation d'un creuset en alumine est également possible dans les conditions de synthèse, la réduction d' Al_2O_3 (comme celle de TeO_2) n'étant pas thermodynamiquement favorisée. L'utilisation d'un creuset en Al_2O_3 représente donc une alternative intéressante car, en plus d'être thermodynamiquement compatible avec la synthèse des verres de tellurite, elle est également financièrement plus abordable. Toutefois, cette option est écartée car l'alumine est très réactive vis-à-vis du mélange surfondu : des impuretés d'aluminium, issues du creuset, sont dissoutes dans le verre lors de la synthèse à hauteur de 1%mol. bien qu'il n'y ait pas de réaction d'oxydo-réduction, ces impuretés étant sous la forme Al^{3+} [76]. L'utilisation de creusets en platine sera donc préférée car l'or, en plus de se dissoudre également dans les verres [80,86,87] se déforme de façon importante à haute température (>800°C) : il faut alors prévoir un creuset aux parois plus épaisses donc plus cher. De plus, le domaine de l'UV ne présente pas le plus grand intérêt pour les verres de tellurite : l'utilisation d'un creuset en platine est donc envisageable, malgré l'absorption observée en Figure II.9. La Figure II.10b illustre quant à elle l'évolution de la pression d'équilibre en oxygène P_{O_2} selon la température. En effet, lors de la purification des verres, afin de s'affranchir de certaines pollutions issues de l'atmosphère ambiante, la synthèse peut être réalisées sous gaz, tel que le dioxygène. Les réactions d'oxydations du tellure et du platine mènent respectivement à la formation de TeO_2 et de Pt_3O_4 . Ainsi, d'après la Figure II.10b, pour une température de synthèse d'un verre de tellurite fixée à 850°C, la pression idéale en dioxygène doit être aux alentours de 1 bar ($10^{-0,005} < (P_{\text{O}_2}/P^0) < 10^{-0,0035}$) afin de s'assurer que TeO_2 ne se réduise pas et que le platine ne s'oxyde pas.

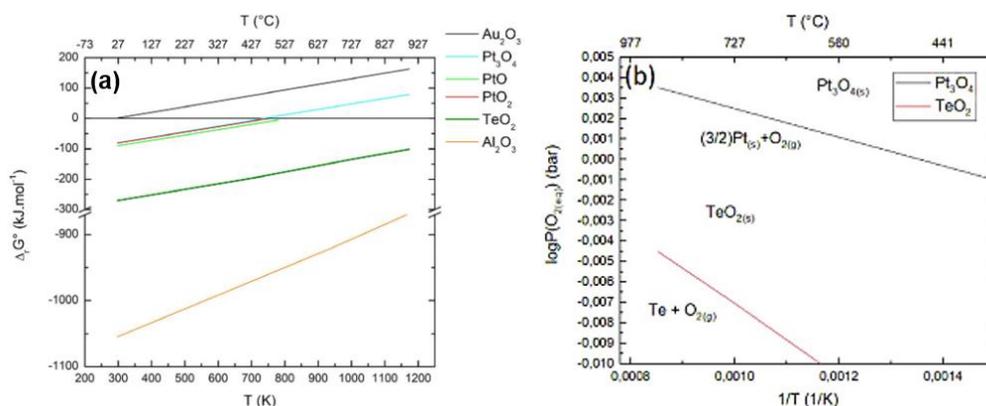


Figure II.10 - Diagrammes d'Ellingham : (a) réactions d'oxydation de l'or (Au), du platine (Pt) et de l'aluminium (Al) comparées à celle du tellure (Te) et (b) $\log(P_{\text{O}_2}/P^0)$ à l'équilibre en fonction de la température [80,88].

Concernant la composition des verres, chaque composition de verre aura sa propre fenêtre de transparence dont les limites pourront légèrement varier. D'après la littérature, l'ajout de certains oxydes modificateurs ou intermédiaires dans un verre, tels que Nb_2O_5 ou WO_3 , dont les énergies de phonon valent respectivement 860 et 925 cm^{-1} (plus élevée que celle de TeO_2 seul valant 650 cm^{-1} [89]), aura tendance à restreindre la fenêtre de transparence en décalant le band-gap vers les hautes longueurs d'onde mais surtout la coupure multiphonon vers les basses longueurs d'onde. C'est pourquoi, pour synthétiser des verres pour lesquels cette limite sera décalée vers les plus hautes

longueurs d'onde, il est intéressant de considérer des oxydes dont l'énergie de phonon est inférieure à celle de TeO₂ tels que La₂O₃ (450 cm⁻¹), ZnO (235 cm⁻¹) ou encore BaO (200 cm⁻¹) [90–92].

2.2.2. Absorptions au sein de la fenêtre de transparence

Toutefois, au sein de la fenêtre de transparence, des bandes d'absorptions peuvent également apparaître : elles sont liées à des impuretés métalliques présentes dans les précurseurs, ou alors à des réactions chimiques ayant lieu par exemple lors de l'étape de synthèse du verre (telle qu'une réaction avec l'atmosphère de synthèse). Les pertes dues aux métaux de transitions peuvent être réduites par l'utilisation de précurseurs de haute pureté. En effet, il est possible de choisir des précurseurs de type « oxyde » pour lesquels la pureté pourra s'élever à 99,999%. Pour les précurseurs fluorés, la pureté maximale disponible chez les fournisseurs sera de 99,995% pour ZnF₂ et 99,99% pour LaF₃ (l'écart à la pureté absolue ne concerne pour ces valeurs que les impuretés d'ordre métallique). Mais les impuretés métalliques ne sont pas les seules à entrer en jeu lors de la fabrication d'un verre d'oxyde : d'autres impuretés viennent polluer le verre et sont responsables de bandes d'absorption dans la fenêtre de transparence de ce dernier. C'est le cas notamment de l'eau H₂O : elle génère des bandes d'absorption à plusieurs longueurs d'onde dans l'IR et est également responsable de la présence de groupements hydroxyles OH au sein de la matrice. Dans les verres de tellurite, l'adsorption de l'eau par les précurseurs lors de la fabrication, de leur stockage, ou de la synthèse du verre (par une réaction de l'atmosphère de synthèse avec le bain liquide) permet d'incorporer des groupements OH au sein de la matrice vitreuse selon la réaction suivante :



Les vibrations des liaisons Te-OH induisent des absorptions entre 3 et 5 μm, en plus de celles liées à l'eau moléculaire (voir Tableau II.3). Trois types de groupements Te-OH sont référencés : les groupements libres, faiblement liés et fortement liés. Le caractère faiblement ou fortement lié des groupements Te-OH dépend de la longueur de la liaison hydrogène [93] comme illustré ci-dessous en Figure II.11 pour un verre de silice.

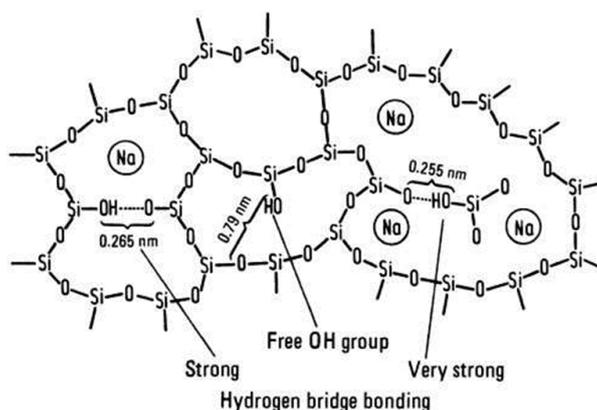


Figure II.11 – Caractère de la liaison hydrogène en fonction de sa longueur dans un verre de silice [94].

Les différentes absorptions liées à l'eau et retrouvées dans les verres de tellurite sont répertoriées dans le Tableau II.3. Elles ont chacune pu être attribuées à partir d'études réalisées sur des verres de silice [75,94–97].

Tableau II.3 - Différentes absorptions liées à l'eau dans les verres de tellurite [75,94–97].

Énergie de vibration (cm ⁻¹)	Longueur d'onde d'absorption (µm)	Source	Références
Absorptions dues à l'eau moléculaire			
10640	0,94	Eau moléculaire (H ₂ O)	[95,98]
9090	1,10		
7250	1,38		
5350	1,87		
3800	2,63		
3700	2,70		
3610	2,77		
3520	2,84		
3300	3,03		
3145	3,18		
3060	3,27		
2290	4,37		
1590	6,3		
2000-1430	5,0-7,0		
Absorptions dues aux groupements Te-OH			
3300	3,03	Te-OH libres	[75,99]
3060	3,27	Te-OH faiblement liés	[75,99,100]
2290	4,37	Te-OH fortement liés	[75,100]

Les absorptions dues à la présence d'eau moléculaire situées à des longueurs d'onde inférieures à 3 µm ne sont pas visibles sur le spectre de transmission d'un échantillon vitreux massif à cause de la faible intensité des modes de vibration concernés. Lors de l'acquisition du spectre en question pour un verre de tellurite, on peut observer que ce sont les bandes d'absorptions situées à 3,3 et 4,4 µm, liées aux groupements Te-OH, qui sont les plus importantes et qui dégradent le plus le signal lumineux, y compris pour de très faibles épaisseurs d'échantillons. À l'échelle de la longueur d'une fibre (plusieurs dizaines de centimètres, voire plusieurs mètres), le signal est alors nul à partir d'environ 2,0 µm (c'est le cas pour une fibre en verre TZN 80-10-10) tant ces bandes d'absorptions sont importantes. L'importante largeur de ces bandes d'absorption peut se justifier par le désordre régnant dans la matrice vitreuse : l'environnement des groupements Te-OH varie fortement. De ce fait, une dispersion de leur fréquence de vibration est observée. De plus, il a été démontré dans la littérature, dans le cas des verres de silice [101], que la liaison hydrogène peut exister sous plusieurs formes et donc contribuer à plusieurs absorptions de longueurs d'onde différentes. La Figure II.12a illustre le cas de deux groupements Si-OH dont l'hydrogène de l'un se lie avec l'oxygène de l'autre. Sur la Figure II.12b, chaque atome d'hydrogène se lie avec l'atome d'oxygène du groupement voisin. Chaque liaison apporte sa propre fréquence de vibration (ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4) et contribue à la bande d'absorption centrée à 2,70 µm (Figure II.12c).

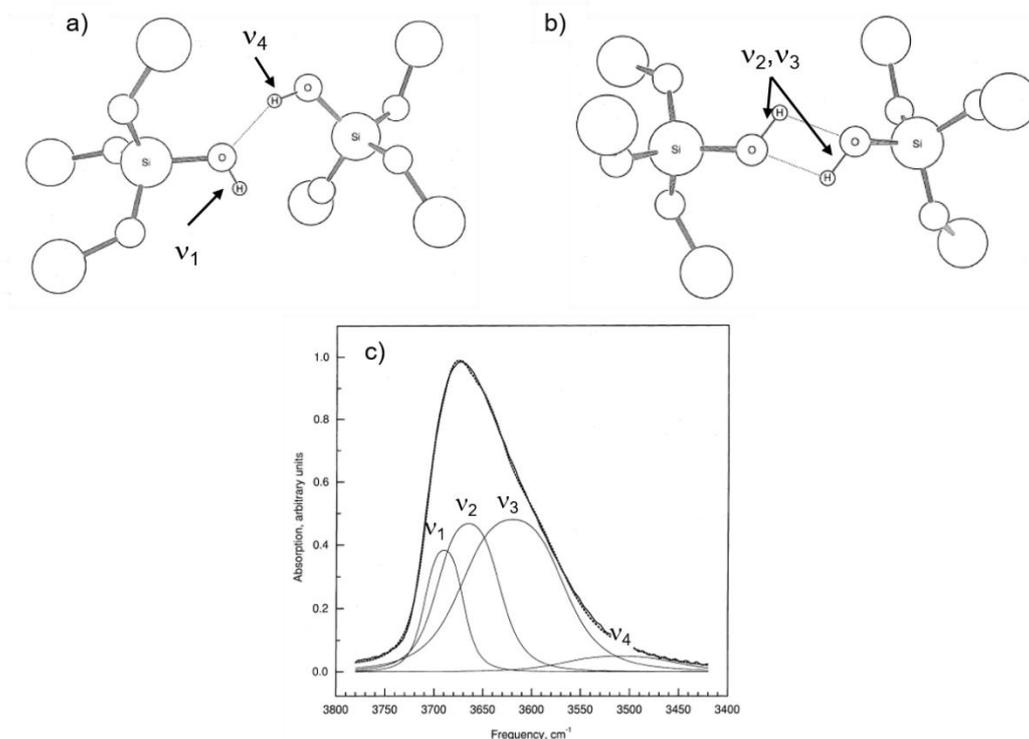


Figure 11.12 – (a,b) Différentes configurations de la liaison hydrogène dans un verre de silice et (c) contributions à la bande d'absorptions centrée à 2,70 µm [101].

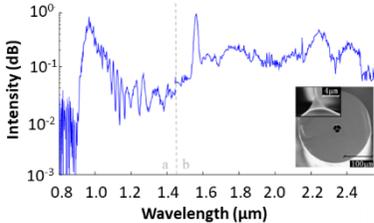
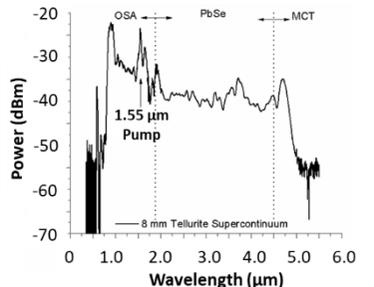
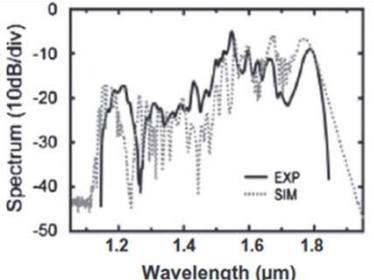
Ces groupements hydroxyles, à défaut d'être éliminés en totalité, peuvent être fortement diminués en employant des procédés de purification. Ces méthodes de purification peuvent concerner les précurseurs avant la synthèse du verre (tels que le pré-séchage des précurseurs ou leur fluoration par réaction sous atmosphère réactive) ou directement la fabrication de ce dernier en réalisant la synthèse sous une atmosphère contrôlée ou en employant des agents déshydratants c'est-à-dire des réactifs présentant une forte affinité pour les groupements hydroxyles tels que des halogénures métalliques. Différentes méthodes de purification référencées dans la littérature seront détaillées dans le Chapitre 4.

3. GENERATION DE SUPERCONTINUUM DANS LES FIBRES TELLURITES

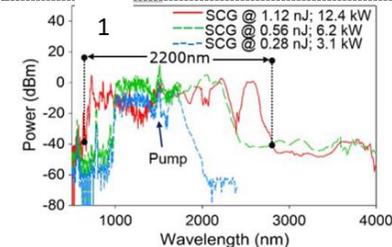
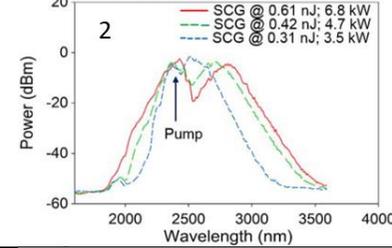
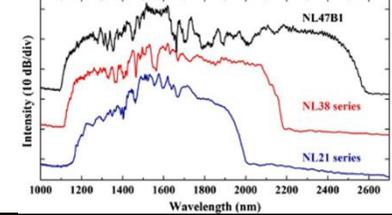
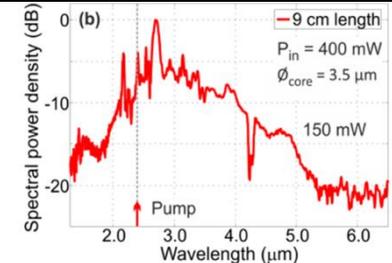
La génération de supercontinua (SCG) dans le moyen-IR à partir de fibres tellurites est envisagée à partir du début des années 2000 avec notamment la fabrication de fibres microstructurées. Les supercontinua (SC) sont des phénomènes optiques qui suscitent un grand intérêt depuis les années 1970 avec les premiers élargissements qui ont vu le jour à partir de verres borosilicates [102]. Le premier supercontinuum généré dans le moyen-IR à partir d'une fibre optique microstructurée en verre de tellurite de composition molaire $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$, de largeur supérieure à 1 µm, voit le jour en 2006 [103]. En 2017, un supercontinuum s'étendant jusqu'à 5,3 µm est obtenu dans une fibre tellurite à saut d'indice [104]. Le Tableau II.4 présente un aperçu des principales contributions de la littérature scientifique mettant en avant la SCG dans les fibres tellurites selon le profil de la fibre : microstructurée, à saut d'indice, fibre effilée ou encore « taper » (i.e. élongation locale de la fibre en l'étirant au moyen de son échauffement de façon à en réduire localement son diamètre ainsi que celui de son cœur). Il est à noter que toutes les fibres considérées disposent de zéro(s) de dispersion (ZDW) dont les valeurs sont relativement faibles ($\text{ZDW} \leq 2 \mu\text{m}$), permettant ainsi à ces fibres d'être pompées à l'aide de sources lasers commerciales.

CHAPITRE 2 – Verres et fibres de tellurite pour l'infrarouge

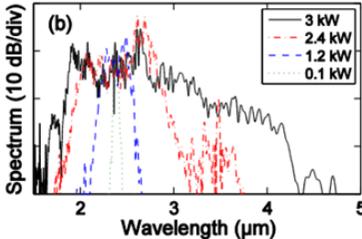
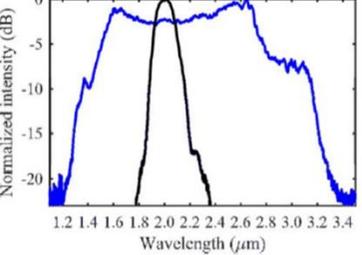
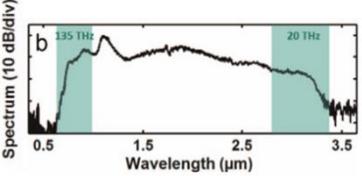
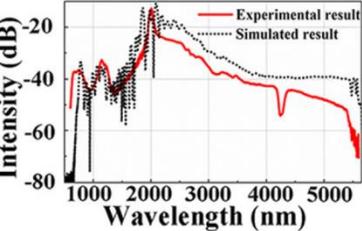
Tableau II.4 - État de l'art des fibres optiques utilisées pour la génération d'un supercontinuum et leurs caractéristiques [41,105].

Année	Composition (% molaire)	Atténuation	ZDW (μm)	λ_{pompe} (μm)	Élargissement	Spectres	Références
Fibres microstructurées							
2006	75TeO ₂ -20ZnO-5Na ₂ O	2 dB/m (@ 1,55 μm)	1,4	1,56	0,9 – 2,5		Delmonte <i>et al.</i> [103]
2008	75TeO ₂ -12ZnO-5PbO-3PbF ₂ -5Nb ₂ O ₅	1,8 dB/m (@ 1,42 μm) 8 dB/m (@ 1,75 μm)	1,38	1,56	0,79 – 4,87		Domachuk <i>et al.</i> [43]
2011	80TeO ₂ -10ZnO-10Na ₂ O	~ 7 dB/m (@ 1,5 μm) ~ 12 dB/m (@ 1,8 μm)	<u>ZDW1</u> 1,19 <u>ZDW2</u> 1,45	1,56	1,0 – 1,8		Savelii <i>et al.</i> [100]

CHAPITRE 2 – Verres et fibres de tellurite pour l'infrarouge

	70TeO ₂ - 20ZnO- 9BaO-1BaCl ₂	1,6 dB/m (@ 1,55 μm)	1,48	1,5	0,6 – 2,8		Belal <i>et al.</i> [106]
2015	70TeO ₂ - 20ZnO- 9BaO-1BaCl ₂	~ 50 dB/m (@ 3,4 μm)	1,48	2,4	2,0 – 3,4		Belal <i>et al.</i> [106]
2019	TeO ₂ -WO ₃ -PbO-(Na ₂ O+Nb ₂ O ₅)	~ 11 dB/m (@ 2,0 μm) ~ 17 dB/m (@ 2,3 μm)	0 ZDW	1,56	1,1 – 2,6		Klimczak <i>et al.</i> [105]
Fibres à saut d'indice							
2017	<u>Cœur</u> : 80TeO ₂ -5ZnO-10Na ₂ O-5ZnF ₂ <u>Gaine</u> : 60TeO ₂ -20Na ₂ O-15GeO ₂ -5ZnO	~ 1 dB/m (@ 2,4 μm) ~ 4 dB/m (@ 3,5 μm)	2,0	2,40	1,3 – 5,3		Kedenburg <i>et al.</i> [104]

CHAPITRE 2 – Verres et fibres de tellurite pour l'infrarouge

2018	<p><u>Cœur</u> : 80TeO₂-5ZnO-10Na₂O-5ZnF₂ <u>Gaine</u> : 60TeO₂-20Na₂O-15GeO₂-5ZnO</p>	<p>< 1 dB/m (@ 1,0 → 2,8 μm) ~ 6,5 dB/m (@ 3,5 μm)</p>	<p><u>ZDW1</u> 2,0 <u>ZDW2</u> 3,2</p>	2,30	1,5 – 4,5		Froidevaux et al. [107]
2019	<p><u>Cœur</u> : TeO₂-Li₂O-WO₃-MO₃-Nb₂O₅ <u>Gaine</u> : TeO₂-ZnO-Na₂O-La₂O₃ 6 barreaux autour du cœur : TeO₂-ZnO-Li₂O-K₂O-Al₂O₃-P₂O₅</p>	-	0 ZDW	2,01	1,2 - 3,3		Trung Nguyen et al. [108]
Tapers							
2015	TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O	<p>~ 1 dB/m (@ 1,73 μm)</p>	<p><u>ZDW1</u> 1,2 <u>ZDW2</u> 3,3</p>	1,73	0,6 – 3,3		Picot-Clemente et al. [109]
2019	<p><u>Cœur</u> : 70TeO₂-20BaF₂-10Y₂O₃ <u>Gaine</u> : 33AlF₃-9BaF₂-17CaF₂-12YF₃-8SrF₂-11MgF₂-10TeO₂</p>	<p>1,7 dB/m (@ 2,0 μm)</p>	<p><u>ZDW1</u> 1,18 - 1,70 <u>ZDW2</u> 1,655 – 4,2</p>	2,01	0,6 – 5,4		Li et al. [110]

On constate à partir du Tableau II.4 que peu de supercontinua s'étendent au-delà de $3,3 \mu\text{m}$: seules les fibres fabriquées à partir de verres purifiés présentent un élargissement spectral allant au-delà de cette longueur d'onde. Le choix des compositions vitreuses doit donc être réalisé minutieusement afin de permettre la génération d'un supercontinuum le plus large possible. Certaines solutions déjà mentionnées précédemment sont donc envisageables, telles que l'emploi d'oxydes présentant une énergie de phonon inférieure à celle de TeO_2 ou l'utilisation d'oxydes ayant peu d'affinités avec les groupements hydroxyles et l'eau qui, comme cela a été présenté précédemment en 2.2.2, sont les principales pollutions concernant les verres de tellurite. Les conditions de synthèse et l'emploi d'agents déshydratants sont également des possibilités. Différentes méthodes de purification reportées dans la littérature seront présentées en Chapitre 4 afin de limiter ces absorptions OH.

La dynamique de génération d'un supercontinuum dépend de l'indice non linéaire du milieu mais également du gain Raman. La connaissance de ce dernier est précieuse, notamment dans le cadre de simulations numériques de SCG qui permettent de guider dans le choix des paramètres optogéométriques de la fibre (dimensions, indices, etc.). Il est possible d'estimer ce gain à partir de spectres Raman donnant également des informations concernant la structure du verre et permettant de comprendre l'évolution des différentes propriétés (thermiques, optiques, mécaniques, etc.) en fonction de la composition.

4. SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est basée sur le principe de la diffusion Raman spontanée évoquée en Chapitre 1 (paragraphe 2.4.2), résultant de l'interaction lumière-matière. En effet, en 1928, Raman et Krishnan [111] ont démontré qu'un rayon lumineux, transmis après avoir traversé un milieu (gazeux, solide ou liquide), contient en plus de sa fréquence originelle des modes décalés en fréquence (le prix Nobel de physique leur est attribué en 1930 pour cette découverte). Ces nouvelles fréquences sont essentiellement dues aux liaisons chimiques présentes au sein d'un matériau, disposant chacune d'une fréquence de vibration qui lui est propre. Ainsi, il est possible, à partir de la spectroscopie Raman réalisée sur un échantillon d'obtenir des informations sur la structure de ce dernier en remontant à la nature des liaisons chimiques qui le constituent. Cette technique de caractérisation présente néanmoins un inconvénient puisque l'effet Raman est un phénomène très peu intense du fait qu'un photon sur un million est diffusé, contrairement à la fluorescence où un photon sur dix mille le sera [112]. De ce fait, cette spectroscopie est considérée comme étant peu sensible, ne pouvant pas détecter les faibles concentrations de liaisons. De plus, les difficultés de réglages rencontrées à cette époque font que la spectrométrie IR a été préférée à la spectrométrie Raman jusqu'aux années 1970 [113]. C'est pourquoi le développement des sources lasers à partir des années 1960 a donné un nouvel élan à la spectroscopie Raman. En effet, leur monochromaticité, leur grande intensité ainsi que leur faible divergence en font des sources de choix pour le développement de cette technique, permettant des temps de mesure très courts ainsi que la non-destruction des échantillons analysés.

Un spectre obtenu par spectroscopie Raman sur un échantillon vitreux sera donc composé de plusieurs bandes (i.e. modes) caractéristiques (Figure II.13), qui doivent ensuite être identifiées et reliées à des liaisons ou des unités structurales. Il est à noter que la position des différentes bandes est indiquée en nombre d'onde (cm^{-1}). Toutefois, ces valeurs ne sont pas absolues : l'origine coïncide avec le nombre d'onde du rayon d'excitation.

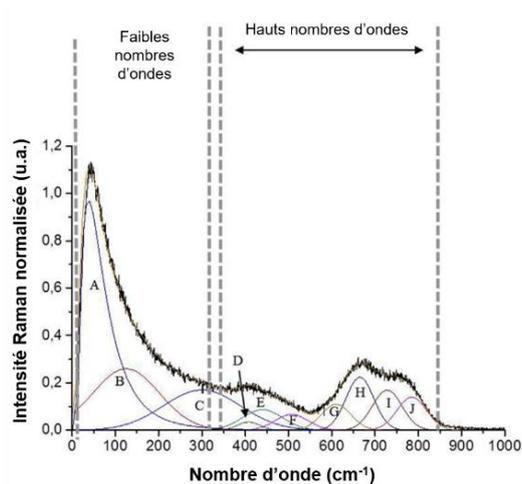


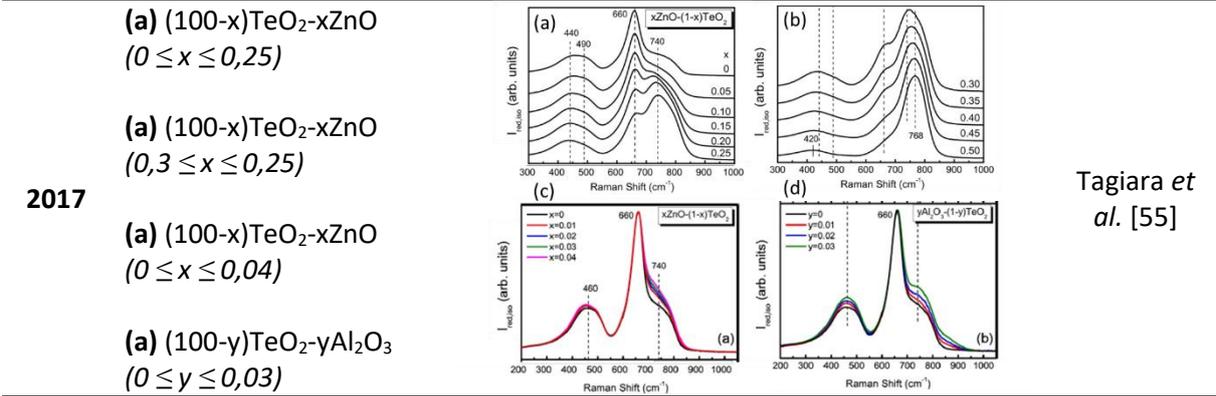
Figure II.13 – Exemple de décomposition d'un spectre Raman obtenu à partir d'un verre TZN 80-15-5 [61].

L'évolution des spectres est regardée pour des séries de verres en faisant varier la composition. Comme mentionné précédemment, la décomposition de chacun de ces spectres permet de relier la composition des verres à leur structure, puis à certaines de leurs propriétés (mécanique, optique, thermique, etc.). C'est pourquoi les évolutions en intensité de certains pics caractéristiques de liaisons (Te-O-Te, par exemple) ou d'unités structurales bien définies (TeO_3 , TeO_{3+1} , TeO_4 , etc) vont être particulièrement analysées afin d'illustrer, par exemple, une dépolymérisation du réseau par l'ajout d'oxyde modificateur dans un verre [55]. Sekiya *et al.* [114] ont d'abord étudié TeO_2 sous forme amorphe, puis Noguera *et al.* [115] l'ont comparé aux différentes phases cristallines ($\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$) afin de pouvoir attribuer les différents modes de vibration de Te-O aux polyèdres TeO_3 et TeO_4 , caractéristiques des tellurites. De nombreux spectres Raman relatifs aux verres de tellurite (issus de diagrammes binaires et ternaires) ont ensuite été étudiés et sont recensés dans la littérature. Un aperçu des différentes études réalisées et publiées est disponible dans le Tableau II.5.

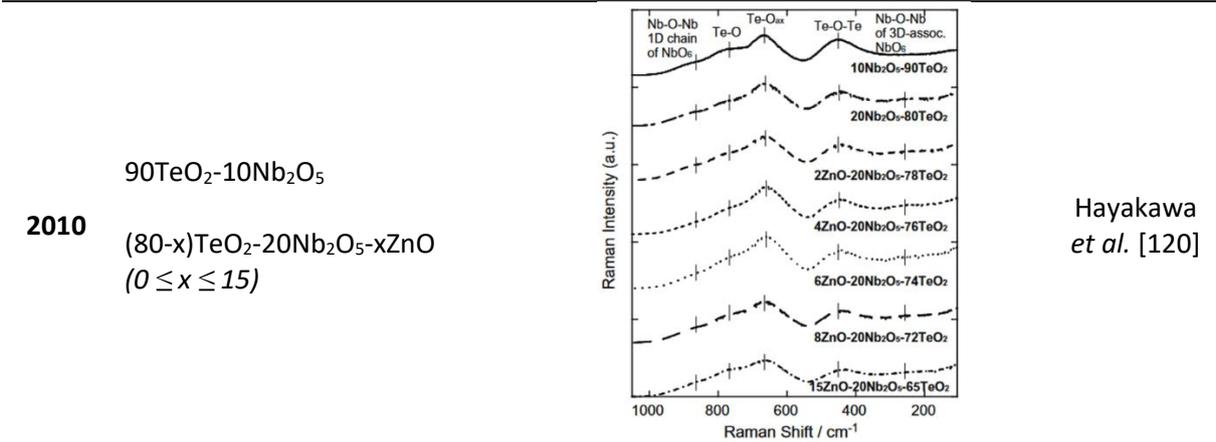
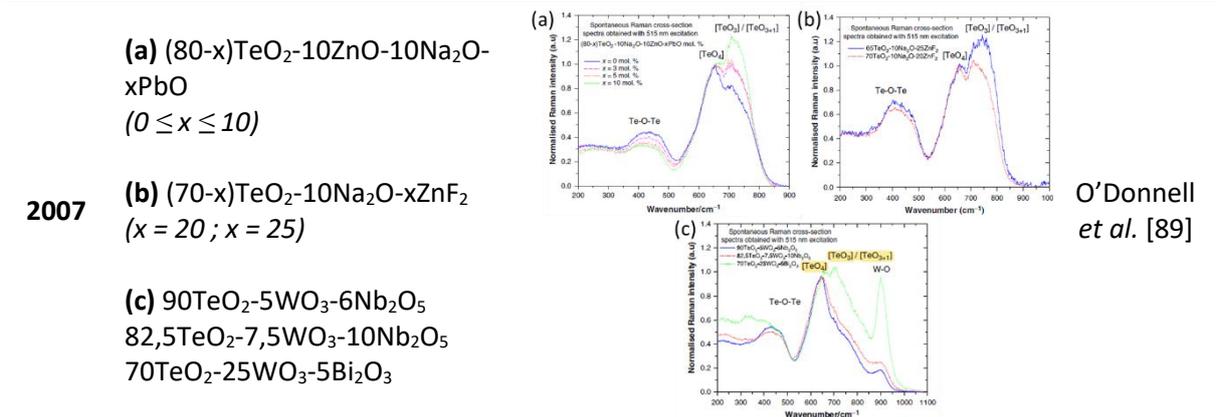
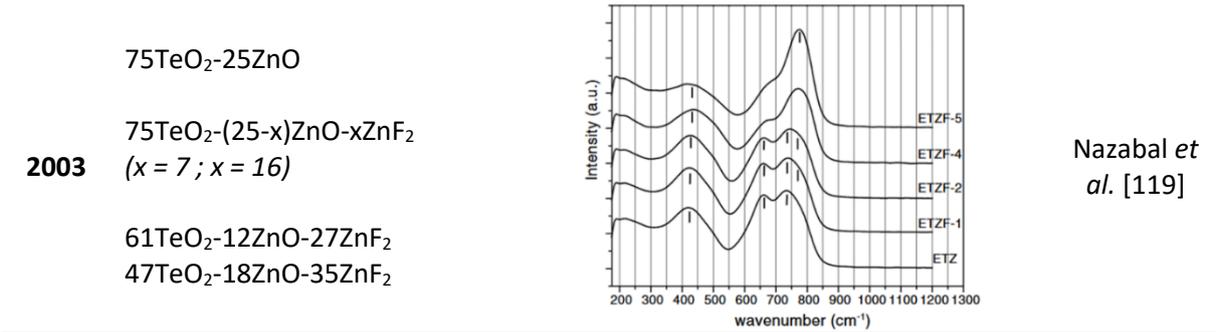
CHAPITRE 2 – Verres et fibres de tellurite pour l'infrarouge

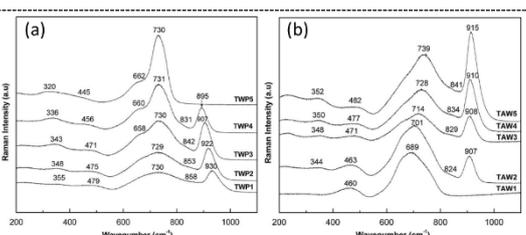
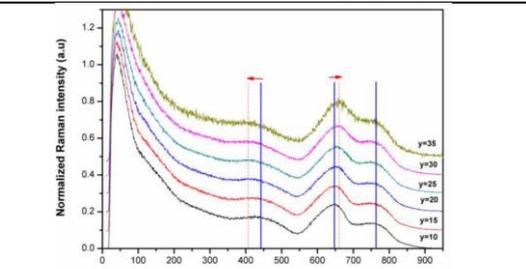
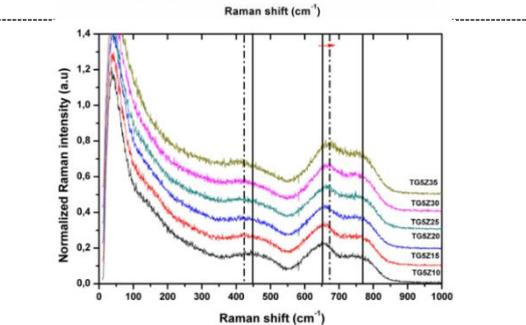
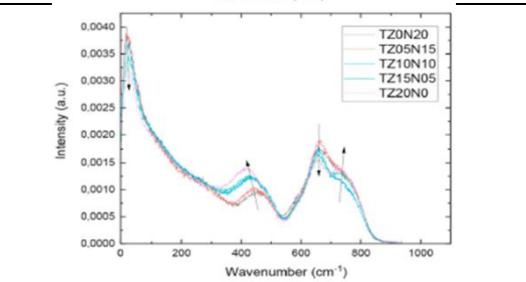
Tableau II.5 - État de l'art des spectres Raman acquis sur des échantillons en verre de tellurite.

Année	Compositions	Spectres	Références
Diagrammes Binaires			
1992	<p>(a) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{NaO}_{1/2}$ $(0 \leq x \leq 50)$</p> <p>(b) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TlO}_{1/2}$ $(0 \leq x \leq 66)$</p> <p>(c) $70\text{TeO}_2-30\text{MO}_{1/2}$ $(M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K et Rb})$</p>		Sekiya <i>et al.</i> [114]
1994	<p>(a) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BaO}$ $(0 \leq x \leq 36)$</p> <p>(b) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}$ $(0 \leq x \leq 40)$</p> <p>(c) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{ZnO}$ $(0 \leq x \leq 40)$</p> <p>(d) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{SrO}$ $(x = 0 ; x = 11)$</p> <p>(e) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BaO}$ $(x = 20 ; x = 36)$</p>		Sekiya <i>et al.</i> [116]
1995	<p>(a) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{LaO}_{3/2}$ $(0 \leq x \leq 25)$</p> <p>(b) $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{InO}_{3/2}$ $(0 \leq x \leq 23)$</p> <p>(c) TeO_2, $90\text{TeO}_2-10\text{YO}_{3/2}$, $90\text{TeO}_2-10\text{ThO}_2$, $95\text{TeO}_2-5\text{HfO}_2$</p>		Sekiya <i>et al.</i> [117]
2010	<p>$(100-x)\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ $(10 \leq x \leq 40)$</p>		Upender <i>et al.</i> [118]



Diagrammes Ternaires & Verres plus complexes



	<p>(a) $60\text{TeO}_2-(40-x)\text{WO}_3-x\text{PbO}$ ($0 \leq x \leq 40$)</p> <p>(a) $(85-x)\text{TeO}_2-15\text{Ag}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ($0 \leq x \leq 40$)</p>		<p>Upender <i>et al.</i> [118]</p>
<p>2012</p>	<p>$(90-x)\text{TeO}_2-x\text{MO}-10\text{Na}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ba}$)</p>	<p>Pas de spectre présenté dans la publication (seulement les intensités des modes reportées sur un graphique)</p>	<p>Manning <i>et al.</i> [60]</p>
	<p>$(95-x)\text{TeO}_2-5\text{TiO}_2-x\text{ZnO}$ ($10 \leq x \leq 35$)</p>		<p>Ghribi <i>et al.</i> [121]</p>
<p>2015</p>	<p>$(95-x)\text{TeO}_2-5\text{GeO}_2-x\text{ZnO}$ ($10 \leq x \leq 35$)</p>		<p>Ghribi <i>et al.</i> [122]</p>
<p>2021</p>	<p>$80\text{TeO}_2-x\text{ZnO}-(10-x)\text{Na}_2\text{O}$</p>		<p>De Clermont-Gallerande <i>et al.</i> [57]</p>

À partir de l'acquisition de spectres, la valeur du gain Raman peut être calculée : il s'agit de l'amplification du signal de pompe. Des valeurs sont également référencées dans la littérature pour des verres de tellurite. Rivero *et al.* [49], ont notamment mesuré des valeurs de gains Raman de 38×10^{-13} m/W et 26×10^{-13} m/W pour des verres de compositions respectives : $85\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$ et $85\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-5\text{MgO}$ pour une excitation réalisée à 1064 nm.

Toutefois, comme précédemment mentionné, la spectrométrie Raman est assez peu sensible du fait qu'elle exploite l'effet Raman dit « spontané ». Une méthode a été mise au point afin de forcer l'excitation d'une liaison chimique en utilisant une différence de fréquences, entre l'onde excitatrice de fréquence ω_p et le signal de l'onde Stokes ω_s , pour laquelle une liaison vibre activement [123]. La modulation induite du signal permet donc à un mélange à quatre ondes alors d'avoir lieu, menant à la création d'une onde anti-Stokes de fréquence $\omega_{AS}=2\omega_p-\omega_s$ (Figure II.14). Ce type de spectroscopie présente l'avantage de pouvoir sélectionner la liaison à observer en faisant varier cette différence. Il s'agit de la spectroscopie par diffusion Raman anti-Stokes cohérente (CARS : *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*) qui a vu le jour en 1982 [124].

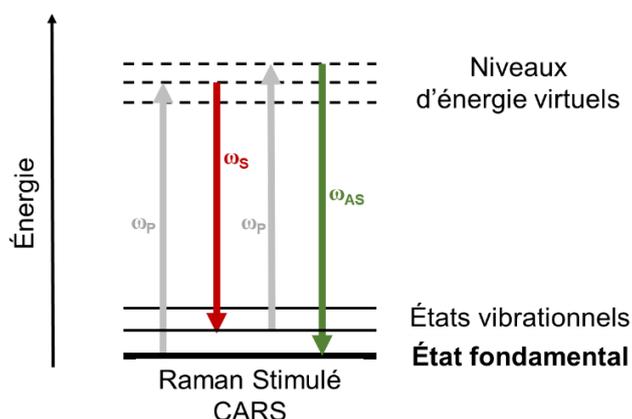


Figure II.14 - Schéma de principe de l'effet Raman stimulé CARS.

5. CONCLUSION

L'étude des différentes caractéristiques des tellurites, comparées à celles des autres familles de verres (voir récapitulatif en Tableau II.1), nous a conduit à travailler avec ces matériaux en vue de futures applications dans le moyen-IR. En effet, en plus de leur facilité de mise en forme, leur forte non-linéarité ainsi que leur fenêtre de transparence allant du domaine du visible jusqu'à environ $6 \mu\text{m}$ les rendent particulièrement intéressants pour la fabrication de fibres optiques.

Dans les chapitres suivants, nous travaillerons exclusivement à partir de verres de tellurite issus du diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) étudié par Maldonado *et al.* [125]. La synthèse des verres et la fabrication des fibres optiques seront décrites. Une étude de la structure du verre par spectroscopie Raman sera effectuée et mise en relation avec leur aptitude au fibrage. La purification de ces verres sera également présentée ainsi que les résultats associés obtenus sur fibres optiques. De plus, des fibres aux profils spéciaux et/ou multimatériaux seront fabriquées et exploitées pour réaliser notamment de l'imagerie multiphoton.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Chen, H., Gao, L., Qin, Z., Ge, Y., Khan, K., Song, Y., Xie, G., Xu, S., and Zhang, H. "Recent Advances of Low-Dimensional Materials in Mid- and Far-Infrared Photonics." *Applied Materials Today*, Vol. 21, 2020, p. 100800. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100800>.
- [2] Gaz de l'atmosphère et température, par Cathy Clerbaux. *Le climat en questions*. <https://www.climat-en-questions.fr/reponse/mecanismes-devolution/gaz-latmosphere-temperature-par-cathy-clerbaux>. Accessed Aug. 2, 2022.
- [3] Caillaud, C. *Élaborations et Caractérisations de Fibres Optiques Microstructurées En Verres de Chalcogénures Pour Le Moyen Infrarouge*. Université de Rennes 1, 2016.
- [4] Polidori, G., Kinne, M., Mereu, T., Beaumont, F., and Kinne, M. "Medical Infrared Thermography in Back Pain Osteopathic Management." *Complementary Therapies in Medicine*, Vol. 39, 2018, pp. 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.ctim.2018.05.010>.
- [5] Ring, E. F. J., and Ammer, K. "Infrared Thermal Imaging in Medicine." *Physiological Measurement*, Vol. 33, No. 3, 2012, pp. R33–R46. <https://doi.org/10.1088/0967-3334/33/3/R33>.
- [6] Provino, L., Monteville, A., Landais, D., Le Goffic, O., Haboucha, A., Taunay, T., and Mechin, D. "Les fibres microstructurées : 20 ans d'existence et un vaste éventail d'applications." *Photoniques*, No. 99, 2019, pp. 40–44. <https://doi.org/10.1051/photon/20199940>.
- [7] Bureau, B., Bousard-Pledel, C., Le Coq, D., Keirsse, J., Michel, K., Jouan, T., and Lucas, J. Infrared Fiber Sensors for Applications in Chemistry and Biology. Presented at the International Symposium on Photonic Glass, Shanghai, China, 2003.
- [8] Gilles, C. *Optique intégrée pour sources largement accordables moyen-infrarouge*. Université Paris-Saclay, Palaiseau, 2017.
- [9] Price, J. H. V., Monro, T. M., Ebendorff-Heidepriem, H., Poletti, F., Finazzi, V., Leong, J. Y. Y., Petropoulos, P., Flanagan, J. C., Brambilla, G., Feng, X., and Richardson, D. J. Non-Silica Microstructured Optical Fibers for Mid-IR Supercontinuum Generation from 2 μm - 5 μm . Presented at the Lasers and Applications in Science and Engineering, San Jose, CA, 2006.
- [10] Yan, K., Vu, K., and Madden, S. "Internal Gain in Er-Doped As₂S₃ Chalcogenide Planar Waveguides." *Optics Letters*, Vol. 40, No. 5, 2015, p. 796. <https://doi.org/10.1364/OL.40.000796>.
- [11] Knotek, P., Kutálek, P., Černošková, E., Vlček, M., and Tichý, L. "The Density, Nanohardness and Some Optical Properties of As–S and As–Se Chalcogenide Bulk Glasses and Thin Films." *RSC Advances*, Vol. 10, No. 70, 2020, pp. 42744–42753. <https://doi.org/10.1039/D0RA08939G>.
- [12] Troles, J., Shiryayev, V., Churbanov, M., Houizot, P., Brilland, L., Desevedavy, F., Charpentier, F., Pain, T., Snopatin, G., and Adam, J. L. "GeSe₄ Glass Fibres with Low Optical Losses in the Mid-IR." *Optical Materials*, Vol. 32, No. 1, 2009, pp. 212–215. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.07.024>.
- [13] Houizot, P., Smektala, F., Couderc, V., Troles, J., and Grossard, L. "Selenide Glass Single Mode Optical Fiber for Nonlinear Optics." *Optical Materials*, Vol. 29, No. 6, 2007, pp. 651–656. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.022>.
- [14] Smektala, F., Quemard, C., Couderc, V., and Barthélémy, A. "Non-Linear Optical Properties of Chalcogenide Glasses Measured by Z-Scan." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 274, Nos. 1–3, 2000, pp. 232–237. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00215-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00215-5).
- [15] Xia, C., Kumar, M., Kulkarni, O. P., Islam, M. N., Terry, F. L., Freeman, M. J., Poulain, M., and Mazé, G. "Mid-Infrared Supercontinuum Generation to 4.5 μm in ZBLAN Fluoride Fibers by Nanosecond Diode Pumping." *Optics Letters*, Vol. 31, No. 17, 2006, p. 3.
- [16] Moffatt, J. E., Tsiminis, G., Klantsataya, E., Henderson-Sapir, O., Smith, B. W., Spooner, N. A., and Ottaway, D. J. "In-Fiber Measurement of the Erbium-Doped ZBLAN ⁴I_{13/2} State Energy Transfer Parameter." *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 38, No. 2, 2021, p. 415. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.412138>.
- [17] Lu, H. Development of ZBLAN Fiber-Based Components. Montreal, Québec (CA), 2011.

- [18] Srinivasan, B., Jain, R. K., and Monnom, G. "Indirect Measurement of the Magnitude of Ion Clustering at High Doping Densities in Er:ZBLAN Fibers." *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 17, No. 2, 2000, p. 178. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.17.000178>.
- [19] Golding, P. S., Jackson, S. D., King, T. A., and Pollnau, M. "Energy Transfer Processes in Er³⁺-Doped and Er³⁺, Pr³⁺-Codoped ZBLAN Glasses." *Physical Review B*, Vol. 62, No. 2, 2000, pp. 856–864. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.856>.
- [20] Pollnau, M., and Jackson, S. D. "Erbium 3- μ m Fiber Lasers." *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 8, No. 4, 2002, pp. 956–956. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2002.802775>.
- [21] Agrawal, G. P. *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, London, United Kingdom; San Diego, CA, United States, 2019.
- [22] Vogel, E. M. "Glasses as Nonlinear Photonic Materials." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, No. 5, 1989, pp. 719–724. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06207.x>.
- [23] Quimby, R. S., Miniscalco, W. J., and Thompson, B. "Clustering in Erbium-doped Silica Glass Fibers Analyzed Using 980 nm Excited-state Absorption." *Journal of Applied Physics*, Vol. 76, No. 8, 1994, pp. 4472–4478. <https://doi.org/10.1063/1.357278>.
- [24] Engelbrecht, M., Haxsen, F., Wandt, D., and Kracht, D. "Wavelength Resolved Intracavity Measurement of the Cross Sections of a Tm-Doped Fiber." *Optics Express*, Vol. 16, No. 3, 2008, p. 1610. <https://doi.org/10.1364/OE.16.001610>.
- [25] Wang, X., Hu, L., Xu, W., Wang, S., Zhang, L., Yu, C., and Chen, D. "Spectroscopic Properties of Ho³⁺ and Al³⁺ Co-Doped Silica Glass for 2-Mm Laser Materials." *Journal of Luminescence*, Vol. 166, 2015, pp. 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.055>.
- [26] Kumar, V. V. R., George, A., Reeves, W., Knight, J., Russell, P., Omenetto, F., and Taylor, A. "Extruded Soft Glass Photonic Crystal Fiber for Ultrabroad Supercontinuum Generation." *Optics Express*, Vol. 10, No. 25, 2002, p. 1520. <https://doi.org/10.1364/OE.10.001520>.
- [27] Savellii, I. *Fibres Optiques à Coeur Suspensé En Verre d'oxyde de Tellure et Génération d'effets Non Linéaires Dans l'infrarouge Au-Delà de 2 Microns*. Université de Bourgogne-Franche-Comté, 2012.
- [28] Liu, X., Kuan, P., Li, D., Gao, S., Wang, X., Zhang, L., Hu, L., and Chen, D. "Heavily Ho³⁺-Doped Lead Silicate Glass Fiber for ~2 μ m Fiber Lasers." *Optical Materials Express*, Vol. 6, No. 4, 2016, p. 1093. <https://doi.org/10.1364/OME.6.001093>.
- [29] Bettinelli, M., and Ingleto, G. "Energy Transfer between Tb³⁺ and Tm³⁺ in a Lead Silicate Glass." *Journal of Luminescence*, Vol. 43, No. 2, 1989, pp. 115–119. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(89\)90033-1](https://doi.org/10.1016/0022-2313(89)90033-1).
- [30] Campbell, J. H., Suratwala, T. I., Thorsness, C. B., Hayden, J. S., Thorne, A. J., Cimino, J. M., Marker III, A. J., Takeuchi, K., Smolley, M., and Ficini-Dorn, G. F. "Continuous Melting of Phosphate Laser Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 263–264, 2000, pp. 342–357. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00675-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00675-4).
- [31] Campbell, J. H., and Suratwala, T. I. "Nd-Doped Phosphate Glasses for High-Energy/High-Peak-Power Lasers." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 263–264, 2000, pp. 318–341. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00645-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00645-6).
- [32] Egorova, O. N., Semjonov, S. L., Velmiskin, V. V., Yatsenko, Yu. P., Sverchkov, S. E., Galagan, B. I., Denker, B. I., and Dianov, E. M. "Phosphate-Core Silica-Clad Er/Yb-Doped Optical Fiber and Cladding Pumped Laser." *Optics Express*, Vol. 22, No. 7, 2014, p. 7632. <https://doi.org/10.1364/OE.22.007632>.
- [33] Higby, P. L., and Aggarwal, I. D. "Properties of Barium Gallium Germanate Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 163, No. 3, 1993, pp. 303–308. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91308-P](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91308-P).
- [34] Wen, X., Tang, G., Yang, Q., Chen, X., Qian, Q., Zhang, Q., and Yang, Z. "Highly Tm³⁺ Doped Germanate Glass and Its Single Mode Fiber for 2.0 μ m Laser." *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 1, 2016, p. 20344. <https://doi.org/10.1038/srep20344>.

- [35] Jha, A. "Rare-Earth Ion Doped TeO₂ and GeO₂ Glasses as Laser Materials." *Progress in Materials Science*, 2012, p. 66.
- [36] Lin, A., Zhang, A., Bushong, E. J., and Toulouse, J. "Solid-Core Tellurite Glass Fiber for Infrared and Nonlinear Applications." *Optics Express*, Vol. 17, No. 19, 2009, p. 16716. <https://doi.org/10.1364/OE.17.016716>.
- [37] Gomes, L., Oermann, M., Ebendorff-Heidepriem, H., Ottaway, D., Monroe, T., Felipe Henriques Librantz, A., and Jackson, S. D. "Energy Level Decay and Excited State Absorption Processes in Erbium-Doped Tellurite Glass." *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, No. 8, 2011, p. 083111. <https://doi.org/10.1063/1.3651399>.
- [38] Singh, S., Uitert, L. G. V., and Grodkiewicz, W. H. "Laser Spectroscopic Properties of Nd³⁺-Doped Tellurite Glasses." *OPTICS COMMUNICATIONS*, Vol. 17, No. 3, 1976, p. 5.
- [39] Lousteau, J., Mura, E., Rondinelli, M., Boetti, N. G., Heidt, A., Richardson, D. J., Honkanen, S., and Milanese, D. New Developments in Tellurite Glass Fibers. Presented at the Workshop on Specialty Optical Fibers and their Applications, Sigtuna, 2013.
- [40] Berzelius, J. "Tellurite Glasses." *Annal Physike Chemie*, Vol. 32, 1834, p. 577.
- [41] Rivera, V. A. G., and Manzani, D., Eds. *Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications*. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [42] Stanworth, J. E. "Tellurite Glasses." *Nature*, Vol. 169, 1952, pp. 581–582.
- [43] Domachuk, P., Wolchover, N. A., Cronin-Golomb, M., Wang, A., George, A. K., Cordeiro, C. M. B., Knight, J. C., and Omenetto, F. G. "Over 4000 nm Bandwidth of Mid-IR Supercontinuum Generation in Sub-Centimeter Segments of Highly Nonlinear Tellurite PCFs." *Optics Express*, Vol. 16, No. 10, 2008, p. 7161. <https://doi.org/10.1364/OE.16.007161>.
- [44] Feng, X., Loh, W. H., Flanagan, J. C., Camerlingo, A., Dasgupta, S., Petropoulos, P., Horak, P., Frampton, K. E., White, N. M., Price, J. H., Rutt, H. N., and Richardson, D. J. "Single-Mode Tellurite Glass Holey Fiber with Extremely Large Mode Area for Infrared Nonlinear Applications." *Optics Express*, Vol. 16, No. 18, 2008, p. 13651. <https://doi.org/10.1364/OE.16.013651>.
- [45] Liao, M., Yan, X., Qin, G., Chaudhari, C., Suzuki, T., and Ohishi, Y. "A Highly Non-Linear Tellurite Microstructure Fiber with Multi-Ring Holes for Supercontinuum Generation." *Optics Express*, Vol. 17, No. 18, 2009, p. 15481. <https://doi.org/10.1364/OE.17.015481>.
- [46] Lin, A., Rysanyanskiy, A., and Toulouse, J. "Fabrication and Characterization of a Water-Free Mid-Infrared Fluorotellurite Glass." *Optics Letters*, Vol. 36, No. 5, 2011, p. 740. <https://doi.org/10.1364/OL.36.000740>.
- [47] Mirgorodsky, A. P., Soulis, M., Thomas, P., Merle-Méjean, T., and Smirnov, M. "Ab Initio Study of the Nonlinear Optical Susceptibility of Te O 2 -Based Glasses." *Physical Review B*, Vol. 73, No. 13, 2006, p. 134206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.134206>.
- [48] El Mallawany, R. *Tellurite Glasses Handbook, Physical Properties and Data, Second Ed.* Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, United States of America, 2012.
- [49] Rivero, C., Stegeman, R., Couzi, M., Talaga, D., Cardinal, T., Richardson, K., and Stegeman, G. "Resolved Discrepancies between Visible Spontaneous Raman Cross-Section and Direct near-Infrared Raman Gain Measurements in TeO₂-Based Glasses." *Optics Express*, Vol. 13, No. 12, 2005, p. 4759. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.004759>.
- [50] Wang, J. S., Vogel, E. M., and Snitzer, E. "Tellurite Glass: A New Candidate for Fiber Devices." *Optical Materials*, Vol. 3, 1994, pp. 187–203.
- [51] El-Mallawany, R., Abdalla, M. D., and Ahmed, I. A. "New Tellurite Glass: Optical Properties." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, Nos. 2–3, 2008, pp. 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.040>.
- [52] Dietzel, A. "Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten." *Materials Science*, Vol. 48, No. 1, 1942, p. 15.
- [53] Barton, J., and Guillemet, C. *Le verre, science et technologie*. EDP sciences, Les Ulis, 2005.
- [54] Jeansannetas, B., Blanchandin, S., Thomas, P., Marchet, P., Champarnaud-Mesjard, J. C., Merle-Méjean, T., Frit, B., Nazabal, V., Fargin, E., Le Flem, G., Martin, M. O., Bousquet, B., Canioni, L., Le

- Boiteux, S., Segonds, P., and Sarger, L. "Glass Structure and Optical Nonlinearities in Thallium(I) Tellurium(IV) Oxide Glasses." *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 146, No. 2, 1999, pp. 329–335. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8355>.
- [55] Tagiara, N. S., Palles, D., Simandiras, E. D., Psycharis, V., Kyritsis, A., and Kamitsos, E. I. "Synthesis, Thermal and Structural Properties of Pure TeO₂ Glass and Zinc-Tellurite Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 457, 2017, pp. 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.033>.
- [56] Lin, J., Huang, W., Ma, L., Bian, Q., Qin, S., Wei, H., and Chen, J. "Crystallization of TeO₂-Nb₂O₅ Glasses and Their Network Structural Evolution." *Materials Science-Poland*, Vol. 27, No. 1, 2009, p. 10.
- [57] Villegas, M. A., and Navarro, J. M. F. "Physical and Structural Properties of Glasses in the TeO₂-TiO₂-Nb₂O₅ System." *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, No. 7, 2007, pp. 2715–2723. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.12.003>.
- [58] Lesniak, M., Zeid, J., Starzyk, B., Kochanowicz, M., Kuwik, M., Zmojda, J., Miluski, P., Baranowska, A., Dorosz, J., Pisarski, W., Pisarska, J., and Dorosz, D. "Investigation of the TeO₂/GeO₂ Ratio on the Spectroscopic Properties of Eu³⁺-Doped Oxide Glasses for Optical Fiber Application." *Materials*, Vol. 15, No. 1, 2021, p. 117. <https://doi.org/10.3390/ma15010117>.
- [59] Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J., Frit, B., and Chagraoui, A. "New Investigations within the TeO₂-WO₃ System: Phase Equilibrium Diagram and Glass Crystallization." *Journal of Materials Science*, Vol. 34, 1999, pp. 4285–4292. <https://doi.org/10.1023/a:1004667223028>.
- [60] Manning, S., Ebendorff-Heidepriem, H., and Monroe, T. M. "Ternary Tellurite Glasses for the Fabrication of Nonlinear Optical Fibres." *Optical Materials Express*, Vol. 2, No. 2, 2012, p. 140. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000140>.
- [61] De Clermont-Gallerande, J., Saito, S., Colas, M., Thomas, P., and Hayakawa, T. "New Understanding of TeO₂-ZnO-Na₂O Ternary Glass System." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 854, 2021, p. 157072. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157072>.
- [62] Strutynski, C., Evrard, M., Gendre, A. L., Maldonado, A., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J.-C., and Smektala, F. "Physicochemical Properties and Fiber-Drawing Ability of Tellurite Glasses in the TeO₂-ZnO-Y₂O₃ Ternary System." *Materials*, Vol. 15, 2022, p. 13.
- [63] Hrabovsky, J., Desevedavy, F., Strizik, L., Gadret, G., Kalenda, P., Frumarova, B., Benes, L., Slang, S., Veis, M., Wagner, T., and Smektala, F. "Glass Formation and Properties of the TeO₂-ZnO-BaO Tellurite Optical Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 582, 2022, p. 121445. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121445>.
- [64] Çelikkilek, M., Ersundu, A. E., and Aydin, S. "Preparation and Characterization of TeO₂-WO₃-Li₂O Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 378, 2013, pp. 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.020>.
- [65] Michel, J. C., Morin, D., and Auzel, F. "Propriétés spectroscopiques et effet laser d'un verre tellurite et d'un verre phosphate fortement dopés en néodyme." *Revue de Physique Appliquée*, Vol. 13, No. 12, 1978, pp. 859–866. <https://doi.org/10.1051/rphysap:019780013012085900>.
- [66] Shen, X., Cheng, G., Zhang, L., and Wei, W. "Fabrication of a Hybrid-Cladding Tellurite Glass Fiber Doped with Tm³⁺ and Ho³⁺." *Journal of Luminescence*, Vol. 227, 2020, p. 117540. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117540>.
- [67] Anashkina, E. A. "Laser Sources Based on Rare-Earth Ion Doped Tellurite Glass Fibers and Microspheres." *Fibers*, Vol. 8, No. 5, 2020, p. 30. <https://doi.org/10.3390/fib8050030>.
- [68] Narro-García, R., Desirena, H., Chillcce, E. F., Barbosa, L. C., Rodriguez, E., and De la Rosa, E. "Optical and Spectroscopic Characterization of Er³⁺-Yb³⁺ co-Doped Tellurite Glasses and Fibers." *Optics Communications*, Vol. 317, 2014, pp. 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.11.056>.
- [69] Kilic, G., Issever, U. G., and Ilik, E. "Characterization of Er³⁺ Doped ZnTeTa Semiconducting Oxide Glass." *Journal of Materials Science*, 2019, p. 11.

- [70] Hamani, D., Plat, A., Colas, M., Cornette, J., Masson, O., Mirgorodsky, A. P., and Thomas, P. "Origin of the Strong Optical Nonlinearity of Tellurium Oxide-Based Compounds: The Specific Case of BaTe₂O₆." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 661, 2016, pp. 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.160>.
- [71] Champarnaud-Mesjard, J. C., Blanchandin, S., Thomas, P., Mirgorodsky, A., Merle-Mejean, T., and Frit, B. "Crystal Structure, Raman Spectrum and Lattice Dynamics of a New Metastable Form of Tellurium Dioxide: γ -TeO₂." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, p. 9.
- [72] Ceriotti, M., Pietrucci, F., and Bernasconi, M. "Ab Initio Study of the Vibrational Properties of Crystalline TeO₂: The α , β , and γ Phases." *Physical Review B*, Vol. 73, No. 10, 2006, p. 104304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104304>.
- [73] Ren, G., Song, H., Dan, J., Li, J., Pan, P., Yang, Z., Xiao, J., and Xu, J. "Thermal Analysis and Machinability for Laser-Assisted Machining of Fused Silica." *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 148, 2020, p. 119078. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119078>.
- [74] Shen, J., Green, D. J., Tressler, R. E., and Shelleman, D. L. "Stress Relaxation of a Soda Lime Silicate Glass below the Glass Transition Temperature." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 324, No. 3, 2003, pp. 277–288. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00260-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00260-6).
- [75] O'Donnell, M. D., Miller, C. A., Furniss, D., Tikhomirov, V. K., and Seddon, A. B. "Fluorotellurite Glasses with Improved Mid-Infrared Transmission." *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 331, Nos. 1–3, 2003, pp. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.081>.
- [76] Rivero, C., Richardson, K., Stegeman, R., Stegeman, G., Cardinal, T., Fargin, E., Couzi, M., and Rodriguez, V. "Quantifying Raman Gain Coefficients in Tellurite Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 345–346, 2004, pp. 396–401. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.051>.
- [77] Kim, S.-H., Yoko, T., and Sakka, S. "Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glass." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, No. 10, 1993, pp. 2486–2490. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03970.x>.
- [78] Hrubý, A. "Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means of DTA." *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. 22, No. 11, 1972, pp. 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/BF01690134>.
- [79] Feng, X., Mairaj, A. K., Hewak, D. W., and Monro, T. M. "Nonsilica Glasses for Holey Fibers." *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 23, No. 6, 2005, pp. 2046–2054. <https://doi.org/10.1109/JLT.2005.849945>.
- [80] Désévéday, F., Strutynski, C., Lemièrre, A., Mathey, P., Gadret, G., Jules, J.-C., Kibler, B., and Smektala, F. "Review of Tellurite Glasses Purification Issues for Mid-IR Optical Fiber Applications." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 00, 2020, p. 18.
- [81] Karabulut, M., Marasinghe, G. K., Click, C. A., Metwalli, E., Brow, R. K., Booth, C. H., Bucher, J. J., Shuh, D. K., Suratwala, T. I., and Campbell, J. H. "XAFS Investigation of Platinum Impurities in Phosphate Glasses." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 5, 2004, pp. 1093–1099. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00228.x>.
- [82] Boiruchon, D., Desevedavy, F., Chenu, S., Strutynski, C., Smektala, F., Gadret, G., Dussauze, M., Jubera, V., Messaddeq, Y., Cardinal, T., and Danto, S. "Investigation of the Na₂O/Ag₂O Ratio on the Synthesis Conditions and Properties of the 80TeO₂-10ZnO-[(10-x)Na₂O-xAg₂O] Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 525, 2019, p. 119691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119691>.
- [83] Lide, D. R., Baysinger, G., Chemistry, S., Berger, L. I., Goldberg, R. N., and Kehiaian, H. V. "CRC Handbook of Chemistry and Physics." 2003, p. 2661.
- [84] Washburn, E. W. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology (1st Electronic Edition)*.
- [85] Samsonov, G. V. *The Oxide Handbook*. Springer Science, New York (USA), 2013.
- [86] Ballato, J., Ebendorff-Heidepriem, H., Zhao, J., Petit, L., and Troles, J. "Glass and Process Development for the Next Generation of Optical Fibers: A Review." *Fibers*, Vol. 5, No. 11, 2017, p. 25.

- [87] Ebendorff-Heidepriem, H., Ruan, Y., Ji, H., Greentree, A. D., Gibson, B. C., and Monro, T. M. "Nanodiamond in Tellurite Glass Part I: Origin of Loss in Nanodiamond-Doped Glass." *Optical Materials Express*, Vol. 4, No. 12, 2014, p. 2608. <https://doi.org/10.1364/OME.4.002608>.
- [88] Lemiere, A. *Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques*. Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon, 2019.
- [89] O'Donnell, M. D., Richardson, K., Stolen, R., Seddon, A. B., Furniss, D., Tikhomirov, V. K., Rivero, C., Ramme, M., Stegeman, R., Stegeman, G., Couzi, M., and Cardinal, T. "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, 2007, pp. 1448–1457. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01574.x>.
- [90] Reisfeld, R. Multiphonon Relaxation in Glasses. In *Radiationless Processes* (B. DiBartolo and V. Goldberg, eds.), Springer US, Boston, MA, 1980, pp. 489–498.
- [91] Eyring, L., and Gschneidner, K. A. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland, Amsterdam New York New York, NY, USA, 1978.
- [92] Chavez-Pirson, A., Rhonehouse, D. L., and Nguyen, D. T. IR Supercontinuum Source Using Low-Loss Heavy Metal Oxide Glasses, 2014/0204456 A1Jul 24, 2014.
- [93] Yesinowski, J. P., Eckert, Hellmut., and Rossman, G. R. "Characterization of Hydrous Species in Minerals by High-Speed Proton MAS-NMR." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 110, No. 5, 1988, pp. 1367–1375. <https://doi.org/10.1021/ja00213a007>.
- [94] Scholze, H. *Glass: Nature, Structure, and Properties*. Springer-Verlag, 2012.
- [95] Humbach, O., Fabian, H., Grzesik, U., Haken, U., and Heitmann, W. "Analysis of OH Absorption Bands in Synthetic Silica." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 203, 1996, pp. 19–26. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00329-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00329-8).
- [96] Stolper, E. "Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 81, No. 1, 1982, pp. 1–17. <https://doi.org/10.1007/BF00371154>.
- [97] Ernsberger, F. M. "Molecular Water in Glass." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 60, Nos. 1–2, 1977, pp. 91–92. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb16110.x>.
- [98] Valley, S. L. *Handbook of Geophysics and Space Environments*. Air Force Cambridge Research Laboratories, 1965.
- [99] Joshi, P., Richards, B., and Jha, A. "Reduction of OH⁻ Ions in Tellurite Glasses Using Chlorine and Oxygen Gases." *Journal of Materials Research*, Vol. 28, No. 23, 2013, pp. 3226–3233. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.341>.
- [100] Savellii, I., Jules, J. C., Gadret, G., Kibler, B., Fatome, J., El-Amraoui, M., Manikandan, N., Zheng, X., Désévéday, F., Dudley, J. M., Troles, J., Brilland, L., Renversez, G., and Smektala, F. "Suspended Core Tellurite Glass Optical Fibers for Infrared Supercontinuum Generation." *Optical Materials*, Vol. 33, No. 11, 2011, pp. 1661–1666. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.05.010>.
- [101] Plotnichenko, V. G., Sokolov, V. O., and Dianov, E. M. "Hydroxyl Groups in High-Purity Silica Glass." *Journal of Non-Crystalline Solids*, No. 261, 2000, p. 9.
- [102] Alfano, R. R., and Shapiro, S. L. "Emission in the Region 4000 to 7000 Å Via Four-Photon Coupling in Glass." *Physical Review Letters*, Vol. 24, No. 11, 1970, pp. 584–587. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.584>.
- [103] Delmonte, T., Watson, M. A., O'Driscoll, E. J., Feng, X., Monro, T. M., Finazzi, V., Petropoulos, P., Price, J. H. V., Baggett, J. C., Loh, W., Richardson, D. J., and Hand, D. P. Generation of Mid-IR Continuum Using Tellurite Microstructured Fiber. Presented at the 2006 Conference on Lasers and Electro-Optics and 2006 Quantum Electronics and Laser Science Conference, Long Beach, CA, USA, 2006.
- [104] Kedenburg, S., Strutynski, C., Kibler, B., Froidevaux, P., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J.-C., Steinle, T., Mörz, F., Steinmann, A., Giessen, H., and Smektala, F. "High Repetition Rate Mid-Infrared Supercontinuum Generation from 13 to 53 μm in Robust Step-Index Tellurite Fibers."

- Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 34, No. 3, 2017, p. 601. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.000601>.
- [105] Klimczak, M., Michalik, D., Stępniewski, G., Karpate, T., Cimek, J., Forestier, X., Kasztelan, R., Pysz, D., Stępień, R., and Buczyński, R. "Coherent Supercontinuum Generation in Tellurite Glass Regular Lattice Photonic Crystal Fibers." *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 36, No. 2, 2019, p. A112. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.00A112>.
- [106] Belal, M., Xu, L., Horak, P., Shen, L., Feng, X., Ettabib, M., Richardson, D. J., Petropoulos, P., and Price, J. H. V. "Mid-Infrared Supercontinuum Generation in Suspended Core Tellurite Microstructured Optical Fibers." *Optics Letters*, Vol. 40, No. 10, 2015, p. 2237. <https://doi.org/10.1364/OL.40.002237>.
- [107] Froidevaux, P., Lemièrre, A., Kibler, B., Désévéday, F., Mathey, P., Gadret, G., Jules, J.-C., Nagasaka, K., Suzuki, T., Ohishi, Y., and Smektala, F. "Dispersion-Engineered Step-Index Tellurite Fibers for Mid-Infrared Coherent Supercontinuum Generation from 1.5 to 4.5 μm with Sub-Nanojoule Femtosecond Pump Pulses." *Applied Sciences*, Vol. 8, No. 10, 2018, p. 1875. <https://doi.org/10.3390/app8101875>.
- [108] Trung Nguyen, H. P., Tuan, T. H., Suzuki, T., and Ohishi, Y. Tellurite All-Solid Hybrid Microstructured Optical Fibers for Highly Coherent Mid-Infrared Supercontinuum Generation. Presented at the 2019 24th OptoElectronics and Communications Conference (OECC) and 2019 International Conference on Photonics in Switching and Computing (PSC), Fukuoka, Japan, 2019.
- [109] Picot-Clemente, J., Strutynski, C., Amrani, F., Désévéday, F., Jules, J.-C., Gadret, G., Deng, D., Cheng, T., Nagasaka, K., Ohishi, Y., Kibler, B., and Smektala, F. "Enhanced Supercontinuum Generation in Tapered Tellurite Suspended Core Fiber." *Optics Communications*, Vol. 354, 2015, pp. 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2015.06.014>.
- [110] Li, Z., Yao, C., Jia, Z., Wang, F., Qin, G., Ohishi, Y., and Qin, W. "Broadband Supercontinuum Generation from 600 to 5400 nm in a Tapered Fluorotellurite Fiber Pumped by a 2010 nm Femtosecond Fiber Laser." *Applied Physics Letters*, Vol. 115, No. 9, 2019, p. 091103. <https://doi.org/10.1063/1.5110313>.
- [111] Raman, C. V., and Krishnan, K. S. "A New Type of Secondary Radiation." *Nature*, 1928, p. 2.
- [112] De Clermont Gallerande, J. *Synthèse, structure, et étude mécanique de matériaux tellurites visant des applications en optique non linéaire*. Université de Limoges, 2019.
- [113] Ghribi, N. *Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire*. Université de Limoges (France) - Université de Sfax (Tunisie), Limoges, 2015.
- [114] Sekiya, T., Mochida, N., and Ohtsuka, A. "Raman Spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{-TeO}_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, No. 144, 1992, pp. 128–144.
- [115] Noguera, O., Merle-Méjean, T., Mirgorodsky, A. P., Smirnov, M. B., Thomas, P., and Champarnaud-Mesjard, J.-C. "Vibrational and Structural Properties of Glass and Crystalline Phases of TeO_2 ." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 330, Nos. 1–3, 2003, pp. 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2003.08.052>.
- [116] Sekiya, T., Mochida, N., and Ohtsuka, A. "Raman Spectra of MO-TeO_2 (M = Mg, Sr, Ba and Zn) Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 168, Nos. 1–2, 1994, pp. 106–114. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90125-2).
- [117] Sekiya, T., Mochida, N., and Soejima, A. "Raman Spectra of Binary Tellurite Glasses Containing Tri- or Tetra-Valent Cations." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 191, Nos. 1–2, 1995, pp. 115–123. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00290-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00290-1).
- [118] Upender, G., Sathe, V. G., and Mouli, V. C. "Raman Spectroscopic Characterization of Tellurite Glasses Containing Heavy Metal Oxides." *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 405, No. 5, 2010, pp. 1269–1273. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.11.063>.
- [119] Nazabal, V., Todoroki, S., Nukui, A., Matsumoto, T., Suehara, S., Hondo, T., Araki, T., Inoue, S., Rivero, C., and Cardinal, T. "Oxyfluoride Tellurite Glasses Doped by Erbium: Thermal Analysis,

- Structural Organization and Spectral Properties." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 325, Nos. 1–3, 2003, pp. 85–102. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00313-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00313-2).
- [120] Hayakawa, T., Hayakawa, M., Nogami, M., and Thomas, P. "Nonlinear Optical Properties and Glass Structure for MO–Nb₂O₅–TeO₂ (M=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) Glasses." *Optical Materials*, Vol. 32, No. 3, 2010, pp. 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.10.006>.
- [121] Ghribi, N., Dutreilh-Colas, M., Duclère, J.-R., Hayakawa, T., Carreaud, J., Karray, R., Kabadou, A., and Thomas, P. "Thermal, Optical and Structural Properties of Glasses within the TeO₂–TiO₂–ZnO System." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 622, 2015, pp. 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.063>.
- [122] Ghribi, N., Dutreilh-Colas, M., Duclère, J.-R., Gouraud, F., Chotard, T., Karray, R., Kabadou, A., and Thomas, P. "Structural, Mechanical and Optical Investigations in the TeO₂-Rich Part of the TeO₂–GeO₂–ZnO Ternary Glass System." *Solid State Sciences*, Vol. 40, 2015, pp. 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.009>.
- [123] Djaker, N., Marguet, D., and Rigneault, H. "Microscopie Raman stimulée (CARS): Principes et applications." *Médecine/Sciences*, Vol. 22, No. 10, 2006, p. 6.
- [124] Duncan, M. D., Reintjes, J., and Manuccia, T. J. "Scanning Coherent Anti-Stokes Raman Microscope." *Optics Letters*, Vol. 7, No. 8, 1982, p. 350. <https://doi.org/10.1364/OL.7.000350>.
- [125] Maldonado, A., Evrard, M., Serrano, E., Crochetet, A., Désévéday, F., Jules, J. C., Gadret, G., Brachais, C. H., Strutynski, C., Ledemi, Y., Messaddeq, Y., and Smektala, F. "TeO₂–ZnO–La₂O₃ Tellurite Glass System Investigation for Mid-Infrared Robust Optical Fibers Manufacturing." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 867, 2021, p. 159042. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159042>.

Chapitre 3

Étude structurale des verres du système
 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL)

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	83
2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS D'ÉCHANTILLONS MASSIFS ET DE FIBRES OPTIQUES	84
2.1. Synthèse d'échantillons massifs en verre de tellurite	84
2.2. Étirage des préformes en fibres optiques	86
2.3. Techniques de caractérisation physiques et thermiques des échantillons	89
2.3.1. DSC (« Differential Scanning Calorimetry » - Calorimétrie Différentielle à Balayage).....	89
2.1.1 TMA (« Thermo-Mechanical Analysis » - Analyse Thermomécanique).....	89
2.3.2. DMA (« Dynamic Mechanical Analysis » - Analyse Mécanique Dynamique)	90
2.3.3. Masse volumique.....	91
2.3.4. Indice de réfraction (par mesure de l'angle limite de réflexion totale interne). 91	
2.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX).....	92
3. ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DU SYSTÈME TeO₂-ZnO-La₂O₃ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	93
3.1. Principe et dispositif expérimental	93
3.2. Résultats	95
3.2.1. Mesures à température ambiante sur des verres de compositions TZL	95
3.2.2. Mesures à température variable sur des verres de compositions TZL à taux de La ₂ O ₃ fixe.....	102
2.1.2 Comportement des verres TZL lors du fibrage	103
4. MESURE ET CALCUL DU GAIN RAMAN SUR DES VERRES DU SYSTÈME TeO₂-ZnO-La₂O₃	108
4.1. Principe et dispositif expérimental	108
4.2. Méthode de calcul du gain Raman.....	109
4.3. Résultats	110
5. CONCLUSION.....	115
BIBLIOGRAPHIE	117

1. INTRODUCTION

De nombreuses compositions de verre de tellurite existent et sont référencées dans la littérature. Quelques-uns parmi tous les diagrammes existants ont d'ailleurs été présentés dans le Chapitre 2. Entre tous ces verres de tellurite figurent notamment les verres TZN ($\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$) et TNaGZ ($\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-GeO}_2$) utilisés lors de précédentes études menées à l'ICB. Cependant, comme pour de nombreuses compositions vitreuses à base de TeO_2 , ces verres sont particulièrement à sensibles à la pollution aux groupements hydroxyles (OH). De plus, la présence d'oxydes alcalins dans la composition favorise l'introduction d'une plus grande quantité de ce type d'impuretés dans la matrice. Le diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL), étudié par Maldonado *et al.* [1] et illustré en Figure III.1, est intéressant de ce point-de-vue car l'absence d'alcalins dans la matrice vitreuse permet d'y limiter le nombre d'oxygènes non-pontants et donc de réduire la basicité du verre. Ce dernier sera alors moins réactif avec l'eau et donc moins pollué par les groupements hydroxyles (OH). Cela permet ainsi d'améliorer la transmission du verre et de diminuer les pertes optiques sur fibre. De plus, comme détaillé dans le Chapitre 2 en partie 2.2.1, les oxydes de zinc et de lanthane présentent des énergies de phonon inférieures à celle de l'oxyde de tellurite. Ainsi, l'utilisation de ces oxydes ne réduit donc pas la fenêtre de transparence des verres en question (Figure II.2a).

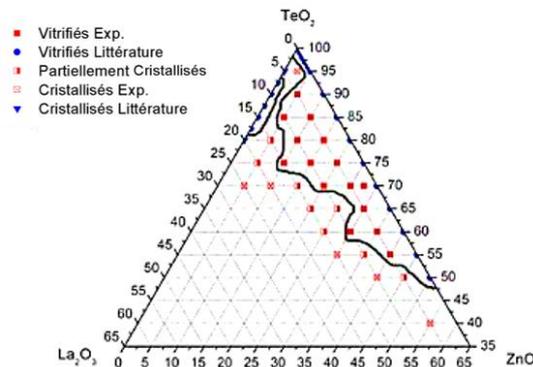


Figure III.1 - Diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ et délimitation de son système vitreux [1].

La Figure II.2 permet de comparer les verres TZN 80-10-10 et TZL 70-25-5, fabriqués dans les mêmes conditions (en atmosphère ambiante et en boîte à gants). Elle illustre la diminution du coefficient d'absorption mesuré à partir d'échantillons massifs (Figure II.2a), des verres TZL par rapport aux verres TZN ; ainsi que la diminution des pertes optiques et l'élargissement de la fenêtre de transmission sur fibres pour les TZL (Figure II.2b).

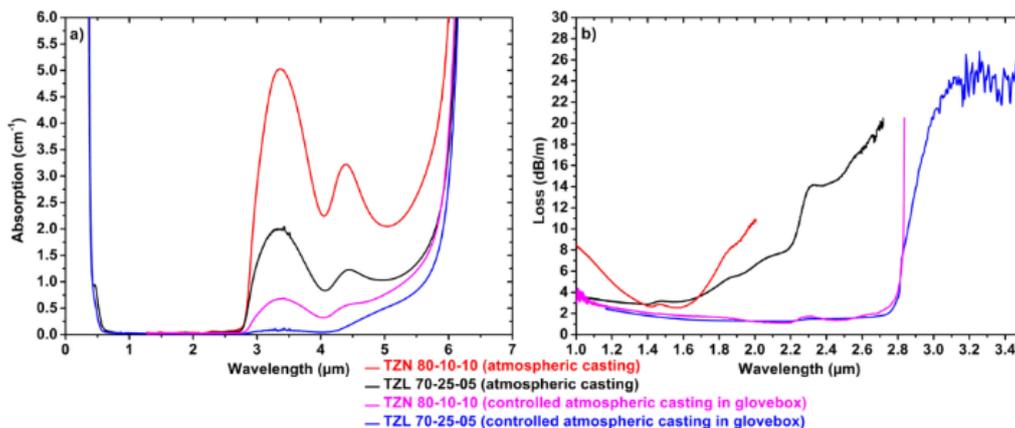


Figure III.2 – (a) Spectres d'absorption des échantillons de compositions TZN 80-10-10 et TZL 70-25-5 synthétisés sous air et en boîte à gants. (b) Pertes optiques sur fibres associées [1].

Les diagrammes binaires TeO₂-ZnO (TZ) [2] et TeO₂-La₂O₃ (TL) [3] avaient déjà été étudiés et reportés dans la littérature. Quelques formulations TZL avaient également été ponctuellement synthétisées [4], toutefois, ce diagramme n'avait jamais fait l'objet d'une étude complète.

Comme mentionné précédemment, les verres TZL présentent l'avantage de ne contenir aucun oxyde alcalin, ni alcalino-terreux. Ces oxydes sont également responsables d'une diminution de la valeur de la T_g. C'est pourquoi les TZL présenteront des T_g allant de 325°C pour le binaire TZ 70-30, à 450°C pour le TZL 70-15-15, alors que les verres de tellurite présentent généralement de faibles T_g (inférieures à 350°C). De plus, la présence de La₂O₃ (un oxyde de terre rare) au sein du verre permet d'en améliorer la stabilité thermique ainsi que les propriétés mécaniques de façon générale. Maldonado *et al.* [1] ont également montré que ces verres présentent des caractéristiques thermiques (notamment des T_g suffisamment élevées comme mentionné) les rendant aptes à être co-fibrés avec d'autres matériaux (tels que des alliages métalliques [5], par exemple).

Dans ce chapitre, nous étudierons donc la structure des verres TZL à travers des mesures réalisées par spectroscopie Raman. Leur comportement en fonction de la composition sera d'abord analysé à température ambiante pour deux séries issues du diagramme ternaire : à taux de La₂O₃ fixe, puis à taux de TeO₂ fixe. L'évolution de la fréquence du pic Boson sera ensuite étudiée pour la première série en faisant varier la température lors de l'acquisition des spectres. Les résultats obtenus seront ensuite corrélés aux observations réalisées lors du fibrage de ces différentes compositions, c'est-à-dire à l'aptitude du verre à être fibré ou non dans de bonnes conditions afin d'envisager la mise en place d'un modèle prédictif dans des études futures.

Le gain Raman de ces compositions sera également mesuré et comparé aux valeurs disponibles dans la littérature. Il est intéressant de connaître cette valeur en vue d'applications en optique non-linéaire. En effet, le gain Raman intervient lors de la génération d'un supercontinuum, participant à élargir davantage le spectre. Mais l'intérêt principal se porte surtout sur le phénomène d'amplification d'une onde optique, ouvrant également des perspectives et des applications de ce point de vue, notamment dans le transport de l'information. Un nouvel élan a été donné à ce phénomène avec les progrès réalisés dans les télécommunications avec les fibres optiques, faisant de ces dernières des supports de choix pour l'amplification Raman [6,7]. En effet, l'intérêt de ce type d'amplification, comparé aux amplificateurs « classiques » (fibres dopées Er³⁺) pour lesquels la gamme spectrale exploitable est fortement limitée, repose sur la large gamme spectrale exploitable du matériau employé en raison de la largeur de la bande Raman générée à partir d'une longueur d'onde d'excitation. Si la silice n'est pas un bon candidat en raison notamment d'un trop faible gain [8], d'autres verres d'oxydes présentent un intérêt en vue de ce type d'applications [9]. C'est le cas des verres tellurites qui présentent de forts gains Raman [10].

2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS D'ÉCHANTILLONS MASSIFS ET DE FIBRES OPTIQUES

2.1. Synthèse d'échantillons massifs en verre de tellurite

Les échantillons sont fabriqués à partir de précurseurs de type « oxyde » répertoriés dans le Tableau III.1. Le fournisseur et la pureté de chaque produit sont également reportés dans ce tableau.

Tableau III.1 - Précurseurs employés pour la synthèse de verres TZL en atmosphère ambiante.

Précurseurs	Fournisseurs	Puretés
TeO ₂	Fox Chemicals GmbH	99,9 %
ZnO	Alfa Aesar	99,99 %
La ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99 %

Pour fabriquer des échantillons de verre, la méthode de fusion-trempe détaillée en Figure III.3a est utilisée. Dans un premier temps, les précurseurs, précédemment listés, sont pesés séparément à l'aide d'une balance de précision METTLER PM1200 ($\pm 0,005$ g), puis mélangés et introduits dans un creuset en platine. Le creuset est ensuite inséré dans un four électrique Nabertherm P330 durant 1h à 850°C pour l'étape de fusion (Figure III.3b). Toutes les quinze minutes, le creuset est manuellement agité afin d'homogénéiser le mélange et limiter les éventuelles fluctuations de composition. Parallèlement, un moule en laiton est préchauffé à $T_g - 45^\circ\text{C}$ du verre dans un four Nabertherm P300. A l'issue de la fusion, la trempe thermique est réalisée : le mélange en surfusion est versé dans le moule. La trempe est un phénomène brutal qui induit de nombreuses contraintes mécaniques dans le verre. Afin de relaxer ces contraintes, un recuit à $T_g - 10^\circ\text{C}$ pendant 8h dans le four précédemment utilisé pour la préchauffe du moule est réalisé.

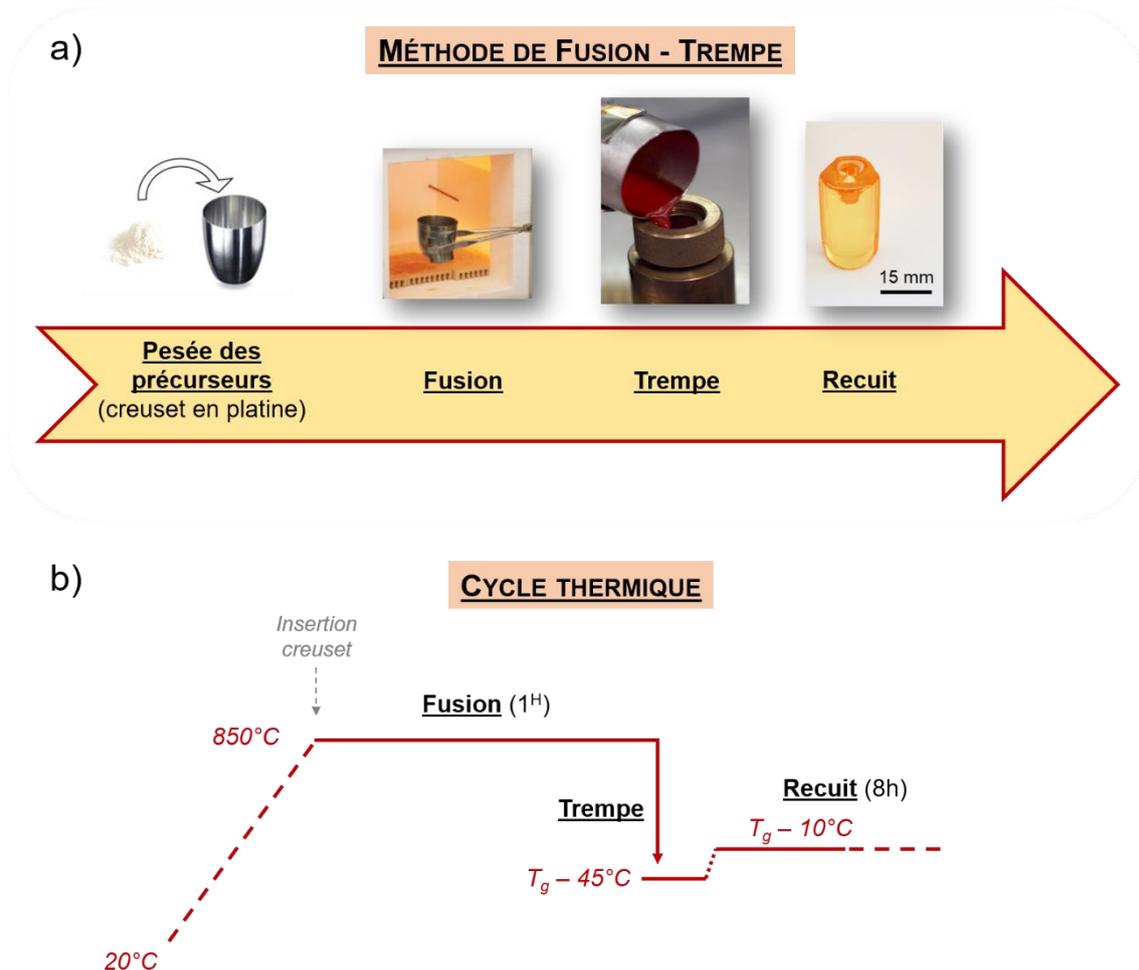


Figure III.3 - (a) Principe de la méthode par "Fusion - Trempe" et (b) cycle thermique associé pour les tellurites.

Selon l'usage pour lequel est destiné l'échantillon, différentes masses pourront être préparées. En effet, pour synthétiser des échantillons dont le but sera uniquement de faire des caractérisations optiques ou physiques pour lesquelles une faible surface (ou un faible volume) est nécessaire, 10 g de matière sont suffisants. Dans le cadre d'un fibrage, une masse de verre plus importante est requise pour la fabrication d'une préforme. Un moule en laiton de 16 mm de diamètre interne est employé. La longueur de la préforme (L) dépend directement de la masse de verre (m) synthétisée et de sa masse volumique (ρ_{verre} , estimée de façon générale pour les tellurites à $5,35 \text{ g.cm}^{-3}$) :

$$V_{\text{verre}} = S_{\text{moule}} \times L \quad (\text{III. 1})$$

Avec V_{verre} , le volume de la préforme en verre, S_{moule} la section interne et r le rayon interne du moule. Ainsi, pour 40 g de verre, la longueur de la préforme est donc de :

$$L = \frac{V_{\text{verre}}}{S_{\text{moule}}} = \frac{m/\rho_{\text{verre}}}{\pi \times r^2} = \frac{40/5,35}{\pi \times 0,8^2} = 3,72 \text{ cm} \quad (\text{III. 2})$$

Une préforme est illustrée en Figure III.3a. La partie supérieure légèrement enfoncée vers l'intérieur est le rétreint. Il se forme car le verre situé au niveau de la partie interne de la préforme n'est pas au contact des parois du moule. Il refroidit donc plus lentement et se contracte davantage, occupant alors un volume moindre.

2.2. Étirage des préformes en fibres optiques

L'étirage de préformes de verre pour en faire de la fibre optique, plus communément appelé « fibrage », est un procédé homothétique. Il s'agit de réduire à moindre échelle un objet macroscopique en conservant sa géométrie : ici, un barreau de verre cylindrique, dont la synthèse est précédemment détaillée et dont le diamètre est de 16 mm, est étiré en une fibre optique dont le diamètre moyen sera d'environ 160 μm . Le facteur de réduction lors d'un fibrage est donc de l'ordre de 100 mais peut être adapté en fonction des besoins. Pour pouvoir manipuler une fibre, son diamètre ne doit pas être inférieur à 70 μm , mais ne doit pas excéder 300 μm , au risque de ne plus pouvoir l'enrouler sur le tambour rotatif pendant le fibrage.

Pour procéder au fibrage d'une préforme, cette dernière est placée au sommet de la tour de fibrage (illustrée en Figure III.4a et b), dans un four résistif dans lequel circule un flux continu d'hélium (calorporteur permettant d'optimiser les échanges de chaleur entre la résistance et le matériau). La préforme est positionnée de telle façon que le point chaud soit localisé environ 1 cm au-dessus de son extrémité basse (Figure III.4c). La température du four est augmentée en suivant une rampe de 10°C/min jusqu'à dépasser la T_g du verre pour atteindre une température à partir de laquelle le matériau peut se déformer. Ainsi, sous son propre poids, une goutte de verre va se former (constituée du verre situé sous le point chaud) et tomber, entraînant derrière elle une fibre reliant la goutte au reste de la préforme (Figure III.4d). Une fois la goutte descendue, il reste à la prélever puis à attacher la fibre au tambour rotatif pour l'enrouler et permettre de continuer l'étirage (à des vitesses de l'ordre de 10 m/min, modifiables pour ajuster le diamètre de la fibre). En parallèle, il est nécessaire de descendre lentement la préforme dans le four (à une vitesse d'environ 0,5 mm/min) pour alimenter en continu le fibrage et compenser le verre transformé.

Avant son fibrage, la préforme est attachée à un holder en silice, lui-même fixé dans un tube en acier inoxydable lié à une platine de déplacement selon trois axes motorisés pilotés par ordinateur. Une pièce cylindrique sur le dessus du four permet de conserver une étanchéité entre le four et l'environnement extérieur. Un diaphragme situé sur la partie inférieure de l'enceinte du four permet lui aussi, en position fermée, de limiter les pertes de chaleur. Il n'est ouvert que pour permettre le passage de la goutte puis partiellement refermé autour de la fibre pendant le fibrage afin de conserver au maximum la chaleur dans l'enceinte. Un mesureur de diamètre, positionné juste sous le four, permet de déterminer le diamètre de la fibre en moyennant les valeurs obtenues selon deux axes de mesure. Juste en amont du tambour rotatif, la tension exercée sur la fibre est mesurée. Elle est directement liée à la viscosité du verre, elle-même reliée à la température. En effet, la connaissance de cette valeur est nécessaire au déroulement du fibrage dans de bonnes conditions puisqu'une tension trop élevée peut induire une fracture dans la fibre et stopper le fibrage, tandis qu'une tension trop faible signifie un contrôle quasi-nul de l'opérateur sur le déroulement du fibrage. À titre indicatif, la tension attendue lors du fibrage se situe entre 10 et 20 g. Toutefois, cette valeur doit être considérée avec précaution : le diamètre (et donc la section) de la fibre entrant en jeu. C'est pourquoi, il est préférable de cibler une contrainte (autour de 8 MPa) plutôt qu'une tension, la contrainte étant une grandeur mécanique plus significative (et aussi reliée à d'autres grandeurs caractéristiques du matériau tel que le module d'Young). La présence de filières et de lampes UV entre le mesureur de

diamètre et le mesureur de tension est également à noter. Ces éléments sont présents sur la tour pour réaliser un gainage de la fibre avec un ou plusieurs polymères afin d'améliorer la tenue mécanique de cette dernière. La ou les filières sont assemblées autour de la fibre pendant le fibrage. Une résine acrylique visqueuse est ensuite introduite à l'aide d'une seringue dans la filière. Le passage de la fibre dans la filière entraîne la résine à son contact jusqu'au passage dans les lampe UV qui va permettre sa polymérisation. Cet aspect du fibrage ne sera évoqué qu'en Chapitre 5.

Comme précédemment évoqué, le fibrage est un procédé homothétique régi par une loi de conservation du volume (avec $V_{préforme}$ le volume de la préforme et V_{fibre} celui de la fibre) :

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

La conservation du volume se fait dans le temps, les longueurs respectives de la préforme et de la fibre intervenant via la vitesse de descente de la préforme dans le four $v_{préforme}$ et la vitesse d'enroulement de la fibre autour du tambour v_{fibre} :

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

Avec $\phi_{préforme}$ et ϕ_{fibre} respectivement les diamètres de la préforme et de la fibre. Ainsi, pour des paramètres de vitesses de descente et d'enroulement fixés, le diamètre de la fibre peut être calculé à l'avance selon (Equation III.5) :

$$\phi_{fibre} = \phi_{préforme} \times \sqrt{\frac{v_{préforme}}{v_{fibre}}} \quad (III. 5)$$

De même, il est possible de déterminer la vitesse d'enroulement de la fibre autour du tambour pour atteindre un diamètre de fibre spécifique, pour une vitesse fixée de descente de la préforme dans le four :

$$v_{fibre} = \left(\frac{\phi_{préforme}}{\phi_{fibre}} \right)^2 \times v_{préforme} \quad (III. 6)$$

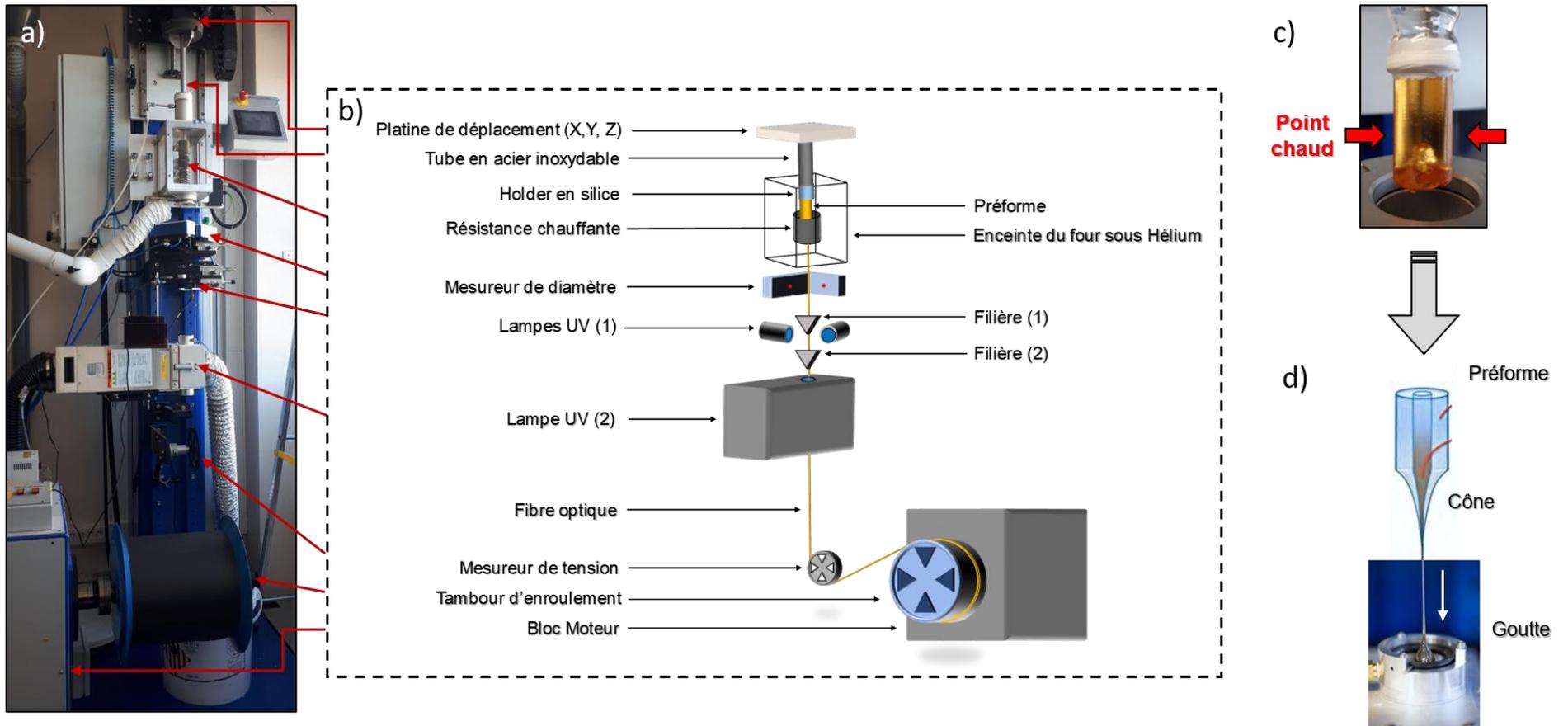


Figure III.1 - (a) Photo et (b) schéma de la tour de fibrage utilisée. (c) Préforme avant le fibrage et (d) formation de la goutte et du cône de fibrage pour obtenir une fibre de même section que la préforme.

2.3. Techniques de caractérisation physiques et thermiques des échantillons

Nous détaillerons ici les différentes techniques de caractérisation employées dans ce chapitre.

2.3.1. DSC (« Differential Scanning Calorimetry » - Calorimétrie Différentielle à Balayage)

Comme vu en Chapitre 1 (paragraphe 1.1.2) et Chapitre 2 (paragraphe 2.1.2), le verre est notamment caractérisé par deux températures spécifiques T_g et T_x , respectivement la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation. Pour mesurer ces températures pour un échantillon, la calorimétrie différentielle à balayage (en anglais : *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est employée. Le principe de cette mesure repose sur la mesure de la différence des puissances à fournir à deux fours pour les maintenir à une température identique : l'un accueillant un échantillon et le second, sans échantillon, servant de référence (Figure III.5a). Les différences mesurées sont donc caractéristiques des différentes transformations thermodynamiques subies par le matériau : un phénomène exothermique sera libérateur de chaleur, tandis qu'un phénomène endothermique sera relatif à une absorption de chaleur. Sur un thermogramme tel que celui présenté en Figure III.5b, un phénomène exothermique sera, par convention, représenté vers le haut et un phénomène endothermique sera, lui, dirigé vers le bas.

L'appareil utilisé pour réaliser ces mesures est un TA Instrument Q1000. Une mesure est réalisée sous flux d'azote sur une masse d'échantillon d'environ 25 mg encapsulée dans un creuset en aluminium. Une rampe de montée en température de 10°C/min jusqu'à 525°C est appliquée afin d'obtenir le thermogramme relatif à l'échantillon en question.

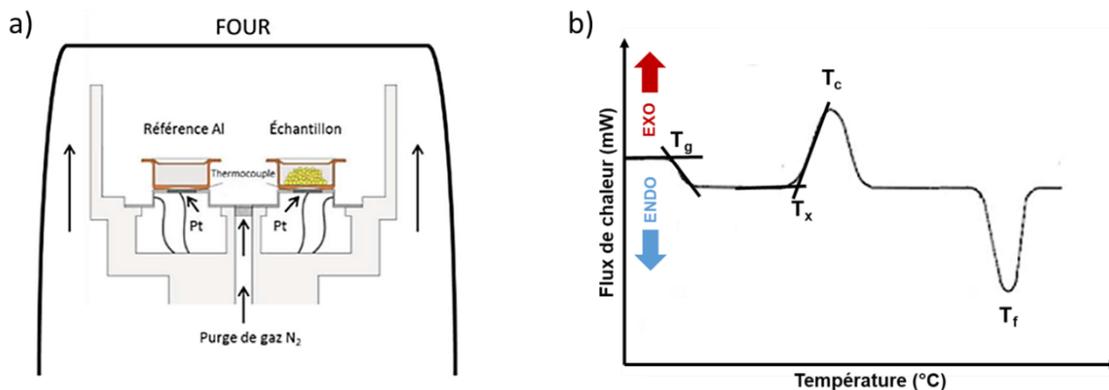


Figure III.5 - (a) Principe de fonctionnement d'un appareil DSC [5] et (b) thermogramme avec les températures caractéristiques.

La T_g est définie comme étant le point d'inflexion endothermique de la ligne de base. La T_x est le point d'inflexion suivant, exothermique, représentatif du début du phénomène de cristallisation dont le maximum est noté T_c . La T_f représente quant à elle, la température de fusion, phénomène endothermique observé à plus haute température, généralement non-mesurable pour les tellurites car dépassant la fenêtre de mesure permise par l'appareil. L'incertitude portant sur les valeurs mesurées est estimée à $\pm 2^\circ\text{C}$.

2.1.1 TMA (« Thermo-Mechanical Analysis » - Analyse Thermomécanique)

Afin de mieux connaître le comportement d'un matériau en fonction de la température, son coefficient de dilatation thermique (noté CET pour Coefficient d'Expansion Thermique ou α) peut être mesuré par TMA (ou dilatométrie). La détermination de ce coefficient présente un intérêt dans le cas de co-fibrages entre plusieurs matériaux. En effet, afin de pouvoir étirer plusieurs matériaux en simultané (que ce soit des verres, ou bien du verre avec du métal, du polymère, etc.), une des

conditions requises est qu'ils doivent présenter des CETs proches afin d'assurer un accord thermomécanique et éviter des fissures voire des fractures lors du fibrage. Ce coefficient est mesuré à l'aide d'un dilatomètre Netzsch 402 PC dans lequel un échantillon cylindrique (dont les deux faces sont planes et parallèles) de 9 mm de diamètre et de 2 à 5 mm d'épaisseur est placé. Un palpeur en alumine est plaqué contre l'échantillon. Une rampe de montée en température de 5°C/min est appliquée et la position du palpeur relevée. C'est l'évolution de la position du palpeur qui permet de remonter à son déplacement relatif $\Delta L/L_0$ (L_0 étant l'épaisseur initiale de l'échantillon et $\Delta L=L(T)-L_0$, la variation de la dimension de l'échantillon, avec $L(T)$ son épaisseur pour une température donnée). En traçant l'évolution de ce déplacement en fonction de la température, une courbe telle que celle illustré en Figure III.6 est obtenue. Le CET est alors calculé comme étant la pente de la partie linéaire de la courbe (et est exprimé en °C⁻¹ ou K⁻¹) :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \times \Delta T$$

Le premier point d'inflexion observé après la partie linéaire de la courbe correspond à la T_g du matériau (pour une viscosité d'environ 10¹² Pa.s). Il faut toutefois noter une différence entre la valeur de T_g obtenue par TMA et celle issue d'une mesure par DSC (plus fiable). Le fléchissement de la courbe, observé pour une température supérieure à T_g , correspond à la température de ramollissement dilatométrique (T_d) pour laquelle la viscosité du matériau est d'environ 10¹⁰ Pa.s.

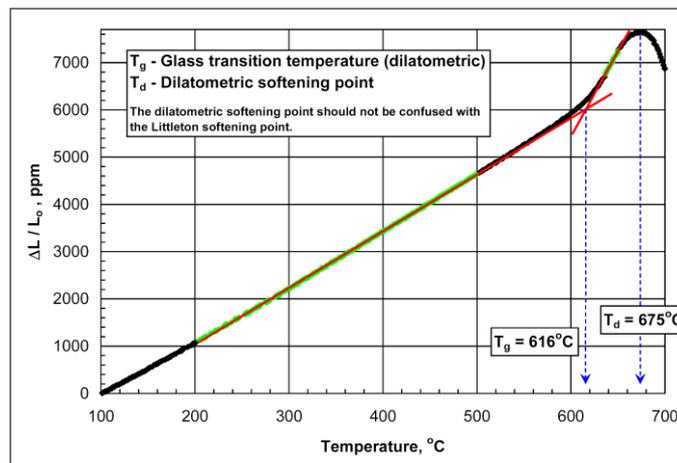


Figure III.6 - Exemple de courbe de dilatométrie [11].

2.3.2. DMA (« Dynamic Mechanical Analysis » - Analyse Mécanique Dynamique)

L'analyse mécanique dynamique (*Dynamic Mechanical Analysis* ou DMA) permet, quant à elle, de connaître l'évolution de sa viscosité en fonction de la température. L'appareil utilisé est un viscoanalyseur Q800 de TA Instrument, et la configuration utilisée ici est de type plan-plan [12–15] sur un échantillon de géométrie cylindrique [16]. Elle permet de mesurer des viscosités η allant de 10⁴ à 10¹⁰ Pa.s. L'échantillon à mesurer, de diamètre initial $\phi = 9$ mm et d'épaisseur initiale l_0 , est positionné entre deux plaques de verre borosilicate de 160 μm d'épaisseur chacune (Figure III.7a), elles-mêmes positionnées au contact de deux plateaux en aluminium verrouillés et dont la position est connue. Il est important que l'échantillon présente des faces parallèles. Une force contrôlée ($F = 2,0$ N) va être appliquée par compression sur l'échantillon tout au long de la mesure. La mesure débute à $T_g - 20^\circ\text{C}$ de l'échantillon (puisque pour des températures inférieures à la T_g , l'échantillon ne présentera pas de déformation), puis augmentée suivant une rampe de 2°C/min jusqu'à environ 500°C selon l'échantillon mesuré. La température finale est variable et est ajustée en fonction de l'évolution de la viscosité de l'échantillon : pour un volume donné, aux hautes températures, une épaisseur minimale de l'échantillon ne doit pas être dépassée afin que son diamètre ne déborde pas des plaques du montage (Figure III.7b), endommageant alors l'appareil. De plus, afin de pouvoir corriger la mesure avec les

variations d'épaisseur induites lors de la montée en température par la dilatation des plaques de verre borosilicate, un étalonnage à vide (sans échantillon) avec uniquement ces plaques est réalisé en amont.

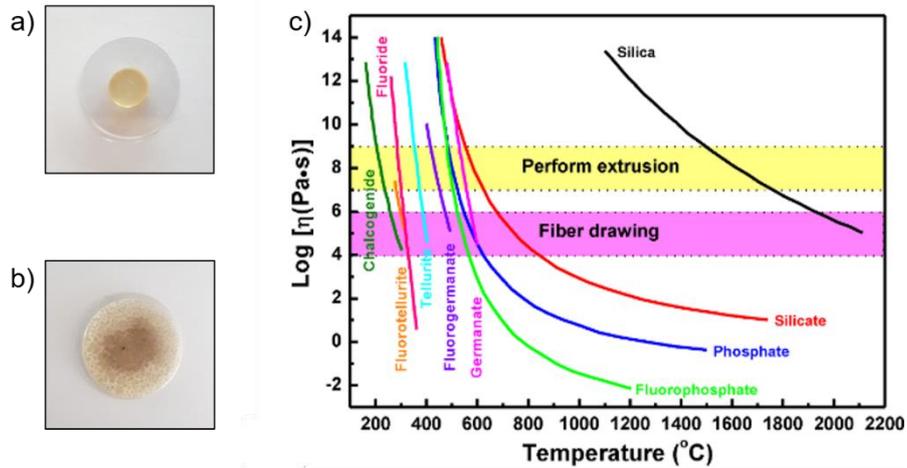


Figure III.7 – (a) Échantillon inséré entre deux plaques de verre borosilicate AVANT la mesure, (b) APRÈS la mesure et (c) évolution du logarithme décimal de la viscosité en fonction de la température [17].

L'évolution de la viscosité η (en Pa.s) est exprimée selon la formule suivante [18], valable pour les fluides newtoniens (pour lesquels la viscosité est indépendante de la contrainte appliquée) :

$$\eta = \frac{2\pi Fl(t)^5}{3V(2\pi l(t)^3 + V)(1 + \alpha \Delta T(t)) \frac{dl}{dt}} \quad (III. 7)$$

Avec $l(t)$ l'épaisseur de l'échantillon à l'instant t (en m), V le volume de l'échantillon à température ambiante (en m³), α le coefficient d'expansion thermique du matériau considéré (en K⁻¹), $\Delta T(t)$ l'écart à la température ambiante à l'instant t (en K) et dl/dt la vitesse de déformation axiale (en m.s⁻¹). Dans le cas de matériau présentant un faible coefficient d'expansion thermique, ce dernier peut être négligé dans la formule III.7 [16,18].

L'évolution de la viscosité peut donc être tracée en fonction de la température. Des courbes de l'ordre de celles présentées en Figure III.7c sont donc obtenues.

2.3.3. Masse volumique

Les mesures de la masse volumique des échantillons (ρ) ont été réalisées par la méthode de la poussée d'Archimède : l'échantillon est pesé une première fois dans l'air, puis une seconde fois dans de l'éthanol absolu. La valeur de la masse volumique est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\rho = \frac{A}{A-B} (\rho_{\text{éthanol}} - \rho_{\text{air}}) + \rho_{\text{air}} \quad (III. 8)$$

Avec A la masse de l'échantillon dans l'air, B dans l'éthanol, $\rho_{\text{éthanol}}$ la masse volumique de l'éthanol absolu (dépend de la température) et ρ_{air} la masse volumique de l'air (0,0012 g.cm⁻³).

2.3.4. Indice de réfraction (par mesure de l'angle limite de réflexion totale interne)

La mesure de l'angle de réfraction limite utilise un prisme d'indice plus élevé que celui de l'échantillon. On utilise ici un prisme en TiO₂ commercial d'indice $n = 2,484$ à 1 μm de dispersion connue. Selon la source lumineuse utilisée, il est possible de déterminer la valeur de l'indice de réfraction pour des valeurs discrètes de la longueur d'onde. Ici, l'indice de réfraction sera déterminé pour quatre longueurs d'onde : 543,5 nm, 632,8 nm, 1064 nm et 1550 nm. L'échantillon aux deux faces parallèles dont l'indice est à déterminer est positionné au contact du prisme TiO₂ comme illustré sur

la Figure III.8a. La face de l'échantillon sur laquelle la réflexion totale se produit doit être polie « miroir » à l'aide de plusieurs disques en carbure de silicium (SiC) utilisés successivement en diminuant la taille des grains jusqu'à atteindre un diamètre de grains de 5 µm (P4000). L'échantillon est ensuite poli avec des feutres et une série de pâtes diamantées abrasives dont le diamètre des particules de diamant est diminué jusqu'à atteindre 0.5 µm. Pour la mesure, un faisceau incident arrive sur le prisme avec un angle α , il est réfracté par ce dernier puis réfléchi par la face en contact avec l'échantillon. Un détecteur mesure l'intensité du signal issu du prisme. Comme expliqué en Chapitre 1, paragraphe 2.2.2, la valeur de l'angle d'incidence α doit être comprise dans un certain intervalle pour pouvoir observer le phénomène de réflexion totale dans le prisme. Lorsque ces conditions ne sont plus respectées, une partie du faisceau sera couplée dans l'échantillon, entraînant ainsi une diminution brutale de l'intensité mesurée par le détecteur en sortie comme illustré en Figure III.8b.

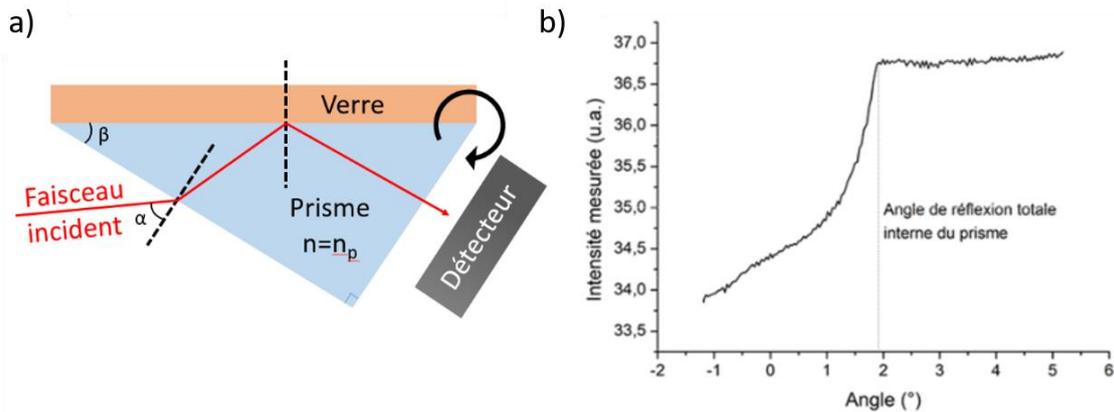


Figure III.8 - (a) Schéma de la détermination de l'indice de réfraction par mesure de l'angle limite de réflexion totale interne et (b) évolution de l'intensité mesurée par le détecteur en fonction de l'angle incident α [19].

L'angle correspondant à la chute d'intensité est relevé. En appliquant de façon successive les relations de Snell-Descartes, d'abord au prisme (dont l'angle β et l'indice de réfraction n_p sont connus), puis à l'échantillon de verre, l'indice de réfraction du verre n_{verre} peut être déterminé avec la relation :

$$n_{verre} = n_p \sin \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin \alpha}{n_p} \right) + \beta \right] \quad (III. 9)$$

Les conditions expérimentales de ce type de mesure (agencement du montage et nature du prisme) permettent d'accéder à des valeurs d'indice de réfraction comprises entre 1,7 et 2,5 selon la polarisation TE ou TM du faisceau incident, le prisme en TiO₂ cristallin étant biréfringent. L'erreur de mesure est estimée à $\pm 10^{-3}$.

Suite aux mesures réalisées, la variation de l'indice de réfraction peut être interpolée en utilisant une équation de Sellmeier, ici à un pôle :

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} \quad (III. 10)$$

Avec A, B et C les coefficients obtenus par la méthode des moindres carrés.

2.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est réalisée pour déterminer la nature de la (ou des) phase(s) cristalline(s) présente(s) dans un matériau en mesurant l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ . Pour cela, des électrons sont arrachés à un filament de tungstène chauffé et subissent une accélération sous l'effet d'un champ électrique intense pour être bombardés sur une anticathode (ici en Cuivre – de radiation $K_{\alpha 1}$: $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Les rayons X produits sont ensuite dirigés sur l'échantillon à analyser. Les rayons diffractés obéissent à la Loi de Bragg (III.11) :

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{III. 11})$$

Avec n l'ordre de diffraction (nombre entier) et d_{hkl} la distance interréticulaire (entre 2 plans atomiques).

La caractérisation est ici réalisée en utilisant un diffractomètre X-Ray Bruker D2 Phaser XE-T de géométrie Bragg-Brentano θ - θ . Pour ce type de montage, l'échantillon broyé finement est fixe. La source et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle θ et d'un angle $-\theta$ par rapport à l'échantillon. La plage angulaire 2θ étudiée va de 20 à 80° avec un pas de 0,02017° toutes les 2 secondes. Le diffractogramme est ensuite analysé et interprété à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA, lequel contient une banque de données contenant des fiches PDF relatives à des milliers de phases cristallines connues.

Il est à noter que dans le cas d'un verre, cette analyse n'est d'aucune utilité puisque ce dernier ne présente pas de phase cristalline. Comme défini en Chapitre 1, c'est un solide amorphe ne présentant pas d'ordre à longue distance. La DRX ne sera donc utilisée que pour vérifier la cristallinité d'échantillons dans le cas d'une supposée cristallisation pendant leur fabrication ou leur exploitation.

3. ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DU SYSTEME TeO₂-ZnO-La₂O₃ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

3.1. Principe et dispositif expérimental

La structure des verres TZL va donc ici être étudiée par spectroscopie Raman. Comme expliqué dans les Chapitres 1 et 2, l'effet Raman est un phénomène non-linéaire inélastique issu de l'interaction entre une onde lumineuse et la matière : un photon incident (photon « pompe ») vient exciter les molécules, leur permettant de passer d'un état initial à un niveau virtuel supérieur. La désexcitation qui suit permet l'émission d'un photon (soit la libération d'une onde Stokes) de fréquence plus faible que celle d'origine, ainsi que d'un phonon caractéristique du milieu. Une onde anti-Stokes (de fréquence supérieure à la fréquence d'excitation) peut également être libérée, mais requiert que le milieu soit déjà dans un état excité, ce qui est faiblement probable.

Cette étude a été réalisée avec l'Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER) de Limoges (UMR 7315) disposant d'un spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex couplé à un microscope. Pour cette étude, les acquisitions ont été réalisées avec un temps d'exposition de 10 secondes, pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm sur une gamme spectrale couvrant un décalage allant de 7 à 1277 cm⁻¹. Un réseau de dispersion avec 2400 traits/mm (soit une résolution spectrale d'environ 1,2 cm⁻¹) et un objectif X100 (permettant une résolution spatiale de 1 μm³) ont été utilisés.

À température ambiante, trois acquisitions ont été réalisées sur chaque échantillon, puis moyennées afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Une superposition parfaite des spectres met en avant l'homogénéité des verres. Le traitement des spectres est réalisé en utilisant les logiciels Origin 2020 ou Focus 2.0 [20]. Les spectres sont d'abord moyennés, puis sont ensuite tous normalisés par l'intensité intégrée sur toute la plage de mesure. La ligne de base est ensuite soustraite en se basant sur la partie « hautes fréquences » en utilisant un polynôme de degré 0. Pour la décomposition des différents modes, le pic Boson est modélisé par une loi log-normale, et le reste des modes par des fonctions gaussiennes. Dix fonctions (une fonction log-normale et neuf fonctions gaussiennes) sont utilisées pour décomposer les spectres Raman des verres TZL (comme illustré en Figure III.9a), à partir de données issues de la littérature pour les différents modes.

Pour les mesures réalisées en température, seuls les échantillons TZL contenant 5% de La₂O₃ ont été étudiés (soit 8 compositions). Des informations concernant les propriétés mécaniques du verre peuvent être extraites des spectres obtenus, en particulier en suivant l'évolution du pic Boson. Afin de réaliser ces mesures, la température a été augmentée suivant une rampe de 10°C/min. Des spectres

ont été acquis tous les 10°C jusqu'à atteindre la cristallisation de l'échantillon. Ces spectres ayant été acquis à différentes températures, chaque mode modélisé doit ensuite être divisé par le facteur de Bose-Einstein F_{BE} [21] introduit en équation (III.12).

$$F_{BE}(\nu, T) = 1 + \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (III. 12)$$

Avec h la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$), ν la fréquence du mode décalé par rapport à la pompe (en Hz), k la constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température (en K). Ainsi, l'intensité initiale (I) peut être corrigée pour obtenir $I_{corr.}$, qui sera de la forme :

$$I_{corr.} = \frac{I}{F_{BE}} = I \times \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right) \quad (III. 13)$$

En effet, comme mentionné précédemment, la correction n'est donc pas globale mais appliquée mode par mode lors de la modélisation. Si la correction est effectuée sur le spectre avant la décomposition, le pic Boson ne peut plus être indexé à cause de sa trop faible amplitude. Cette méthode de correction a été développée par J. de Clermont-Gallerande lors de ses travaux de thèse [22]. En plus de la décomposition du spectre en dix fonctions (une fonction log-normale et neuf fonctions gaussiennes), la Figure III.9a montre également la somme des fonctions utilisées, chacune corrigée du facteur de Bose-Einstein. Lors de l'exploitation des différentes fonctions employées, une attention particulière est portée sur la partie « hauts nombres d'onde » (Figure III.9b) à partir de laquelle on suit l'évolution de la polymérisation du réseau.

Le spectre peut être décomposé en deux parties : la partie correspondant aux faibles fréquences de vibrations (inférieures à 550 cm^{-1} , comprenant notamment le pic Boson permettant d'observer le comportement du réseau à distance intermédiaire), et la partie correspondant aux hautes fréquences de vibration (supérieures à 550 cm^{-1} , illustrant le comportement à courte distance du réseau).

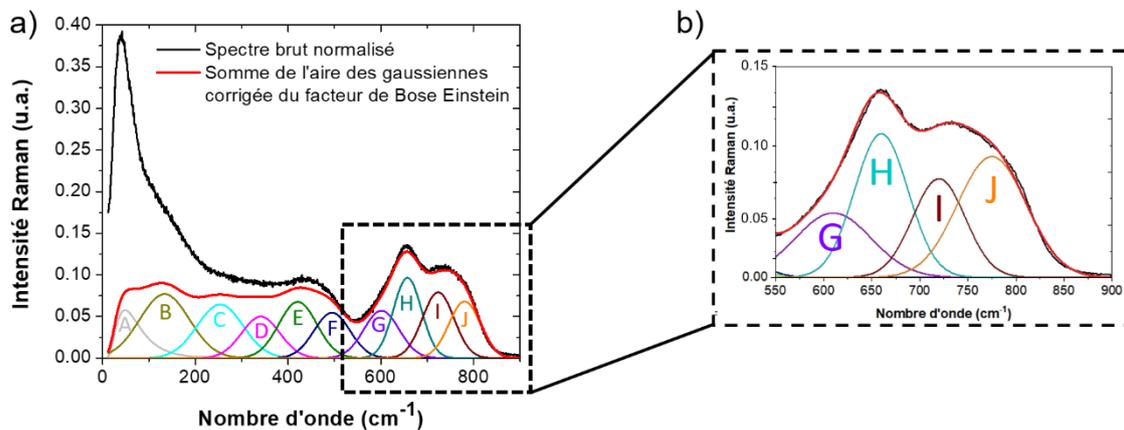


Figure III.9 - (a) Exemple du spectre de l'échantillon TZL 90-5-5 obtenu à température ambiante décomposé en dix fonctions corrigées du facteur de Bose-Einstein et somme de l'aire des gaussiennes corrigées de ce facteur. (b) Grossissement sur la gamme (550-900 cm^{-1}).

Pour chacun des modes, les positions spectrales sont issues de la littérature et varient très peu d'une matrice à l'autre. À cause du recouvrement important des bandes, les modes dont la fréquence est inférieure à 550 cm^{-1} sont contraints selon deux paramètres (la position ainsi que la largeur à mi-hauteur sont fixées) pour faciliter la décomposition, laissant libre à l'ajustement uniquement l'intensité. Pour les quatre pics situés au-delà de 550 cm^{-1} (gaussiennes G, H, I et J illustrées en Figure III.9b), seule la largeur à mi-hauteur des modes est fixée, la position ainsi que l'intensité sont laissées libres pour être ajustées. La fonction log-normale servant pour la décomposition du pic Boson n'est

quant à elle pas contrainte : ses trois paramètres (position, largeur à mi-hauteur et intensité) sont laissés libres.

Le Tableau III.2 ci-dessous décrit les attributions des modes relevés aux différentes fréquences.

Tableau III.2 - Fréquences et attributions des différents modes de vibration utilisés pour la décomposition des spectres Raman pour des verres issus du système TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL).

Bande	Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution	Références
A	50 - 65	Pic Boson	[23]
B	135	Vibrations intra-chaînes des liaisons Te-Te	[22,24]
C	255	Vibration des atomes lourds (Te-Zn, Zn-Zn, etc.)	[25]
D	340	Vibrations des liaisons La-O-Te, Zn-O-Zn, Zn-O-Te	[22,25]
E	420	Déformation des ponts symétriques Te-O-Te	[23,26]
F	495	Déformation des ponts asymétriques Te-O-Te	[23]
G	590-605	Déformation asymétrique des polyèdres TeO ₄	[22,23,27-29]
H	650-660	Déformation symétrique des polyèdres TeO ₄	[10,22,23,30-32]
I	710-725	Déformation symétrique des polyèdres TeO ₃ /TeO ₃₊₁ + Étirement des liaisons non-pontantes Te-O	[23,24,31-33]
J	770-785	Déformation asymétrique des polyèdres TeO ₃ /TeO ₃₊₁ + Étirement des liaisons non-pontantes Te-O	[27-29,31-35]

3.2. Résultats

3.2.1. Mesures à température ambiante sur des verres de compositions TZL

Deux séries de verres, issues du diagramme ternaire TZL illustré en Figure III.1, sont ici étudiées :

1. taux de La₂O₃ fixé à 5%mol. : (95-x)TeO₂-xZnO-5La₂O₃
2. taux de TeO₂ fixé à 70%mol. : 70TeO₂-(30-y)ZnO-yLa₂O₃

Il est nécessaire de noter, pour l'exploitation des résultats, que le nombre de cations dans les verres de la seconde série n'est pas constant.

Des spectres Raman ont été acquis à la fois sur des échantillons massifs, mais également sur poudres (échantillons broyés) et sur fibres pour une même composition. Deux exemples sont illustrés ci-dessous avec des spectres obtenus pour la composition du verre de gaine TZL 65-30-5 (en Figure III.10a) et la composition du verre de cœur TZL 70-25-5 (en Figure III.10b).

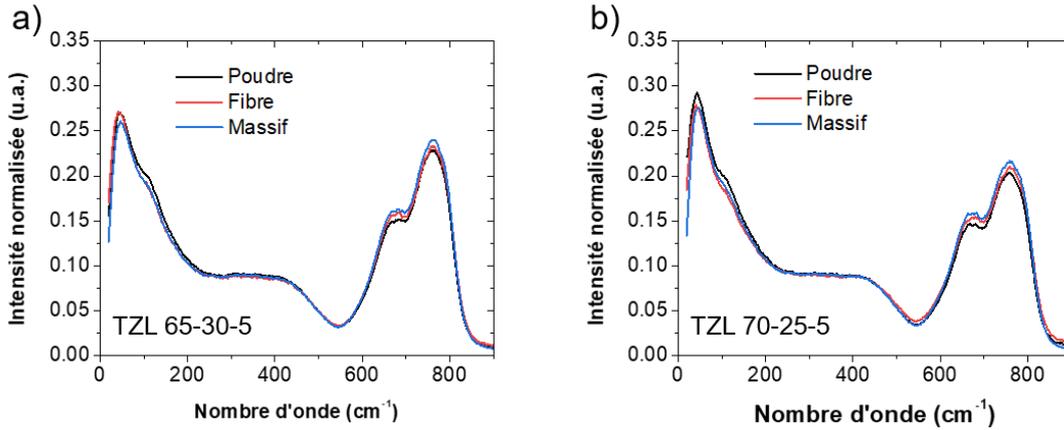


Figure III.10 - Spectres Raman obtenus sur des échantillons sous la forme de poudres, de fibres et de massifs pour les compositions (a) de gaine TZL 65-30-5 et (b) de cœur TZL 70-25-5.

On observe sur ces deux figures que les trois spectres se recouvrent, illustrant ainsi une conservation de la composition selon la forme ou le traitement imposé aux échantillons. En effet, une fibre aura subi une montée en température suivie d'une trempe lors du fibrage de la préforme, contrairement à un échantillon massif classique.

L'étude de la structure des verres a été réalisée à température ambiante sur des échantillons massifs. Les spectres Raman acquis pour l'ensemble des échantillons issus des deux séries de verres précédemment mentionnées sont représentés en Figure III.11a et b. Les spectres ont été arbitrairement décalés en ordonnée en Figure III.11c et d pour faciliter la visualisation.

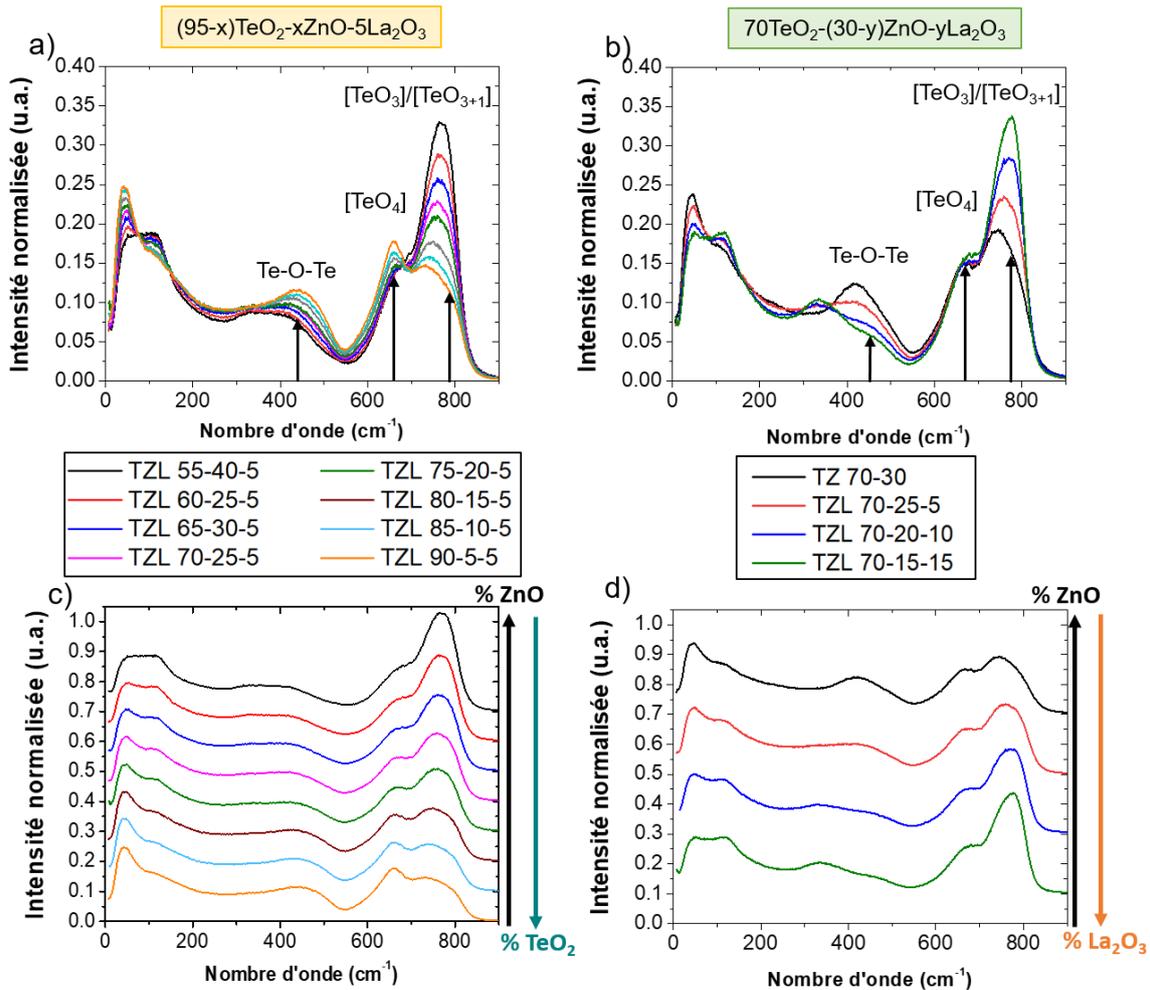


Figure III.11 - (a) Spectres Raman normalisés des verres TZL à taux de La_2O_3 constant (5%mol.) et (b) spectres à taux de La_2O_3 variable (TeO_2 fixé à 70%mol.). (c) Spectres Raman illustrés en 'a' décalés et (d) spectres illustrés en 'b' décalés.

Qualitativement, on observe que l'oxyde de zinc semble tenir un rôle dont l'importance diffère selon la série étudiée. En effet, dans la première série $[(95-x)\text{TeO}_2-x\text{ZnO-5La}_2\text{O}_3]$, l'amplitude de la bande centrée autour de 660 cm^{-1} diminue alors que celle de la bande autour de 780 cm^{-1} augmente à mesure que la quantité en ZnO augmente. Il semble donc y avoir une rupture des ponts Te-O-Te (puisque l'intensité des modes situés vers 420 et 495 cm^{-1} semble diminuer en augmentant la quantité de ZnO) et une formation de polyèdres $\text{TeO}_{3(+1)}$ aux dépens de TeO_4 : l'oxyde de zinc aurait donc ici une fonction de modificateur. Dans le cas de la seconde série $[70\text{TeO}_2-(30-y)\text{ZnO-yLa}_2\text{O}_3]$, la bande centrée autour de 780 cm^{-1} (vibration des polyèdres $\text{TeO}_{3(+1)}$) diminue avec l'augmentation de ZnO (comme pour la série précédente), sans que la bande centrée autour de 660 cm^{-1} n'augmente (vibration des polyèdres TeO_4), rendant difficilement exploitables les spectres sans s'intéresser davantage aux autres modes. Les intensités des sept derniers modes (D, E, F, G, H, I et J : voir les attributions respectives dans le Tableau III.2) sont reportées sur les quatre graphes de la Figure III.12 en fonction de la quantité de ZnO dans le verre pour les deux séries étudiées.

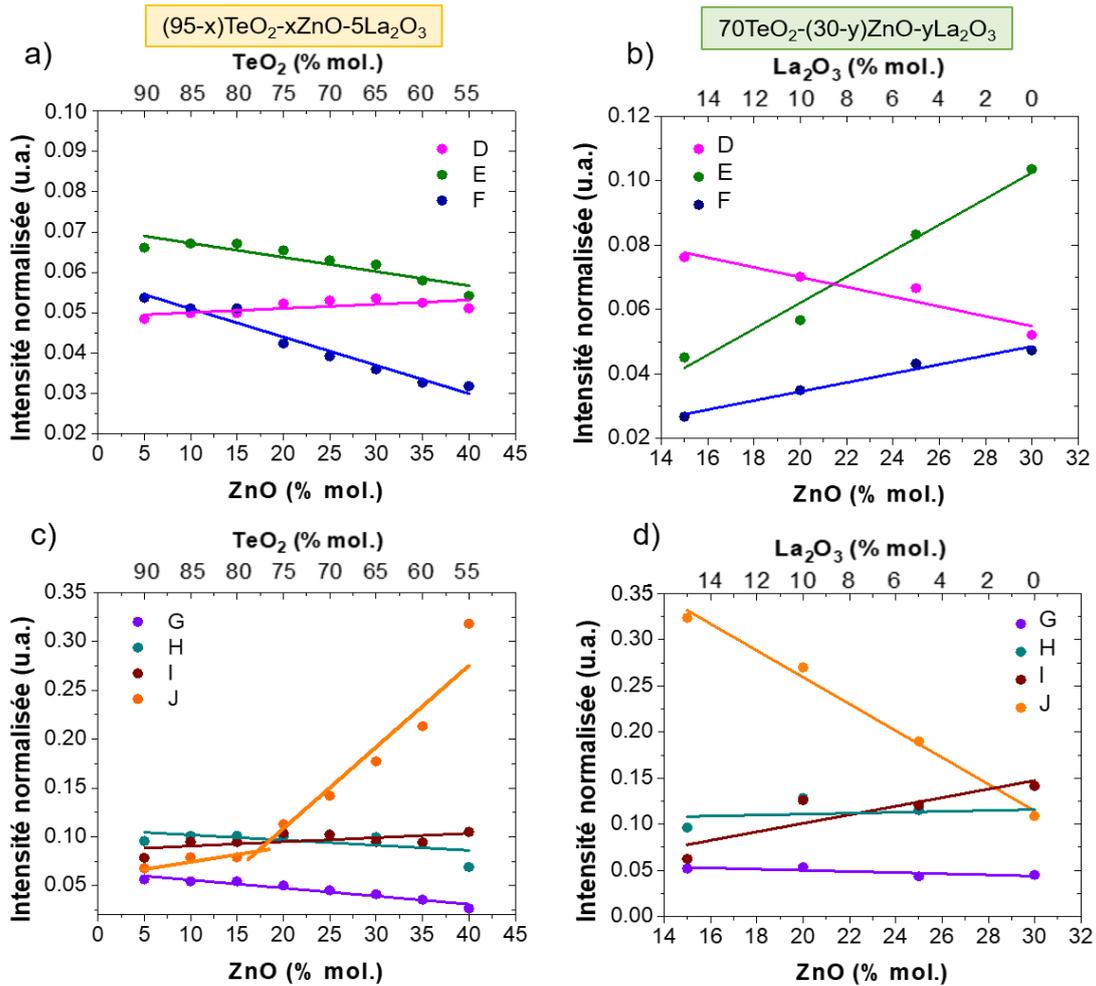


Figure III.12 – Évolution de l'intensité des pics D, E, F pour des verres TZL à taux de (a) La_2O_3 constant (5%mol.) et (b) TeO_2 constant (70%mol.) - Évolution de l'intensité des pics G, H, I, J pour des verres TZL à taux de (c) La_2O_3 constant (5%mol.) et (d) TeO_2 constant (70%mol.).

Comme cela a été précédemment mentionné concernant l'interprétation des différentes variations des intensités des modes, il est important de noter que, dans le cas de la série $[\text{70TeO}_2\text{-(30-y)ZnO-yLa}_2\text{O}_3]$, le nombre de cations dans le verre n'est pas constant.

On remarque en Figure III.12a, en augmentant ZnO, que la bande D ($\sim 340\text{ cm}^{-1}$) augmente très légèrement. Cela tend à montrer qu'il y a un plus grand nombre de liaisons Zn-O-Zn et Zn-O-Te au sein de la matrice vitreuse. Les bandes E (420 cm^{-1}) et F (495 cm^{-1}), quant à elles, décroissent avec l'augmentation en ZnO (et donc la diminution en TeO_2), illustrant ainsi que le nombre de ponts Te-O-Te (symétriques et asymétriques) diminuent. Cette observation est, elle aussi, liée à la dépolymérisation du réseau, c'est-à-dire à la transformation des polyèdres TeO_4 en entités TeO_3 . Pour la seconde série, présentée en Figure III.12b, le comportement de ces trois modes en fonction de l'augmentation en ZnO est inversé. On observe que la bande D augmente, cette fois, lorsque la quantité en La_2O_3 dans le verre augmente (et que ZnO diminue), conformément à ce qu'avait observé Sekiya *et al.* [36] pour le binaire $\text{TeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Cette bande étant relative aux ponts Zn-O-Zn, Zn-O-Te et La-O-Te, on peut supposer que le lanthane remplace progressivement le zinc (avec deux atomes de lanthane qui remplacent un atome de zinc, couplés à une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans le réseau) pour former des ponts La-O-Te. On observe également que les deux bandes relatives aux ponts Te-O-Te (E et F) sont décroissantes avec l'introduction en La_2O_3 dans la matrice. Il semble donc que certaines de ces liaisons soient également rompues au profit de la formation de ponts La-O-Te. On peut supposer ici que la rupture de ponts Te-O-Te pour former des ponts La-O-Te est associée à un

augmentation en intensité du mode J en raison de la déformation de polyèdres TeO₄ (puisque le rayon ionique de La³⁺ est plus important que celui de Te⁴⁺ : valant respectivement 116 et 97 pm).

Concernant les modes labellisés G (~ 590-605 cm⁻¹), H (~ 650-660 cm⁻¹), I (~ 710-725 cm⁻¹) et J (~ 770-785 cm⁻¹) : on observe en Figure III.12c pour la première série, à taux de La₂O₃ constant que, lorsque la quantité en ZnO augmente, les pics G et H relatifs aux polyèdres TeO₄ sont moins intenses, alors que les modes I et J liés à la déformation des TeO₃ vont, eux, augmenter. Ainsi, lorsque l'oxyde de zinc est ajouté dans le verre, le nombre d'entités TeO₄ diminue au profit de TeO₃₊₁ et TeO₃, traduisant le phénomène de dépolymérisation provoqué par son introduction. Le mode J permet même, à lui seul, de mettre en évidence l'augmentation selon un premier régime (mentionné plus tard, observé jusqu'à ~17,5%mol. de ZnO), suivi d'un second (au-delà de ~17,5%mol. de ZnO) de la quantité d'oxygènes non-pontants dans le verre avec l'augmentation en ZnO. Concernant la seconde série (70TeO₂-(30-y)ZnO-yLa₂O₃), de même que précédemment mentionné, le comportement en fonction de ZnO observé en Figure III.12d est contraire à celui observé en Figure III.12c. Cependant, de la même façon et comme supposé ci-dessus, le mode J augmente fortement, ici avec La₂O₃, illustrant l'augmentation du nombre de liaisons non-pontantes au sein du réseau lorsque ZnO est substitué par La₂O₃. Cette série de verre illustre le fait que c'est bel et bien le lanthane, dont le rayon ionique est plus important que celui du zinc (116 pm contre 74 pm) qui impose la modification du réseau tellurite.

À la lumière des observations réalisées, il semble intéressant de suivre les variations de la T_g des verres et de l'indice de réfraction (reportés dans le Tableau III.3 et tracés en Figure III.13) et ainsi établir des relations structure-propriétés pour nos compositions.

Tableau III.3 - Valeurs des températures de transition vitreuse (T_g), d'indices de réfraction n pour quatre longueurs d'onde et coefficients de Sellmeier obtenus à partir de fits réalisés avec l'équation de Sellmeier [1].

Composition	T _g (°C) (± 2°C)	Indice n				Coefficients de Sellmeier		
		543,5 nm	632,8 nm	1064 nm	1550 nm	A	B	C (µm)
Série (95-x)TeO₂-xZnO-5La₂O₃								
TZL 55-40-5	400	2,001	1,981	1,948	1,945	3,198	0,557	0,303
TZL 60-35-5	385	2,025	2,002	1,968	1,962	3,203	0,619	0,303
TZL 65-30-5	374	2,047	2,022	1,986	1,980	3,302	0,590	0,315
TZL 70-25-5	365	2,068	2,042	2,005	1,999	3,384	0,583	0,321
TZL 75-20-5	360	2,097	2,066	2,026	2,020	3,564	0,486	0,351
TZL 80-15-5	353	2,115	2,086	2,043	2,037	3,412	0,701	0,317
TZL 85-10-5	350	2,133	2,105	2,061	2,054	3,257	0,923	0,291
TZL 90-5-5	343	2,151	2,122	2,077	2,067	2,976	1,257	0,266
Série 70TeO₂-(30-y)ZnO-yLa₂O₃								
TZ 70-30	325	2,092	2,065	2,024	2,018	3,312	0,726	0,307
TZL 70-25-5	365	2,068	2,042	2,005	1,999	3,384	0,583	0,321
TZL 70-20-10	407	2,047	2,023	1,988	1,984	3,417	0,490	0,329
TZL 70-15-15	449	2,032	2,013	1,977	1,975	3,099	0,767	0,275

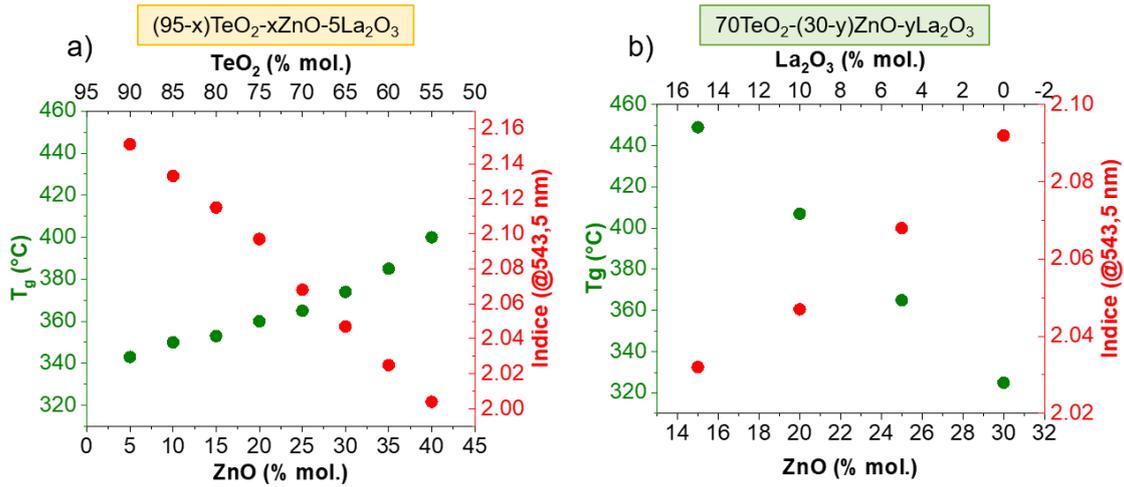


Figure III.13 – Évolution de la température de transition vitreuse (T_g) et de l'indice de réfraction à 543,5 nm pour deux séries de verre : (a) à taux de La₂O₃ constant (5%mol.) et (b) à taux de La₂O₃ variable (TeO₂ fixé à 70%mol.).

En théorie et comme cela a été décrit dans le Chapitre 1, l'ajout d'un modificateur dans une matrice vitreuse casse les liaisons de la forme R-O-R (R : cation), transformant les oxygènes pontants (c'est-à-dire liés à deux cations formateurs) en oxygènes non-pontants (liés uniquement à un seul cation formateur). Cela induit une diminution de la T_g (et des autres températures caractéristiques du verre de façon générale). Cependant, on constate ici (dans le Tableau III.3 et sur la Figure III.13a) que la T_g augmente avec l'augmentation en ZnO (dont la fonction supposée ici est celle d'un modificateur). D'après Tagiara *et al.* [30], cela pourrait se justifier par la réticulation du réseau avec des tétraèdres ZnO₄. Mais d'après les travaux de thèse de J. de Clermont-Gallerande [22] portant sur les verres du système TTZ (TeO₂-TiO₂-ZnO), et d'après l'évolution du mode J en Figure III.12c commentée précédemment, l'oxyde de zinc semble s'introduire dans la matrice vitreuse selon deux régimes : pour de faibles concentrations en ZnO, il s'insère entre les chaînes Te-O-Te sous la forme d'octaèdres ZnO₆, alors que pour des concentrations plus élevées, il s'insère dans les chaînes sous la forme de tétraèdres ZnO₄ en venant substituer le tellure pour former des ponts Zn-O-Te. En effet, sur la Figure III.12a, il a été observé que la bande D (~340 cm⁻¹) augmente mais très faiblement, laissant penser qu'il y a davantage de liaisons Zn-O-Zn et Zn-O-Te à rompre. De plus, cette hypothèse peut être appuyée en considérant certaines caractéristiques thermodynamiques. En effet, l'oxyde de zinc présente une enthalpie de fusion et une température de fusion plus élevées que l'oxyde de tellure : $\Delta H_{\text{fusion}(\text{ZnO})} = 52,3 \text{ kJ/mol}$ [37] et $T_{\text{f}(\text{ZnO})} = 1975^\circ\text{C}$ [38] pour ZnO, contre $\Delta H_{\text{fusion}(\text{TeO}_2)} = 29 \text{ kJ/mol}$ [39] et $T_{\text{f}(\text{TeO}_2)} = 733^\circ\text{C}$ [38] pour TeO₂. Une plus grande énergie sera donc requise pour faire fondre cet oxyde mais également pour faire passer d'un état solide à un état visqueux (transition vitreuse) des verres contenant une quantité plus importante de ZnO. L'énergie d'activation nécessaire à la déformation de la matrice vitreuse sera calculée ultérieurement à partir des courbes de viscosité présentées en partie 2.1.2. Concernant l'indice de réfraction, on observe que l'indice de réfraction (pour toutes les longueurs d'onde de mesure) diminue avec l'augmentation de ZnO. En effet, à partir des observations précédemment réalisées, l'indice diminue au fur et à mesure que les polyèdres TeO₄ fortement polarisables sont remplacés dans le réseau vitreux par des TeO₃ moins polarisables. Il y a moins de connexions dans le réseau dû à la présence d'un plus grand nombre d'oxygènes non-pontants [28].

Le raisonnement est le même pour la seconde série de verre (Figure III.13b) concernant la variation de l'indice de réfraction mais également pour l'évolution de la T_g . Il a précédemment été postulé que La₂O₃ tient principalement le rôle de modificateur alors que ZnO aurait plutôt ici une fonction de formateur complémentaire au réseau formée par TeO₂. L'enthalpie de fusion de La₂O₃ est plus importante que celle de ZnO : $\Delta H_{\text{fusion}(\text{La}_2\text{O}_3)} = 78 \text{ kJ/mol}$ [40] et $T_{\text{f}(\text{La}_2\text{O}_3)} = 2315^\circ\text{C}$ [38], demande davantage d'énergie pour provoquer des déformations sur le réseau. De plus, l'évolution de la bande D en Figure III.12b semble montrer qu'il y a davantage de liaisons Te-O-La à rompre lorsque la quantité

de La₂O₃ augmente. Cela est d'autant plus vrai que la substitution dans le verre n'a pas été réalisée pour un nombre de cations constant comme précédemment mentionné (un atome de zinc est remplacé par deux atomes de lanthane).

Sur les spectres Raman, la partie « bas nombres d'onde » est également intéressante à étudier, notamment l'évolution du pic Boson modélisé par une fonction log-normale lors de la décomposition des spectres. En effet, le pic Boson (intensité et fréquence) illustre le désordre structural à moyenne distance au sein d'un matériau. Il est postulé dans la littérature que l'intensité de ce pic est directement liée à l'hétérogénéité de la réponse élastique du verre, c'est-à-dire à la présence de zones rigides (« clusters » ou domaines) à l'échelle nanométrique, intercalées dans des zones plus « molles » [41,42]. Dans la littérature [43–45], la fréquence du pic Boson (ω_{Boson}) et la taille de ces nano-domaines (ξ) sont corrélées à la vitesse des ondes sonores (v) au sein du verre selon la relation :

$$\xi = \frac{v}{\omega_{Boson}} \quad (III. 14)$$

Cette nano-hétérogénéité est déterminante dans l'aptitude d'une onde à se propager au sein du matériau en question. La fréquence du pic Boson est tracée en Figure III.14 en fonction de la teneur en ZnO et en TeO₂ pour la première série de verres (95-x)TeO₂-xZnO-5La₂O₃.

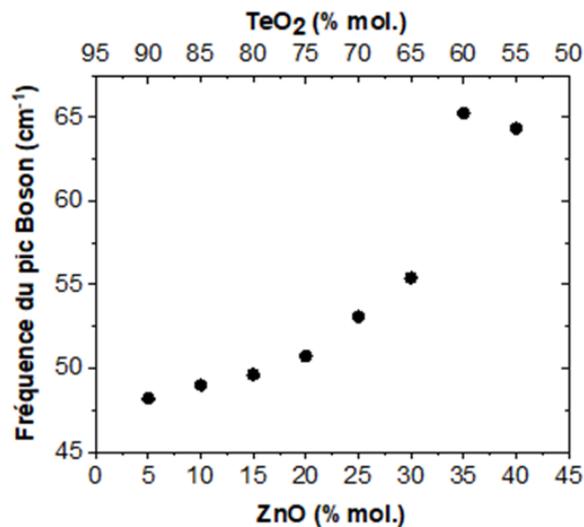


Figure III.14 – Évolution (à température ambiante) de la fréquence du pic Boson pour des verres TZL à taux de La₂O₃ constant (5%mol.)

Sur les spectres présentés précédemment sur la Figure III.11a, une diminution de l'intensité du pic Boson avec l'augmentation en ZnO est observée. D'après la littérature [42,46], lorsque l'intensité du pic Boson diminue, cela signifie qu'il y a moins d'hétérogénéités, les différents nano-domaines dans le verre sont plus homogènes. De plus, on remarque également que la position du pic Boson se décale vers les hautes fréquences au fur et à mesure que la teneur en oxyde de zinc augmente dans le verre. D'après la formule III.14, cela signifie que la taille des nano-domaines aurait tendance à diminuer avec l'augmentation en ZnO. Les compositions TZL 60-35-5 et TZL 55-40-5 (courbes rouge et noire sur la Figure III.11a) présentent chacune un spectre pour lequel le pic Boson est « écrasé » et difficile à modéliser. En effet, ce pic est de moins en moins défini au fur et à mesure que la quantité de ZnO augmente (et TeO₂ diminue). Si des incertitudes devaient être estimées sur ces valeurs de fréquence, elles seraient croissantes avec l'augmentation en ZnO (et la diminution en TeO₂) dans le verre.

3.2.2. Mesures à température variable sur des verres de compositions TZL à taux de La₂O₃ fixe

Les variations des modes de vibration des matériaux ont commencé à être étudiées sous contrainte, c'est-à-dire en fonction de la température (de la température ambiante jusqu'à la cristallisation) ou de la pression, à partir des années 1990 [47]. Dans l'étude concernée, les variations en fréquence du pic Boson ont été observées pour des fluorures en augmentant la température. En effet, il a été remarqué que la fréquence du pic Boson a tendance à se décaler vers les faibles fréquences avec l'augmentation de la température [48]. Plus spécifiquement, il a été observé, d'abord pour des solutions aqueuses de sucre [49], puis pour des verres [50,51], que la fréquence chute rapidement au-delà de la température de transition vitreuse (T_g). Cependant, il n'a été remarqué aucun changement spécifique à la T_g dans l'évolution des fréquences des modes supérieurs (décroissance linéaire avec la température). Ainsi, il semble qu'au-delà de la T_g , les changements structuraux ayant lieu se fassent à moyenne distance, et non à courte distance. En fonction de la pente observée, cela signifie que le réseau est plus ou moins capable de s'adapter aux contraintes (ici thermiques) auxquelles il est soumis : plus le pic Boson se décale rapidement, plus cela signifie que la matrice vitreuse est capable de se « réorganiser » face à la contrainte.

L'évolution de la fréquence du pic Boson a donc été étudiée en fonction de la température à laquelle l'échantillon est soumis. Pour cela, la valeur de la fréquence du pic Boson de la température ambiante jusqu'à la cristallisation de l'échantillon vitreux a été relevée tous les 10°C pour chaque composition TZL à taux de La₂O₃ constant. L'évolution est tracée en Figure III.15a. Comme attendu, le point d'inflexion pour chaque série se situe aux environs de la T_g du matériau. La pente (en valeur absolue) observée au-delà de la T_g est relevée et reportée sur le graphique de la Figure III.15b. L'objectif ici est d'envisager la mise en place d'un modèle qui soit en accord avec les observations réalisées lors du fibrage des verres afin de pouvoir envisager, dans des études ultérieures, d'utiliser ce modèle afin de prédire l'aptitude ou non des verres à être fibrés.

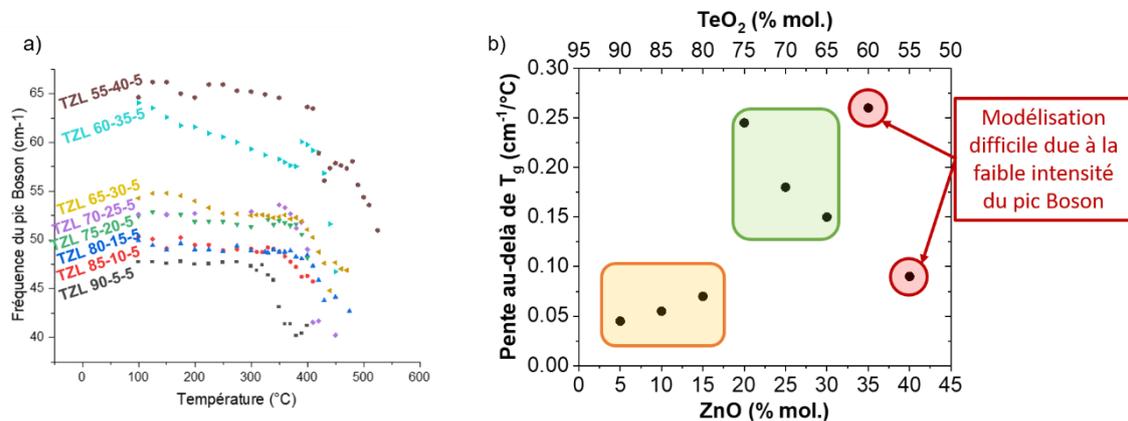


Figure III.15 - (a) Évolution de la fréquence du pic Boson en fonction de la température (1 point = 1 spectre) et (b) pente (en valeur absolue) relevée en fonction de la teneur en ZnO et en TeO₂ (taux de La₂O₃ fixe à 5%mol.).

Deux zones bien spécifiques sont observées sur le graphique de la Figure III.15b : une zone pour laquelle la pente au-delà de la T_g est faible (jaune/orange) et une zone pour laquelle elle est importante (vert). Les deux points mis en évidence en rouge (TZL 60-35-5 et TZL 55-40-5) sont deux points pour lesquels les spectres présentaient un pic Boson peu défini et difficile à prendre en compte lors du fit. Le comportement de ces deux compositions est donc difficilement interprétable. Les compositions pour lesquelles la pente est la plus importante (TZL 75-20-5, TZL 70-25-5 et TZL 65-30-5), semblent être intéressantes pour le fibrage. En effet, plus la pente est importante (i.e. plus la fréquence du pic Boson chute rapidement avec la montée en température), plus le réseau vitreux est capable de s'adapter aux contraintes auxquelles il est soumis en se réorganisant. Cela signifie que le verre devrait donc être plus facile à étirer puisqu'il devrait voir chuter ses propriétés mécaniques plus

lentement (contrainte à la rupture en traction, module d'Young, etc.). Concernant les compositions pour laquelle la pente est plus faible, le réseau vitreux est censé s'adapter plus difficilement aux différentes contraintes : le fibrage devrait donc être plus délicat à réaliser avec des ruptures lors de l'étirage, nécessitant d'augmenter la température afin de diminuer la contrainte exercée sur la fibre, réduisant l'écart avec la température de cristallisation du verre.

2.1.2 Comportement des verres TZL lors du fibrage

Afin de déterminer l'aptitude à être fibrés des différents verres, les huit compositions TZL à taux de La₂O₃ constant (5%mol.) ont été synthétisées sous la forme de préforme de 40 g selon le procédé de fusion-tempe exposé en 2.1. L'ensemble des préformes fabriquées est présenté en Figure III.16.

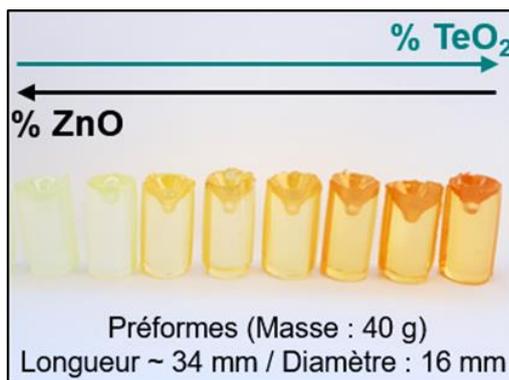
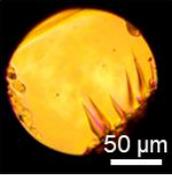
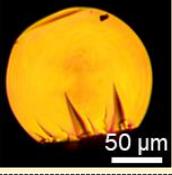
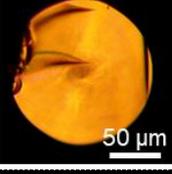
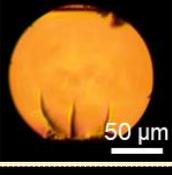
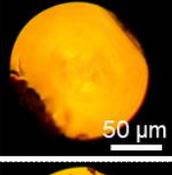
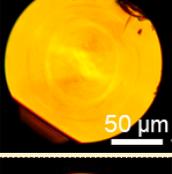
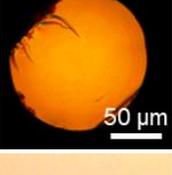
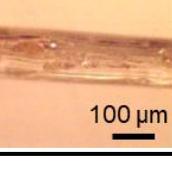


Figure III.16 - Préformes TZL (à taux de La₂O₃ fixé à 5%mol.) fabriquées pour le fibrage.

Les préformes ont ensuite été fibrées avec la tour de fibrage présentée en 2.2, à l'exception de la composition TZL 55-40-5 dont l'inhomogénéité de la préforme a été constatée suite à une synthèse difficilement réalisable, due à la grande quantité de ZnO à incorporer dans le verre. L'ensemble des fibrages réalisés est reporté dans le Tableau III.4.

CHAPITRE 3 – Étude structurale des verres du système TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL)

Tableau III.4 - Bilan des fibrages réalisés sur les verres TZL à taux de La₂O₃ constant (5%mol.).

Composition (%mol.)	Gamme de température de fibrage	Photo en microscopie optique de la section de la fibre	Observations lors du fibrage	Log (η / Pa.s) lors du fibrage
TZL 55-40-5	-	-	Synthèse du verre difficile pour des masses > 10 g. Préforme non-fibrable.	-
TZL 60-35-5	470-495		Fibrage difficile – Nombreuses ruptures de la fibre.	< 4,74
TZL 65-30-5	465-480		Préforme fibrée dans de bonnes conditions.	< 4,75
TZL 70-25-5	470-495		Préforme fibrée dans de bonnes conditions.	< 3,91
TZL 75-20-5	445-460		Préforme fibrée dans de bonnes conditions.	< 4,28
TZL 80-15-5	435-440		Préforme fibrée dans de bonnes conditions.	< 4,54
TZL 85-10-5	430-455		Tension difficile à contrôler : fluctuations rapides et aléatoires.	< 4,20
TZL 90-5-5	410-430	 	Fibre très fine et fragile à l'aspect ridée – Nombreuses ruptures de la fibre avec de nombreux points d'impact.	< 4,88

La composition TZL 60-35-5 a pu être étirée mais la fibre s'est rompue de nombreuses reprises. Il est possible que la préforme ait présenté des inhomogénéités (par exemple sous la forme d'infondus

comme pour le TZL 55-40-5, mais à moindre échelle) induisant de nombreuses contraintes lors du fibrage. Il semble que les compositions pour lesquelles la quantité de TeO₂ est trop faible ne puissent pas être fibrées. Les quatre compositions suivantes (TZL 65-30-5, TZL 70-25-5, TZL 75-20-5 et TZL 80-15-5) se fibrent facilement sans rupture de la fibre durant le procédé d'étirage. La tension est stable durant le fibrage, à une valeur équivalant une contrainte d'environ 8 MPa (pouvant être augmentée, et atteindre jusqu'à 24 MPa sans constater de rupture de la fibre pour la composition TZL 65-30-5), ce qui ne nécessite pas d'adapter grandement la température. Cependant, s'il était attendu d'après la Figure III.15b que les compositions TZL 65-30-5, TZL 70-25-5 et TZL 75-20-5 soient aisément fibrables, la composition TZL 80-15-5 aurait pu ne pas pouvoir être étirée correctement. Cet écart à la réalité peut être dû à la difficulté à relever la pente sur la Figure III.15a pour cette composition (et de façon générale pour toutes les compositions également), pouvant ainsi justifier des écarts entre la prédiction et le comportement observé en pratique lors du fibrage. Le fibrage de la composition TZL 85-10-5 a, quant à lui, été difficile à contrôler car la tension avait tendance à fluctuer vers de hautes valeurs malgré l'augmentation de la température. Des ruptures de la fibre pendant l'étirage ont été observées pour des contraintes inférieures à 6 MPa. Il en est de même pour la fibre TZL 90-5-5, conformément à la prédiction réalisée à partir du modèle Raman. La fibre obtenue à partir d'un verre TZL 90-5-5 présente même, quant à elle, un aspect très « abimé ». En effet, la texture de la surface est assez particulière puisque de nombreuses irrégularités (piqûres, rayures, etc.) peuvent être observés (voir photo dans le Tableau III.4). D'après le diagramme ternaire TZL présenté en Figure III.1, cette composition est à la limite du domaine vitreux. Le fibrage sollicitant à nouveau thermiquement le verre après sa synthèse, une diffraction de rayons X a été réalisée sur la fibre afin de déterminer si un éventuel phénomène de cristallisation avait pu intervenir lors du fibrage bien que la température de début de cristallisation mesurée par DSC soit de 472°C (non-atteinte lors du fibrage). Il est à noter que l'écart entre la température de fibrage et la température de cristallisation des verres est de moins de 50°C, alors qu'il est supérieur à 70°C pour les autres compositions. Le diffractogramme réalisé est présenté en Figure III.17. Si aucun pic ne se dessine distinctement (fraction volumique en cristaux trop faible), un début de pic est distingué à 27°. Il pourrait être lié au début de la formation d'une phase La₂Te₆O₁₅ qui présente également un pic vers 31° (et un autre à 45°) comme cela avait déjà été relevé pour d'autres compositions TZL n'entrant pas dans le diagramme vitreux [1].

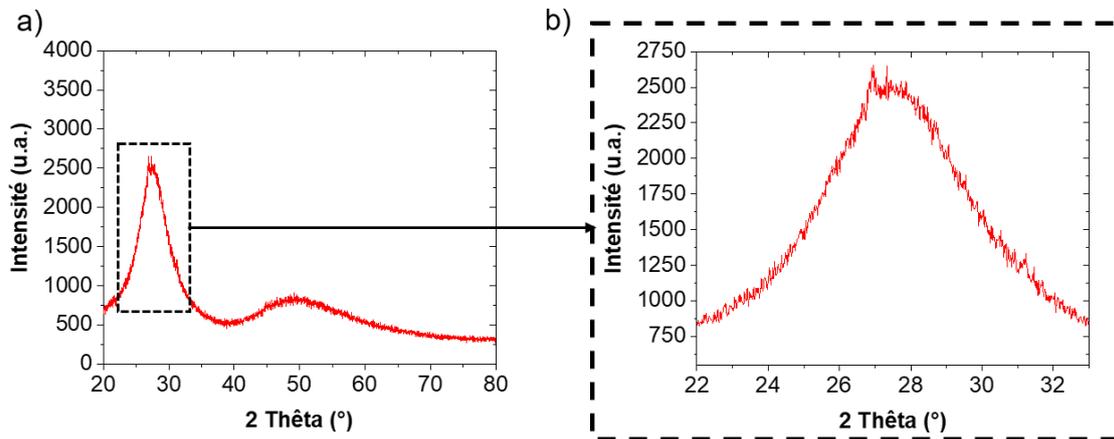


Figure III.17 – (a) Diffractogramme obtenu sur la fibre de composition TZL 90-5-5 et (b) grossissement entre 22 et 33°.

La viscosité des différentes compositions fibrées a également été mesurée par DMA selon le protocole précédemment énoncé. Les courbes obtenues sont reportées ci-dessous en Figure III.18a avec une mise en évidence de la zone théorique de fibrage. La Figure III.18b complète la figure précédente avec l'ajout sur le graphe des gammes de fibrage expérimentales utilisées. À partir de ces données, il est possible de calculer l'énergie d'activation E_a des verres à partir l'évolution de la viscosité exprimée sous la forme d'une équation de Boltzmann [22] :

$$\eta = \eta_0 \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III. 15})$$

Avec η_0 une constante (l'ordonnée à l'origine), R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.°C⁻¹). Ainsi, en traçant la courbe $\ln(\eta) = f(1/T)$ (Figure III.18c) pour chaque composition, la pente obtenue (E_a/R) sur la partie linéaire permet de remonter à la valeur de l'énergie d'activation (en J.mol⁻¹) nécessaire pour commencer à déformer le verre (Figure III.18d). De façon générale, cette approche est toutefois plus spécifique et appropriée aux verres longs qu'aux verres courts. D'autres modèles plus adaptés (tel que le modèle Vogel-Fulcher-Tammann : VFT [16]) ont été mis en place mais ne seront pas présentés ici.

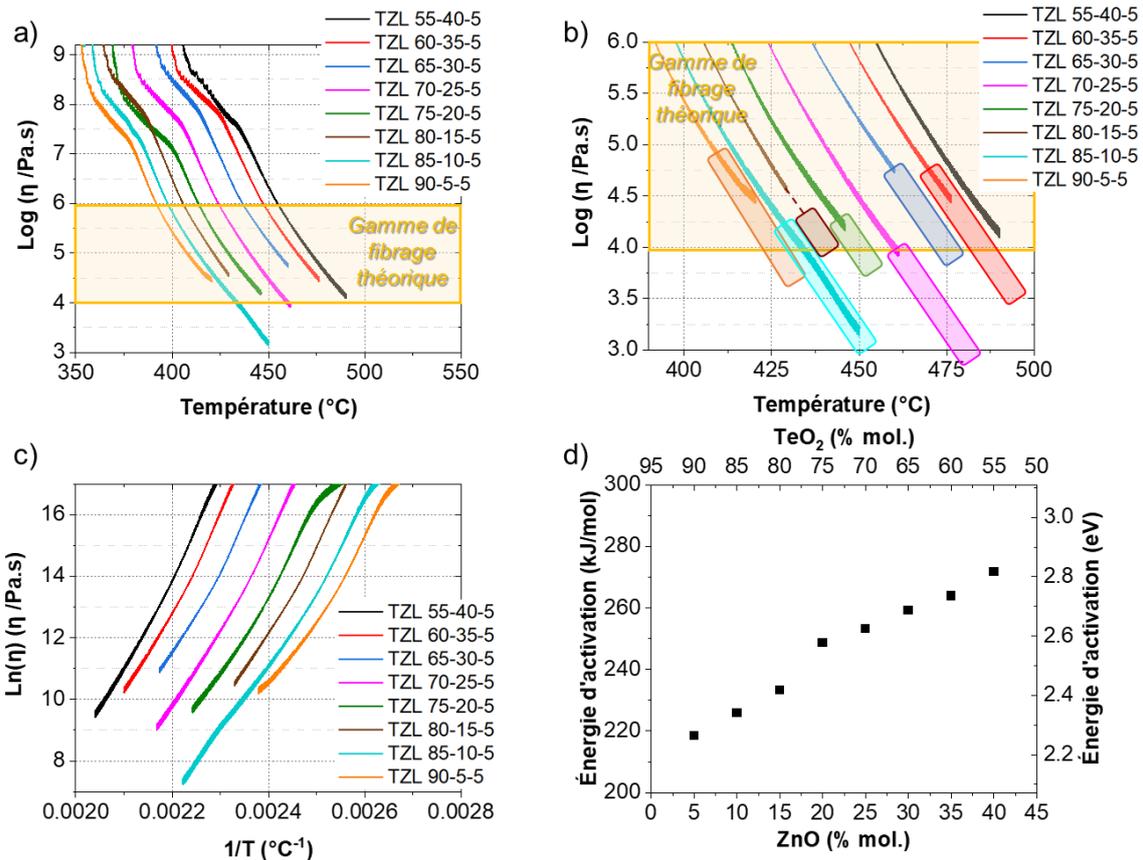


Figure III.18 – (a) Courbes d'évolution du logarithme décimal de la viscosité en fonction de la température pour la série de verres TZL à taux de La₂O₃ fixé à 5%mol. avec délimitation de la gamme de fibrage théorique et (b) grossissement sur la gamme 10³ à 10⁶ Pa.s avec mise en évidence de la gamme de fibrage réelle sous la forme de zones rectangulaires pour chaque composition. (c) Expression du logarithme népérien de la viscosité en fonction de l'inverse de la température et (d) évolution de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en ZnO et en TeO₂ dans les verres.

On remarque sur la Figure III.18b que les gammes de température utilisées lors des fibrages correspondent à des gammes de viscosité situées dans la partie inférieure voire en-dessous de la zone de fibrage théorique délimitée par la littérature. Toutefois, selon les références bibliographiques consultées, la valeur haute et la valeur basse de viscosité de la gamme de fibrage théorique peuvent varier. Par exemple, Feng et *al.* [52] présentent une gamme de viscosité allant de 10³ à 10^{5,5} Pa.s pour le fibrage. Dans notre cas, il est à noter qu'il est possible, pour certaines compositions aisément fibrées, d'élargir cette gamme vers de plus hautes viscosités, en prenant toutefois le risque que la contrainte exercée sur la fibre induise une fracture.

La Figure III.18d présente l'évolution de l'énergie d'activation du verre, calculée à partir des données de viscosité, en fonction de la teneur de ZnO dans ce dernier. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les données disponibles dans la littérature concernant les verres de tellurite [53]. On

observe une augmentation de l'énergie d'activation nécessaire à la déformation du verre avec l'augmentation de la concentration en ZnO. Cette évolution est en accord avec celle observée pour la T_g reportée en Figure III.13a : afin de passer d'un état solide à un état visqueux, un plus grand apport énergétique sera nécessaire. Les gammes de température utilisées pour le fibrage des préformes vont également dans ce sens. Cette observation met de nouveau en avant le fait que le réseau formateur des verres est fortement modifié par l'introduction de ZnO dans la matrice pour cette série.

Dans cette partie, il a donc été démontré à partir de l'évolution de la fréquence du pic Boson corrélée aux observations réalisées lors des fibrages des verres TZL, que la spectroscopie Raman (en température) représente, de façon générale, un outil très intéressant pour définir l'aptitude ou non d'un verre à être fibré, bien que des précautions soient toutefois à prendre. En effet, lorsque le pic Boson n'est pas suffisamment défini (notamment pour de trop faibles quantités de TeO₂), ce modèle prévisionnel ne peut pas être appliqué. De plus, il est important de noter que les pentes observées en Figure III.15a ne sont pas régulières. C'est pourquoi des erreurs d'interprétations peuvent survenir : en effet, une composition (TZL 80-15-5) a été estimée inapte au fibrage alors que l'étirage a pu avoir lieu dans de bonnes conditions.

À l'issue de ces expérimentations et de ces observations, il serait dorénavant intéressant de réaliser des mesures acoustiques [22] sur les échantillons de ces compositions. En effet, ces mesures pourraient permettre de relier ces différentes propriétés aux tailles des nano-domaines présents dans le verre et de corréler l'ensemble de ces observations aux propriétés mécaniques des verres, tels que le module d'Young, comme cela a été réalisé dans les études menées par N. Ghribi [54] et J. De Clermont-Gallerande [22]. Cela permettrait notamment de pouvoir positionner plus précisément les verres TZL sur le diagramme d'Ashby présenté ci-dessous.

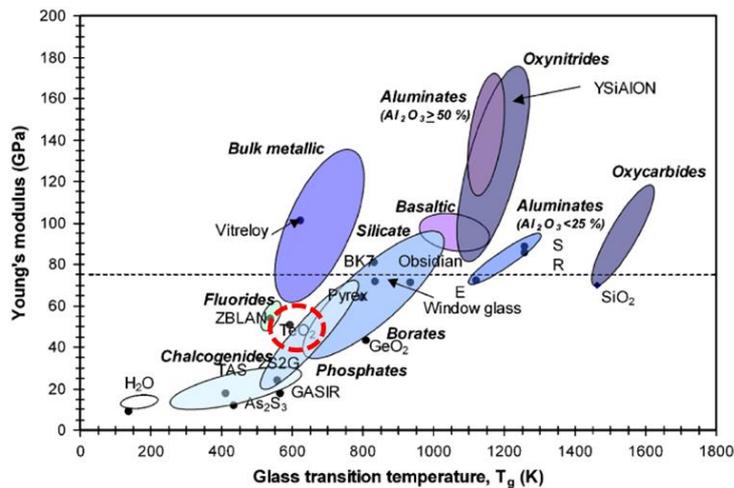


Figure III.19 – Diagramme d'Ashby illustrant le module d'Young et la température de transition vitreuse pour différentes familles de verres [55].

L'effet Raman présente également un intérêt dans le cadre d'applications non linéaires, telles que l'amplification optique. En effet, le gain Raman des verres peut être estimé afin de réaliser, par exemple, des simulations numériques dans les domaines de l'amplification optique ou encore des élargissements spectraux tels que les supercontinua.

4. MESURE ET CALCUL DU GAIN RAMAN SUR DES VERRES DU SYSTEME TEO₂-ZNO-LA₂O₃

L'amplification optique est une thématique faisant l'objet de nombreuses recherches face au développement de nouveaux systèmes optiques [6,7,56–58]. De plus, la volonté de transmettre plus rapidement davantage de signal sur davantage de distance font de l'amplification par effet Raman une approche intéressante pour répondre à ces défis [6]. Les verres de tellurite sont de sérieux candidats [8] pour ce type d'applications grâce notamment à leurs propriétés non linéaires et à leur fort gain Raman ainsi qu'à leur fenêtre de transparence allant du visible jusqu'au proche et moyen-IR. De plus, l'effet Raman représente un phénomène complémentaire de la luminescence par les terres rares car il permet d'obtenir des émissions à des longueurs d'onde non couvertes par ces dernières [59,60].

L'ensemble des mesures présentées ci-dessous ont été réalisées avec l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux (UMR-CNRS 5255).

4.1. Principe et dispositif expérimental

Le gain Raman peut être assimilé à une efficacité [61]. Généralement obtenu à partir de l'effet Raman stimulé lors duquel un signal lumineux (onde sonde) est amplifié par un faisceau pompe (onde) [62,63], il décrit le transfert d'énergie de l'onde pompe vers l'onde sonde (onde Stokes : de fréquence inférieure à celle du photon incident), et donc son amplification [64]. En effet, lorsque la différence de fréquence entre les deux faisceaux coïncide avec un niveau vibrationnel du matériau étudié, un photon est émis à la fréquence Stokes, menant ainsi à l'amplification de l'onde sonde.

Toutefois, il est également possible d'estimer le gain Raman à partir de la diffusion Raman spontanée [65] en utilisant un matériau de référence. Avec cette méthode courante, l'onde lumineuse est diffusée dans toutes les directions de l'espace par les modes de vibrations thermiquement excités. La lumière diffusée est collectée, pour un angle solide donné, par un spectromètre. L'étalonnage étant difficile dans cette configuration, une première acquisition est d'abord réalisée pour un matériau dont la valeur du gain est connue (déjà mesurée par ailleurs). Il s'agira ici de la silice fondue [66] qui servira de référence. Les différentes corrections à apporter, par la suite, concernant ce matériau seront uniquement liées à l'indice de réfraction, lui aussi connu et reporté dans la littérature [67].

Le gain Raman d'un matériau est exprimé selon la formule suivante [9,68] :

$$g_{R\beta}^{k,r}(\omega_p - \Omega_\beta^r) = \frac{K_{RG}^{k,r}}{K_{SR}^{k,r}} (\omega_p - \Omega_\beta^r)^3 n(\omega_p) [1 - R(\omega_p)] [1 - R(\omega_p - \Omega_\beta^r)] I_{inc}^{k,r}(\omega_p) \Delta\Omega$$

(III. 16)

La dispersion est ici négligée, ainsi l'indice utilisé pour les calculs sera toujours celui mesuré (ou déterminé avec les coefficients de Sellmeier) pour la longueur d'onde d'excitation (i.e. la pompe). Dans le cas d'une configuration où un échantillon de référence doit être mesuré, le gain peut être déduit en effectuant un ratio entre la formule (III.16) pour l'échantillon considéré et cette même formule pour l'échantillon de référence (ici SiO₂ avec son maximum atteint à $\Omega_\beta^r=440 \text{ cm}^{-1}$) [68]:

$$\frac{g_{R\beta}^{r,k}(\omega_{p1} - \Omega_{\beta}^r)}{g_{R\beta'}^{r,k}(\omega_{p1} - \Omega_{\beta'}^r)} = \frac{(\omega_1 - \Omega_{\beta'}^r)^3}{(\omega_1 - \Omega_{\beta}^r)^3} \cdot \frac{n(\omega_1 - \Omega_{\beta}^r)n'(\omega_1)}{n'(\omega_1 - \Omega_{\beta'}^r)n(\omega_1)} \cdot \frac{[1 - R'(\omega_1 - \Omega_{\beta'}^r)][1 - R'(\omega_1)]}{[1 - R(\omega_1 - \Omega_{\beta}^r)][1 - R(\omega_1)]} \cdot \frac{I_{\beta}^{z,r}(\omega_1 - \Omega_{\beta}^r)}{I_{\beta'}^{z,r}(\omega_1 - \Omega_{\beta'}^r)} \cdot \frac{I_{\text{SiO}_2}(\omega_1)}{I_{\text{SiO}_2}(\omega_1)}$$

Gain Raman pour un décalage Ω_{β}^r considéré (différente de la fréquence de la pompe ω_{p1})

Approximation : dispersion négligée = 1

Approximation : dispersion négligée = $[1 - R'(\omega_p)]^2$ (Coefficients de transmission pour SiO₂)

Gain SiO₂ à $\omega_{p1} - 440 \text{ cm}^{-1}$

Approximation : = 1

Approximation : dispersion négligée = $[1 - R(\omega_p)]^2$ (Coefficients de transmission pour l'échantillon)

Intensité du spectre de l'échantillon normalisée par rapport à celle de SiO₂ pour un décalage Ω_{β}^r de 440 cm^{-1} (normalisation en intensité)

(III. 17)

Le gain Raman des verres est ici calculé à partir de spectres obtenus par diffusion Raman spontanée à l'aide d'un spectromètre XploRA PLUS fabriqué par Horiba, disposant de deux sources laser distinctes de longueurs d'onde 532 nm ($\omega_{p1}=18797 \text{ cm}^{-1}$) et 785 nm ($\omega_{p1}=12739 \text{ cm}^{-1}$). Avant de débiter les mesures, l'appareil est calibré en nombres d'ondes avec un échantillon de silicium pour lequel la raie principale du décalage Raman se situe à environ 521 cm^{-1} . Les mesures sont réalisées sur des échantillons dont la surface est polie « miroir ». Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon avec un objectif X100 (ouverture numérique : 0,9) en essayant au maximum d'éviter d'éventuels défauts de surface résiduels. Un réseau de dispersion avec 1800 traits par mm est utilisé pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et un réseau à 600 traits par mm pour 785 nm. En amont de chaque session de mesure, un spectre de référence est collecté sur un échantillon de silice pendant 180 secondes. Les spectres sur les échantillons tellurites sont, quant à eux, obtenus à partir d'une durée d'acquisition de 10 secondes. L'intensité Raman étant plus faible pour la silice, une durée d'acquisition plus longue est donc nécessaire afin d'obtenir un spectre. Comme pour l'acquisition des spectres Raman pour l'étude structurale, plusieurs spectres (ici, cinq) sont acquis pour chaque échantillon tellurite, puis sont ensuite moyennés (voir Figure III.20a). L'intensité (en nombre de coups par seconde) des spectres (y compris celui de la silice) est ensuite normalisée ($I_{\text{norm.}}$) par rapport à l'intensité de la silice à 440 cm^{-1} . L'intensité normalisée de la silice à 440 cm^{-1} vaut alors 1, comme illustré en Figure III.20b.

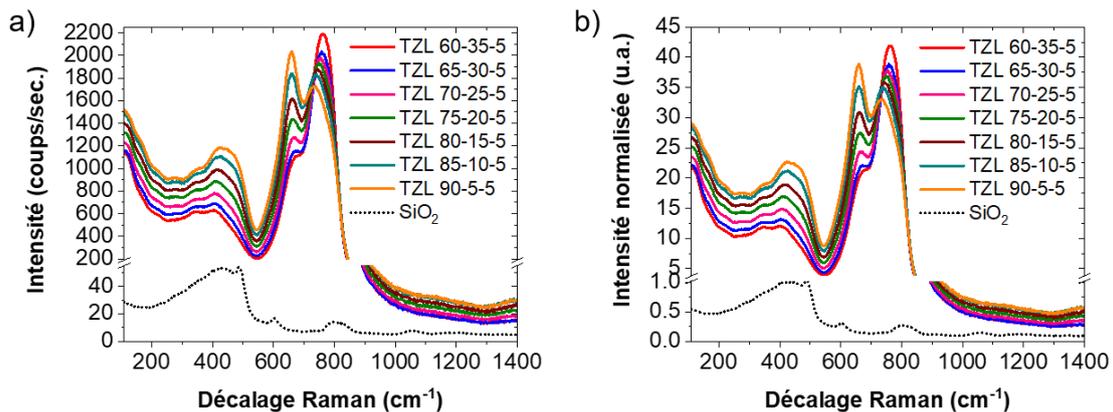


Figure III.20 – Procédure de normalisation de l'intensité illustrée avec (a) des spectres collectés pour la silice SiO₂ et les échantillons TZL à taux de La₂O₃ constant (intensité brute corrigée du temps d'acquisition) pour une excitation à 532 nm et (b) l'ensemble des spectres normalisés par rapport à l'intensité du spectre de la silice SiO₂ à 440 cm^{-1} .

4.2. Méthode de calcul du gain Raman

Comme précédemment exposé lors de l'introduction des formules (III.16) et (III.17), le gain Raman ne peut être estimé directement. En effet, plusieurs phénomènes (thermiques et optiques), précédemment exposés, doivent être pris en compte sous la forme de facteurs correctifs [9,68].

Les réflexions de Fresnel doivent être considérées sous la forme d'un facteur F_R exprimé selon la relation (III.18) [67]. :

$$F_R = \frac{(1+n_{éch.})^4}{(1+n_{SiO_2})^4} \times \left(\frac{n_{SiO_2}}{n_{éch.}}\right)^2 \quad (III. 18)$$

Avec $n_{éch.}$ l'indice de réfraction de l'échantillon considéré et n_{SiO_2} l'indice de réfraction de la silice (~ 1,461 à 532 nm et ~ 1,454 à 785 nm).

Les indices des verres TZL employés pour estimer le gain Raman à 532 nm sont ceux collectés par mesure de l'angle limite de réflexion totale interne à 543,5 nm (plus faible longueur d'onde de mesure) et présentés dans le Tableau III.3 (la formule de Sellmeier étant de préférence utilisée afin de réaliser une interpolation et non une extrapolation de la valeur de l'indice à partir des points réellement mesurés). L'indice à 785 nm est, quant à lui, calculé à partir des coefficients de Sellmeier, également disponibles dans le Tableau III.3.

Les effets thermiques observés aux faibles nombres d'ondes (dus à la dispersion de la pompe) sont également éliminés en introduisant un facteur relatif à la statistique de Bose Einstein (F_{BE}), dont l'expression est donnée en formule III.12, dans la formule finale.

Le gain Raman de l'échantillon considéré $g_{R(éch.)}$ peut ensuite être exprimé à partir de la formule suivante :

$$g_{R(éch.)}(\nu) = I_{norm.}(\nu) \times \frac{F_R}{F_{BE}(\nu,T)} \times g_{R(SiO_2: 440cm^{-1})} \quad (III. 19)$$

Avec $g_{RSiO_2:440\text{ cm}^{-1}}$ le gain Raman de la silice valant (à 440 cm⁻¹) 1,86.10⁻¹³ m/W pour une longueur d'onde de pompe de 532 nm [69] et 1,20.10⁻¹³ m/W pour une excitation à 785 nm [70].

4.3. Résultats

Les valeurs de gain Raman ont été estimées pour les compositions de verre des deux séries précédemment mentionnées :

1. taux de La₂O₃ fixé à 5%mol. : (95-x)TeO₂-xZnO-5La₂O₃
2. taux de TeO₂ fixé à 70%mol. : 70TeO₂-(30-y)ZnO-yLa₂O₃

Comme pour les spectres Raman précédemment exposés, le gain Raman est également couramment exprimé en fonction du nombre d'onde (ou décalage Raman : « Raman Shift », en cm⁻¹, voir Figure III.21a et Figure III.21b). Les spectres de gain Raman acquis pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et de 785 nm sont représentés, pour le verre de gaine TZL 65-30-5 en Figure III.21c et pour le verre de cœur TZL 70-25-5 en Figure III.21d, en fonction de la longueur d'onde pour plus de clarté.

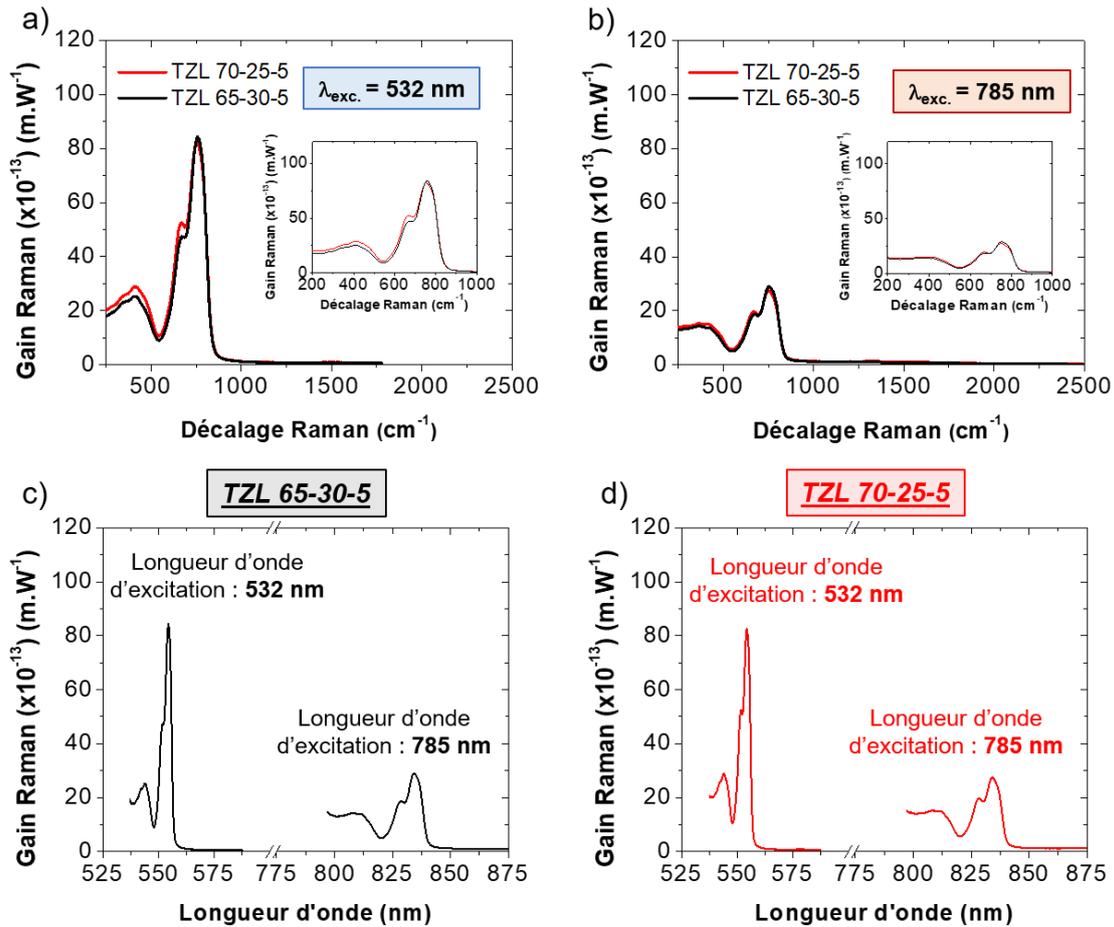


Figure III.21 – Profils des gains Raman estimés en fonction du décalage Raman pour les verres de composition TZL 65-30-5 (gaine) et TZL 70-25-5 (cœur) pour (a) une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et (b) de 785 nm. Profils des gains Raman estimés en fonction de la longueur d'onde pour (c) le verre TZL 65-30-5 (gaine) et (d) le verre TZL 70-25-5 (cœur).

On observe pour ces deux verres que leur gain (le maximum relevé) est 45 fois plus élevé que celui de la silice à 532 nm ($g_{R(SiO_2 : 440cm^{-1})}(532 \text{ nm}) = 1,86 \cdot 10^{-13} \text{ m/W}$) et 23 à 24 fois plus élevé à 785 nm ($g_{R(SiO_2 : 440cm^{-1})}(785 \text{ nm}) = 1,20 \cdot 10^{-13} \text{ m/W}$). Une dépendance de la section efficace de la diffusion Raman inversement à la longueur d'onde était attendue et est observée, conformément à ce qui est reporté dans la littérature [6,7,10,71,72]. En effet, les mesures à 532 nm étant réalisées proches du band-gap des verres (Figure III.22), la contribution d'un phénomène de résonance semble multiplier les valeurs d'intensités relevées et présentées en Figure III.20a. L'épaule centrée autour de 480 nm visible en Figure III.22, plus prononcée pour les compositions riches en TeO₂, est liée à l'absorption des impuretés de platine issues du creuset et incorporées dans les verres comme développé dans le Chapitre 2 en paragraphe 2.2.1.

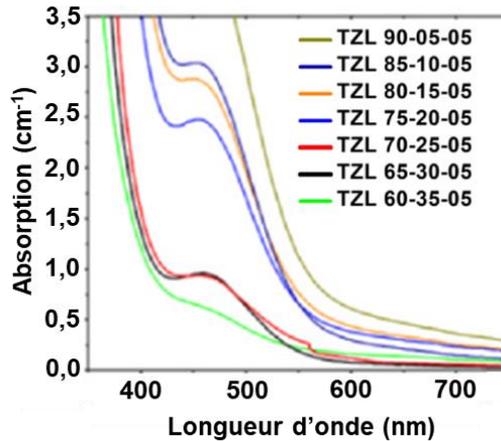


Figure III.22 - Spectres d'absorption des verres TZL à taux de La₂O₃ constant (5%mol.) dans le domaine du visible [1].

De façon générale, la dispersion des coefficients de gain Raman observée ici à partir de deux longueurs d'onde de pompe est similaire à celle relevée pour des verres de composition 85%TeO₂-10%Nb₂O₅-5%MgO et 85%TeO₂-15%WO₃ pour des gammes de longueurs d'onde d'excitation allant de 450 à 1064 nm [71].

Le Tableau III.5 regroupe l'ensemble des résultats de la mesure du gain pour les deux séries. Afin de pouvoir comparer l'ensemble des compositions entre elles, la valeur de gain est relevée pour chaque spectre à hauteur des deux maximums observés : le premier entre 660 et 670 cm⁻¹ (décalage en fréquence Δν compris entre 19,8 et 20,1 THz) lié à la présence d'entités TeO₄ dans le verre et le second autour entre 730 et 760 cm⁻¹ (Δν = 21,9 – 22,8 THz) lié au TeO₃ et TeO₃₊₁. Dans la littérature, le gain Raman est régulièrement relié à la teneur en atomes de tellure dans le verre, cette grandeur a donc aussi été ajoutée au tableau. Des données de masses volumiques mesurées au laboratoire ICB sont également fournies [1].

Tableau III.5 - Gains Raman estimés à partir de deux longueurs d'onde et exprimés en fonction de la teneur en atomes de tellure dans le verre (certaines masses volumiques ont été extraites de la référence [1]).
(NB : le maximum le plus faible est grisé pour chaque composition)

Composition	Masse volumique ρ (g.cm ⁻³)	Teneur en Tellure (nombre d'atomes par cm ³)	Gain Raman (m.W ⁻¹) (± 10%) λ _{excitation} : 532 nm		Gain Raman (m.W ⁻¹) (± 10%) λ _{excitation} : 785 nm	
			~ 665 cm ⁻¹	~ 745 cm ⁻¹	~ 665 cm ⁻¹	~ 745 cm ⁻¹
			(Δν = 20 THz)	(Δν = 22,4 THz)	(Δν = 20 THz)	(Δν = 22,4 THz)
Série (95-x)TeO₂-xZnO-5La₂O₃						
TZL 60-35-5	5,48	1,41 × 10 ²²	42,5 × 10 ⁻¹³	90,3 × 10 ⁻¹³	17,8 × 10 ⁻¹³	29,4 × 10 ⁻¹³
TZL 65-30-5	5,53	1,50 × 10 ²²	45,5 × 10 ⁻¹³	84,4 × 10 ⁻¹³	18,7 × 10 ⁻¹³	29,0 × 10 ⁻¹³
TZL 70-25-5	5,56	1,58 × 10 ²²	51,7 × 10 ⁻¹³	82,7 × 10 ⁻¹³	19,7 × 10 ⁻¹³	27,6 × 10 ⁻¹³
TZL 75-20-5	5,57	1,65 × 10 ²²	59,4 × 10 ⁻¹³	81,4 × 10 ⁻¹³	24,1 × 10 ⁻¹³	29,3 × 10 ⁻¹³
TZL 80-15-5	5,60	1,73 × 10 ²²	67,6 × 10 ⁻¹³	79,5 × 10 ⁻¹³	26,9 × 10 ⁻¹³	28,1 × 10 ⁻¹³
TZL 85-10-5	5,61	1,79 × 10 ²²	77,4 × 10 ⁻¹³	78,1 × 10 ⁻¹³	28,5 × 10 ⁻¹³	26,7 × 10 ⁻¹³
TZL 90-5-5	5,63	1,86 × 10 ²²	86,1 × 10 ⁻¹³	74,1 × 10 ⁻¹³	33,9 × 10 ⁻¹³	27,4 × 10 ⁻¹³
Série 70TeO₂-(30-y)ZnO-yLa₂O₃						
TZ 70-30	5,51	1,70 × 10 ²²	61,6 × 10 ⁻¹³	80,9 × 10 ⁻¹³	23,6 × 10 ⁻¹³	28,7 × 10 ⁻¹³
TZL 70-25-5	5,56	1,58 × 10 ²²	51,7 × 10 ⁻¹³	82,7 × 10 ⁻¹³	19,7 × 10 ⁻¹³	27,6 × 10 ⁻¹³
TZL 70-20-10	5,57	1,46 × 10 ²²	48,1 × 10 ⁻¹³	87,9 × 10 ⁻¹³	17,3 × 10 ⁻¹³	27,4 × 10 ⁻¹³
TZL 70-15-15	5,64	1,38 × 10 ²²	44,0 × 10 ⁻¹³	92,1 × 10 ⁻¹³	18,7 × 10 ⁻¹³	33,2 × 10 ⁻¹³

Comme mentionné précédemment, on observe en Figure III.20 (comme lors de l'étude structurale précédente) que deux maxima principaux se dégagent du spectre de gain Raman. La valeur de gain Raman est exprimée dans la littérature comme la valeur du pic le plus intense. Les verres TZL présentent un maximum autour de 745 cm⁻¹ (réseau vitreux très dépolymérisé) qui tend toutefois à diminuer au profit de la bande à 665 cm⁻¹ au fur et à mesure que la quantité en ZnO diminue dans le verre (voir Figure III.20), conformément à ce qui a été observé dans l'étude structurale. En effet, nous pouvons même noter que les deux maximums sont équivalents pour la composition TZL 85-10-5 et que le maximum situé à 665 cm⁻¹ est le plus important pour la composition TZL 90-5-5. La Figure III.23 reprend les valeurs de gain maximales, obtenues pour des longueurs d'ondes pompes de 532 et 785 nm, dans le cas des séries de verres [(95-x)TeO₂-xZnO-5La₂O₃] (Figure III.23a et c) et [70TeO₂-(30-y)ZnO-yLa₂O₃] (Figure III.23b et d). Pour les deux séries, le maximum situé autour de 665 cm⁻¹ augmente avec la densité en atomes de tellure dans le verre, alors que le maximum situé autour de 745 cm⁻¹ diminue. Les valeurs des maximums ont donc tendance à se rapprocher au fur et à mesure que la densité en tellure augmente, jusqu'à être quasi identiques pour la composition TZL 85-10-5 (série [(95-x)TeO₂-xZnO-5La₂O₃]) pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et à s'écarter de façon inverse en augmentant encore davantage la présence de tellure dans la matrice vitreuse. Une tendance identique est observée pour une excitation à 785 nm avec des valeurs de gain quasi identiques pour les deux maximums des compositions TZL 80-15-5 et TZL 85-10-5 à environ 27-28 × 10⁻¹³ m/W. De plus, on constate (en faisant abstraction de la bande considérée) que la valeur maximale du gain ne varie que très peu : environ ± 10% par rapport à la valeur moyenne pour chaque longueur d'onde d'excitation.

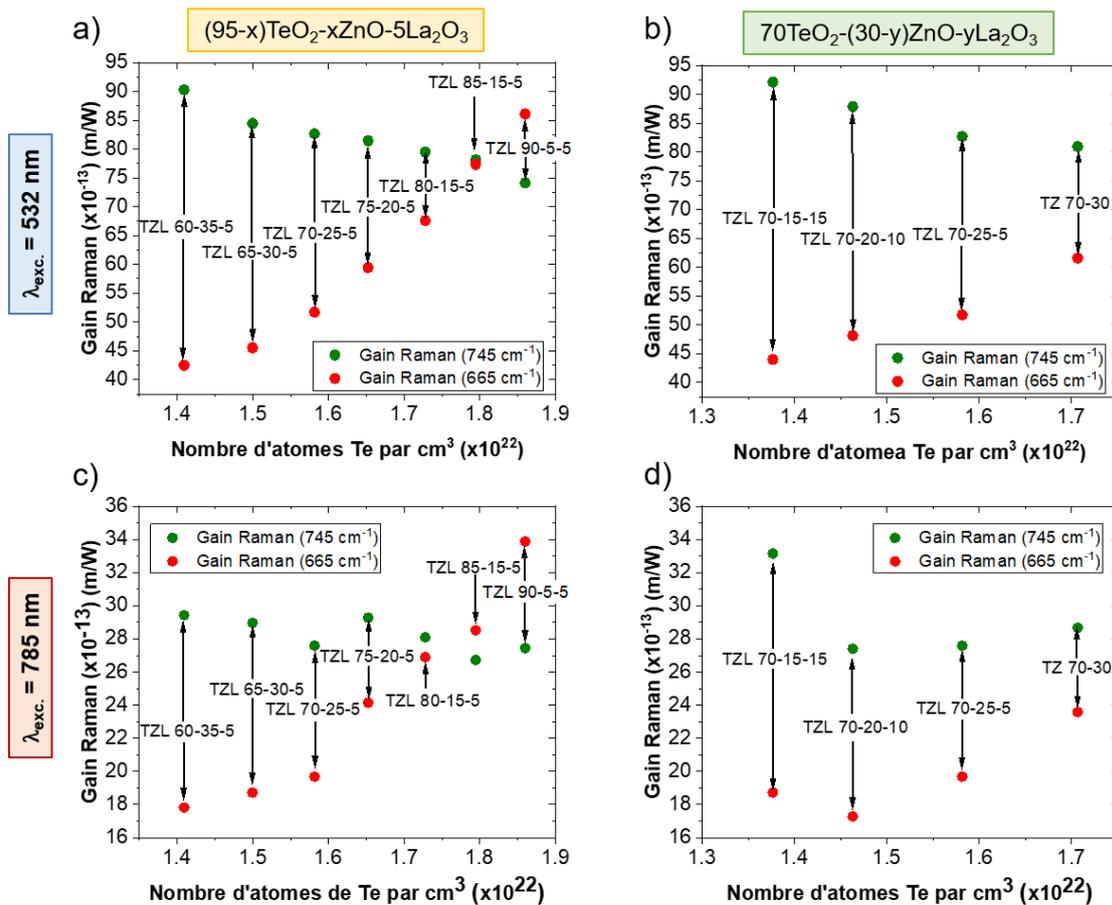


Figure III.23 – Évolution des deux maximums (situés à ~ 665 cm⁻¹ et ~ 745 cm⁻¹) sur les spectres de gain Raman (λ_{excitation} : 532 nm) pour deux séries de verres TZL : (a) à taux de La₂O₃ constant (5%mol.) et (b) à taux de La₂O₃ variable (TeO₂ fixé à 70%mol.). (c,d) – Évolution des deux maximums (situés à ~ 665 cm⁻¹ et ~ 745 cm⁻¹) sur les spectres de gain Raman (λ_{excitation} : 785 nm) pour ces deux séries de verres TZL.

De façon générale, comme mentionné dans l'introduction du chapitre, il s'agit pour les verres de présenter un gain Raman qui soit le plus important possible sur une large gamme spectrale. On remarque à partir de la Figure III.20 que la largeur d'intérêt est bien plus importante pour les TZL que pour la silice pour laquelle cette bande (très peu intense) vaut environ 250 cm⁻¹ et est observée pour de faibles valeurs de décalage Raman. La gamme spectrale d'intérêt pour les TZL s'étend quant à elle sur plus de 300 cm⁻¹ (entre 600 et 900 cm⁻¹) comme illustré en Figure III.21. De plus, pour des décalages Raman inférieurs à 600 cm⁻¹, l'intensité des spectres des TZL (et donc le gain) reste bien plus importante que celui de la silice, permettant ainsi pour une fréquence d'excitation de disposer d'une large gamme de fréquence d'amplification. On observe en Figure III.23 (comme c'est le cas à partir du Tableau III.5), concernant la valeur de gain à 745 cm⁻¹ (dans les deux séries de verres), une très faible variation d'une composition extrême à une autre alors que le réseau est, dans l'ensemble, très dépolymérisé (bande à 745 cm⁻¹ très intense comparée à d'autres systèmes tellurites [31]). En effet, sur la Figure III.23a, ce maximum passe de 74,1 × 10⁻¹³ m/W à 90,3 × 10⁻¹³ m/W (alors que le maximum centré à 665 cm⁻¹ est multiplié par deux, d'un extrême à l'autre). Il est important de noter que les verres TZL présentent une densité en atome de tellure significativement faible (~ 1,5-1,6 × 10²² atomes par cm³), comparée aux compositions de verres de tellurite pour lesquels les coefficients de gain Raman ont été reportés dans la littérature [71,73] (voir Tableau III.6). Par conséquent, bien que peu de données soient disponibles dans la littérature concernant les longueurs d'onde d'excitation utilisées dans ce chapitre, on remarque que les valeurs de gain estimées ici pour les verres TZL sont proches de celles des systèmes vitreux TeO₂-Nb₂O₅ [71] et TeO₂-Ta₂O₅ [73] et environ 25% plus faibles que celles obtenues pour des verres TeO₂-WO₃ [71]. Le gain Raman des TZL devrait aussi être comparable (voire légèrement supérieur) à celui des verres de tellurite contenant des composés moins polarisables tels que Na₂O. Ces compositions à fort gain Raman possèdent cependant des désavantages importants pour les applications d'optiques non-linéaires dans l'IR. L'ajout de Nb₂O₅ ou WO₃ dont l'énergie de phonon est supérieure à celle de TeO₂ a par exemple pour effet de réduire la fenêtre de transmission des verres dans l'infrarouge (~ 5 μm sur échantillon massif et 3,5 μm sur fibre [74]), ce qui n'est pas le cas avec La₂O₃. Les verres contenant du Na₂O sont moins robustes mécaniquement et possèdent des températures caractéristiques moins élevées ainsi qu'une sensibilité à l'eau accrue. Enfin, les verres à l'oxyde de tantale échappent quant à eux aux désavantages mentionnés jusque-là, mais ils possèdent un domaine de vitrification plus restreint que les TZL [75].

Le Tableau III.6 permet également de constater que le ratio entre la valeur de gain maximale atteinte pour une composition et la densité en atomes de tellure qu'elle contient est favorable aux verres TZL (compositions de cœur TZL 70-25-5 et de gaine TZL 65-30-5 reprises ici), hormis dans le cas de la composition 85TeO₂-15WO₃ [71].

Tableau III.6 – Comparaison des valeurs de gain Raman en fonction de la densité en atomes de tellure dans les TZL et les compositions tellurite dont les valeurs sont reportées dans la littérature [71,73].

Compositions	Teneur en Tellure [Te] (nombre d'atomes par cm ³)	Gain Raman g _R (m.W ⁻¹) (± 10%)	Ratio g _R /[Te]
λ_{excitation} : 532 nm			
85TeO ₂ -15WO ₃	1,77 × 10 ²²	~ 110 × 10 ⁻¹³	6,21 × 10 ⁻³⁴
85TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -5MgO	1,64 × 10 ²²	~ 74,4 × 10 ⁻¹³	4,54 × 10 ⁻³⁴
TZL 65-30-5	1,50 × 10 ²²	84,4 × 10 ⁻¹³	5,63 × 10 ⁻³⁴
TZL 70-25-5	1,58 × 10 ²²	82,7 × 10 ⁻¹³	5,23 × 10 ⁻³⁴
λ_{excitation} : 785 nm			
80TeO ₂ -20TaO _{2,5}	1,68 × 10 ²²	27,7 × 10 ⁻¹³	1,65 × 10 ⁻³⁴
TZL 65-30-5	1,50 × 10 ²²	29,0 × 10 ⁻¹³	1,93 × 10 ⁻³⁴
TZL 70-25-5	1,58 × 10 ²²	27,6 × 10 ⁻¹³	1,75 × 10 ⁻³⁴

Ainsi, si le gain Raman estimé pour les verres TZL n'est pas aussi important que pour des verres de tellurite déjà répertoriés comme ceux contenant des métaux lourds fortement polarisables, c'est-à-dire présentant une paire d'électrons libres ns² (tels que Tl⁺, cependant l'utilisation d'oxyde de thallium pour la synthèse des verres est délicate, à cause de la très forte toxicité de ce composé) ou une couche d⁰ (Nb⁵⁺, W⁶⁺, Ta⁵⁺) [65,68,76], il est tout de même bien plus important que celui de la silice et donc suffisamment élevé pour des applications non linéaires. Cela met en évidence que l'ajout d'oxyde de lanthane dans le verre permet de conserver de fortes valeurs de gain Raman, tout en accédant à des compositions vitreuses robustes mécaniquement, avec une transmission optimale dans l'infrarouge et pouvant être étirées sous la forme de fibres optiques. Cette combinaison de propriétés fait donc des TZL, des verres intéressants pour des applications non linéaires à partir de fibres optiques.

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, la structure des verres TZL a été étudiée par spectroscopie Raman. Dans un premier temps, la fonction de modificateur du verre attribuée à l'oxyde de zinc ou à l'oxyde de lanthane en fonction de la série de verres TZL considérée a été étudiée. En effet, dans un verre où le taux de La₂O₃ est constant, ZnO tient un rôle de modificateur conduisant à une forte dépolymérisation du verre. Dans le cas où la proportion de TeO₂ est constante, La₂O₃ tiendra cette fonction de modificateur au détriment de ZnO. L'intérêt a ensuite été porté sur la fréquence de vibration du pic Boson lié à la nano-hétérogénéité de la réponse élastique du verre, c'est-à-dire à la présence de nano-domaines dans le verre. L'évolution de la fréquence de ce pic en fonction de la température a été étudiée et il a été observé une diminution de cette fréquence vers les bas nombres d'ondes pour des températures supérieures à la T_g. La pente associée à cette diminution permet d'estimer le réarrangement plus ou moins rapide du verre lorsque ce dernier est soumis à une contrainte thermique. Des préformes de mêmes compositions ont ensuite été fibrées afin de vérifier la correspondance entre les estimations portant sur le comportement thermomécanique des verres ainsi que leur aptitude à être étirés sous la forme de fibres optiques. Si les résultats sont très encourageants, des limites ont toutefois été mises en évidence concernant l'utilisation de ce modèle. En effet, pour une trop faible quantité de TeO₂ dans le verre, le pic Boson n'est pas suffisamment bien défini pour pouvoir être interpolé de façon certaine, rendant ainsi l'évolution de sa position en fonction de la température difficilement exploitable. De même, l'ajustement de la pente à partir d'une fonction linéaire donne lieu à une marge d'erreur pouvant fortement influencer sur l'interprétation associée. En effet, la composition TZL 80-15-5 d'après le modèle Raman a été interprétée comme étant inapte à

être fibrée alors que le fibrage a été aisément réalisé. Ce type de modèle implique également le traitement d'un très grand nombre de spectres Raman. Des mesures mécaniques sur des échantillons massifs ou fibrés sont toutefois nécessaires afin de pouvoir identifier de façon plus concrète les limites du modèle.

Concernant le gain Raman dans les tellurites, celui-ci a été estimé à partir de spectres collectés en Raman spontané. Si les valeurs estimées pour les TZL n'égalent pas les valeurs de gain Raman les plus élevées reportées dans la littérature pour les tellurites, celles-ci sont toutefois significativement plus élevées que celle de la silice (plus de 40 fois plus élevées que la silice pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et autour de 25 fois pour une longueur d'onde d'excitation de 785 nm). Toutefois, en regardant la densité en atomes de tellure dans les verres TZL comparée à celle d'autres verres dans la littérature, celle-ci est significativement plus faible. La contribution de l'oxyde de lanthane permet donc de conserver des valeurs de gain élevées, mais surtout d'obtenir des compositions thermiquement stables et aptes au fibrage. De plus, une façon de compenser une faible valeur de gain Raman est d'augmenter la longueur d'interaction en utilisant ces verres sous la forme de fibres optiques par exemple. L'ensemble de ces propriétés combinées font donc des TZL des candidats intéressants pour des applications en optique non linéaire fibrées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Maldonado, A., Evrard, M., Serrano, E., Crochetet, A., Désévéday, F., Jules, J. C., Gadret, G., Brachais, C. H., Strutynski, C., Ledemi, Y., Messaddeq, Y., and Smektala, F. "TeO₂-ZnO-La₂O₃ Tellurite Glass System Investigation for Mid-Infrared Robust Optical Fibers Manufacturing." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 867, 2021, p. 159042. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159042>.
- [2] Tagiara, N. S., Palles, D., Simandiras, E. D., Psycharis, V., Kyritsis, A., and Kamitsos, E. I. "Synthesis, Thermal and Structural Properties of Pure TeO₂ Glass and Zinc-Tellurite Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 457, 2017, pp. 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.033>.
- [3] El-Mallawany, R., Abdel-Kader, A., El-Hawary, M., and El-Khoshkhany, N. "Volume and Thermal Studies for Tellurite Glasses." *Journal of Materials Science*, Vol. 45, No. 4, 2010, pp. 871–887. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4015-5>.
- [4] Da, N., Enany, A. A., Granzow, N., Schmidt, M. A., Russell, P. St. J., and Wondraczek, L. "Interfacial Reactions between Tellurite Melts and Silica during the Production of Microstructured Optical Devices." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, No. 6, 2011, pp. 1558–1563. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.032>.
- [5] Maldonado, A. *Élaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques*. Université de Bourgogne-Franche-Comté (France) et Université de Laval (Québec), Dijon (France), 2022.
- [6] Agrawal, G. P. Fiber Optic Raman Amplifiers. In *Guided Wave Optical Components and Devices*, Elsevier, San Diego, California, United States of America, 2006, pp. 131–153.
- [7] Ferreira, M. F. S. OPTICAL AMPLIFIERS | Raman, Brillouin and Parametric Amplifiers. *Encyclopedia of Modern Optics*, Elsevier, Oxford, UK, , 2005, pp. 297–308.
- [8] Dai, G., Tassone, F., LiBassi, A., Russo, V., Bottani, C. E., and D'Amore, F. "TeO₂-Based Glasses Containing Nb₂O₅, TiO₂, and WO₃ for Discrete Raman Fiber Amplification." *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol. 16, No. 4, 2004, pp. 1011–1013. <https://doi.org/10.1109/LPT.2004.824963>.
- [9] Rivero, C. *High Gain / Broadband Oxide Glasses For Next Generation Raman Amplifiers*. University of Central Florida (USA), Orlando (USA), 2005.
- [10] Jackson, J., Smith, C., Massera, J., Rivero-Baleine, C., Bungay, C., Petit, L., and Richardson, K. "Estimation of Peak Raman Gain Coefficients for Barium-Bismuth-Tellurite Glasses from Spontaneous Raman Cross-Section Experiments." *Optics Express*, Vol. 17, No. 11, 2009, p. 9071. <https://doi.org/10.1364/OE.17.009071>.
- [11] Fluegel, A. Thermal Expansion Measurement of Glasses. *Statistical Calculation and Development of Glass Properties*. <https://glassproperties.com/expansion/ExpansionMeasurement.htm>. Accessed Oct. 26, 2022.
- [12] Dienes, G. J., and Klemm, H. F. "Theory and Application of the Parallel Plate Plastometer." *Journal of Applied Physics*, Vol. 17, No. 6, 1946, pp. 458–471. <https://doi.org/10.1063/1.1707739>.
- [13] Gent, A. N. "Theory of the Parallel Plate Viscometer." *British Journal of Applied Physics*, Vol. 11, No. 2, 1960, pp. 85–87. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/11/2/310>.
- [14] Napolitano, A., and Hawkins, E. G. *Standard Reference Materials: Viscosity of a Standard Borosilicate Glass*. 1970.
- [15] Schulze, F., Behrens, H., and Hurkuck, W. "Determination of the Influence of Pressure and Dissolved Water on the Viscosity of Highly Viscous Melts; Application of a New Parallel-Plate Viscometer." *American Mineralogist*, Vol. 84, No. 10, 1999, pp. 1512–1520. <https://doi.org/10.2138/am-1999-1004>.
- [16] Jain, A., Firestone, G. C., and Yi, A. Y. "Viscosity Measurement by Cylindrical Compression for Numerical Modeling of Precision Lens Molding Process." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 9, 2005, pp. 2409–2414. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00477.x>.

- [17] Wang, W. C., Zhou, B., Xu, S. H., Yang, Z. M., and Zhang, Q. Y. "Recent Advances in Soft Optical Glass Fiber and Fiber Lasers." *Progress in Materials Science*, Vol. 101, 2019, pp. 90–171. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.003>.
- [18] Fluegel, A. Viscosity Measurement Techniques for Glass. *Statistical Calculation and Development of Glass Properties*. <http://glassproperties.com/viscosity/ViscosityMeasurement.htm>. Accessed Oct. 27, 2022.
- [19] Lemiere, A. *Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques*. Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon, 2019.
- [20] De Sousa Meneses, D. Focus - Curve Fitting Software. *CEMHTI*. <https://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>. Accessed Dec. 2, 2022.
- [21] O'Donnell, M. D., Richardson, K., Stolen, R., Rivero, C., Cardinal, T., Couzi, M., Furniss, D., and Seddon, A. B. "Raman Gain of Selected Tellurite Glasses for IR Fibre Lasers Calculated from Spontaneous Scattering Spectra." *Optical Materials*, Vol. 30, No. 6, 2008, pp. 946–951. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.05.010>.
- [22] De Clermont Gallerande, J. *Synthèse, structure, et étude mécanique de matériaux tellurites visant des applications en optique non linéaire*. Université de Limoges, 2019.
- [23] De Clermont-Gallerande, J., Saito, S., Colas, M., Thomas, P., and Hayakawa, T. "New Understanding of TeO₂-ZnO-Na₂O Ternary Glass System." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 854, 2021, p. 157072. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157072>.
- [24] Ghribi, N., Dutreilh-Colas, M., Duclère, J.-R., Gouraud, F., Chotard, T., Karray, R., Kabadou, A., and Thomas, P. "Structural, Mechanical and Optical Investigations in the TeO₂-Rich Part of the TeO₂-GeO₂-ZnO Ternary Glass System." *Solid State Sciences*, Vol. 40, 2015, pp. 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.009>.
- [25] Gupta, G., Balaji, S., Biswas, K., and Kalyandurg, A. "Mid-IR Transparent TeO₂-TiO₂-La₂O₃ Glass and Its Crystallization Behavior for Photonic Applications." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 101, No. 9, 2018, pp. 3900–3916. <https://doi.org/10.1111/jace.15558>.
- [26] Stambouli, W., Elhouichet, H., and Ferid, M. "Study of Thermal, Structural and Optical Properties of Tellurite Glass with Different TiO₂ Composition." *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1028, 2012, pp. 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.06.027>.
- [27] Sekiya, T., Mochida, N., and Ohtsuka, A. "Raman Spectra of MO-TeO₂ (M = Mg, Sr, Ba and Zn) Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 168, Nos. 1–2, 1994, pp. 106–114. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90125-2).
- [28] Manning, S., Ebendorff-Heidepriem, H., and Monro, T. M. "Ternary Tellurite Glasses for the Fabrication of Nonlinear Optical Fibres." *Optical Materials Express*, Vol. 2, No. 2, 2012, p. 140. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000140>.
- [29] Hill, C. J., and Jha, A. "Development of Novel Ternary Tellurite Glasses for High Temperature Fiber Optic Mid-IR Chemical Sensing." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, Nos. 13–15, 2007, pp. 1372–1376. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.061>.
- [30] Tagiara, N. S., Moayedi, E., Kyritsis, A., Wondraczek, L., and Kamitsos, E. I. "Short-Range Structure, Thermal and Elastic Properties of Binary and Ternary Tellurite Glasses." *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 123, No. 37, 2019, pp. 7905–7918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04617>.
- [31] Rodriguez, V., Guery, G., Dussauze, M., Adamietz, F., Cardinal, T., and Richardson, K. "Raman Gain in Tellurite Glass: How Combination of IR, Raman, Hyper-Raman and Hyper-Rayleigh Brings New Understandings." *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 40, 2016, pp. 23144–23151. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07627>.
- [32] Thorbahn, J. G., and Zwanziger, J. W. "Compositional Dependence of the Stress-Optic Response in Zinc Tellurite Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 381, 2013, pp. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.09.016>.
- [33] Boiruchon, D., Desevedavy, F., Chenu, S., Strutyński, C., Smektala, F., Gadret, G., Dussauze, M., Jubera, V., Messaddeq, Y., Cardinal, T., and Danto, S. "Investigation of the Na₂O/Ag₂O Ratio on the Synthesis Conditions and Properties of the 80TeO₂-10ZnO-[(10-x)Na₂O-xAg₂O] Glasses."

- Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 525, 2019, p. 119691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119691>.
- [34] Lin, J., Huang, W., Ma, L., Bian, Q., Qin, S., Wei, H., and Chen, J. "Crystallization of TeO₂-Nb₂O₅ Glasses and Their Network Structural Evolution." *Materials Science-Poland*, Vol. 27, No. 1, 2009, p. 10.
- [35] Nazabal, V., Todoroki, S., Inoue, S., Matsumoto, T., Suehara, S., Hondo, T., Araki, T., and Cardinal, T. "Spectral Properties of Er³⁺-Doped Oxyfluoride Tellurite Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 326–327, 2003, pp. 359–363. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00435-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00435-6).
- [36] Sekiya, T., Mochida, N., and Soejima, A. "Raman Spectra of Binary Tellurite Glasses Containing Tri- or Tetra-Valent Cations." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 191, Nos. 1–2, 1995, pp. 115–123. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00290-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00290-1).
- [37] Lide, D. R., Baysinger, G., Chemistry, S., Berger, L. I., Goldberg, R. N., and Kehiaian, H. V. "CRC Handbook of Chemistry and Physics." 2003, p. 2661.
- [38] Samsonov, G. V. *The Oxide Handbook*. Springer Science, New York (USA), 2013.
- [39] Sukhomlinov, D., and Taskinen, P. "Thermodynamic Properties of Intermetallic PtTe Determined by Means of a Solid Electrolyte EMF Method." *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 93, 2016, pp. 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.09.007>.
- [40] Ushakov, S. V., and Navrotsky, A. "Direct Measurements of Fusion and Phase Transition Enthalpies in Lanthanum Oxide." *Journal of Materials Research*, Vol. 26, No. 7, 2011, pp. 845–847. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.79>.
- [41] Denisov, Y. V., and Zubovich, A. A. "Boson Peak and Medium-Range Order Structure of Alkali Borate Glasses." Vol. 29, No. 4, 2003, p. 8.
- [42] Duval, E., Saviot, L., Mermet, A., David, L., Etienne, S., Bershtein, V., and Dianoux, A. J. "Inelastic Light, Neutron, and X-Ray Scattering Related to the Heterogeneous Elasticity of Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 307–310, 2002, pp. 103–108. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01447-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01447-3).
- [43] Duval, E., Boukenter, A., and Achibat, T. "Vibrational Dynamics and the Structure of Glasses." *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 2, No. 51, 1990, pp. 10227–10234. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/51/001>.
- [44] Duval, E., Boukenter, A., and Champagnon, B. "Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering." *Physical Review Letters*, Vol. 56, No. 19, 1986, pp. 2052–2055. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2052>.
- [45] Elliott, R. "A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids." *Europhysics Letters*, Vol. 19, No. 3, 1992, p. 7.
- [46] Champagnon, B., Wondraczek, L., and Deschamps, T. "Boson Peak, Structural Inhomogeneity, Light Scattering and Transparency of Silicate Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, Nos. 10–12, 2009, pp. 712–714. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.029>.
- [47] Schroeder, J., Saha, S. K., Silvestri, M. R., Lee, M., and Moynihan, C. T. "Inelastic Light Scattering in Halide Glasses at High Temperatures: Boson Peaks and the Degree of Disorder." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 161, 1993, pp. 173–176. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90693-R](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90693-R).
- [48] Schroeder, J., Wu, W., Apkarian, J. L., Lee, M., Hwa, L.-G., and Moynihan, C. T. "Raman Scattering and Boson Peaks in Glasses: Temperature and Pressure Effects." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 349, 2004, pp. 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.265>.
- [49] Paranjpe, A. S., and Deb, S. K. "Low Frequency Raman Scattering from Aqueous Sucrose Solution." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 296, Nos. 1–2, 2001, pp. 115–122. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00899-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00899-7).
- [50] Stavrou, E., Tsiantos, C., Tsopouridou, R. D., Kriptou, S., Kontos, A. G., Raptis, C., Capoen, B., Bouazaoui, M., Turrell, S., and Khatir, S. "Raman Scattering Boson Peak and Differential Scanning Calorimetry Studies of the Glass Transition in Tellurium–Zinc Oxide Glasses." *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 22, No. 19, 2010, p. 195103. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/19/195103>.

- [51] Takahashi, Y., Nakamura, K., Osada, M., and Fujiwara, T. "Structural Relaxation and Quasi-Elastic Light Scattering in Glass: Approach by Ferroelectric and Ion-Conducting Phases." *Scientific Reports*, Vol. 2, No. 1, 2012, p. 714. <https://doi.org/10.1038/srep00714>.
- [52] Feng, X., Mairaj, A. K., Hewak, D. W., and Monro, T. M. "Nonsilica Glasses for Holey Fibers." *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 23, No. 6, 2005, pp. 2046–2054. <https://doi.org/10.1109/JLT.2005.849945>.
- [53] Pan, A., and Ghosh, A. "Activation Energy and Conductivity Relaxation of Sodium Tellurite Glasses." *Physical Review B*, Vol. 59, No. 2, 1999, pp. 899–904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.899>.
- [54] Ghribi, N. *Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire*. Université de Limoges (France) - Université de Sfax (Tunisie), Limoges, 2015.
- [55] Rouxel, T. "Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 10, 2007, pp. 3019–3039. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01945.x>.
- [56] Mussot, A., and Kudlinski, A. "Amplification paramétrique dans les fibres optiques - Fondements et applications." *Optique Photonique*, 2013. <https://doi.org/10.51257/a-v1-re167>.
- [57] Beggas, A., and F. Rehouma. "État d'art des verres dopés aux ions terres rares : Application Amplificateur Optique." 2010. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29317.86244>.
- [58] Chaudhari, C., Suzuki, T., and Ohishi, Y. Optical Parametric Amplification in Composite Tellurite-Fluorophosphate Fiber. Presented at the OPTO, San Francisco, California, 2010.
- [59] Karpov, V. I., Dianov, E. M., Paramonov, V. M., Medvedkov, O. I., Bubnov, M. M., Semyonov, S. L., Vasiliev, S. A., Protopopov, V. N., Egorova, O. N., Hopin, V. F., Guryanov, A. N., Bachynski, M. P., and Clements, W. R. L. "Laser-Diode-Pumped Phosphosilicate-Fiber Raman Laser with an Output Power of 1 W at 1.48 μm."
- [60] Feng, Y., Taylor, L. R., and Calia, D. B. "150 W Highly-Efficient Raman Fiber Laser." *Optics Express*, Vol. 17, No. 26, 2009, p. 23678. <https://doi.org/10.1364/OE.17.023678>.
- [61] El Amraoui, M. *Fibres Optiques Microstructurées Chalcogénures Fortement Non Linéaires à Base AS2S3 : Vers de Nouvelles Sources Supercontinuum Infrarouges*. Université de Bourgogne, Dijon, 2010.
- [62] Cardinal, T., Fargin, E., Videau, J.-J., Canioni, L., Bousquet, B., Rodriguez, V., Couzi, M., Thomas, P., and Petit, L. "Interaction Laser Dans Les Verres et Processus Optiques Non-Linéaires." *Science Optique - Verre*, Vol. 13, No. 6, 2007, p. 11.
- [63] Courtois, J.-Y. "Spectroscopie Raman et Rayleigh stimulée des mélasses optiques unidimensionnelles (partie I)." *Annales de Physique*, Vol. 21, No. 1, 1996, pp. 1–91. <https://doi.org/10.1051/anphys:199601001>.
- [64] Hammani, K. *Ondes Scélérates et Statistiques Extrêmes Dans Les Systèmes Optiques Fibrés*. Université de Bourgogne, Dijon, 2011.
- [65] Stegeman, R. A. M. *Direct Nonlinear Optics Measurements of Raman Gain in Bulk Glasses and Estimates of Fiber Performance*. University of Central Florida (USA), Orlando (USA), 2006.
- [66] Stolen, R. H., and Ippen, E. P. "Raman Gain in Glass Optical Waveguides." *Applied Physics Letters*, Vol. 22, No. 6, 1973, pp. 276–278. <https://doi.org/10.1063/1.1654637>.
- [67] Malitson, I. H. "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica." *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 55, No. 10, 1965, pp. 1205–1209. <https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205>.
- [68] Guéry, G. *Elaboration and Optimization of Tellurite-based Materials for Raman Gain Application*. Université de Bordeaux (France) - Clemson University (USA), Bordeaux, 2013.
- [69] Stolen, R. H., and Lee, C. "Development of the Stimulated Raman Spectrum in Single-Mode Silica Fibers." *Journal of Optical Society of America B*, Vol. 1, No. 4, 1984, pp. 652–657.
- [70] Zhang, Y., Xu, Y., You, C., Xu, D., Tang, J., Zhang, P., and Dai, S. "Raman Gain and Femtosecond Laser Induced Damage of Ge-As-S Chalcogenide Glasses." *Optics Express*, Vol. 25, No. 8, 2017, p. 8886. <https://doi.org/10.1364/OE.25.008886>.

- [71] Rivero, C., Stegeman, R., Couzi, M., Talaga, D., Cardinal, T., Richardson, K., and Stegeman, G. "Resolved Discrepancies between Visible Spontaneous Raman Cross-Section and Direct near-Infrared Raman Gain Measurements in TeO₂-Based Glasses." *Optics Express*, Vol. 13, No. 12, 2005, p. 4759. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.004759>.
- [72] Bischel, W. K., and Dyer, M. J. "Wavelength Dependence of the Absolute Raman Gain Coefficient for the Q(1) Transition in H₂." *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 3, No. 5, 1986, p. 677. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.3.000677>.
- [73] Guery, G., Fargues, A., Cardinal, T., Dussauze, M., Adamietz, F., Rodriguez, V., Musgraves, J. D., Richardson, K., and Thomas, P. "Impact of Tellurite-Based Glass Structure on Raman Gain." *Chemical Physics Letters*, Vol. 554, 2012, pp. 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.023>.
- [74] Strutynski, C., Mouawad, O., Picot-Clémente, J., Froidevaux, P., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J.-C., Kibler, B., and Smektala, F. "Optical Aging Observation in Suspended Core Tellurite Microstructured Fibers under Atmospheric Conditions." *Optical Fiber Technology*, Vol. 38, 2017, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2017.09.005>.
- [75] Liu, J. L., Xiao, Y. B., Huang, S. J., Mao, L. Y., Wang, W. C., and Zhang, Q. Y. "The Glass-Forming Region and 2.7 μm Emission of Er³⁺-Doped TeO₂-Ta₂O₅-ZnO Tellurite Glass." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 522, 2019, p. 119564. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119564>.
- [76] Berthereau, A. *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*. Université de Bordeaux, 1995.

Chapitre 4

Purification des verres de tellurite
 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) pour de nouvelles
fibres moyen-infrarouge

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION ET ETAT DE L'ART	125
1.1. Absorptions par les groupements OH : concentration dans les verres.....	125
1.2. Méthodes de purification recensées dans la littérature.....	127
1.2.1. Pré-séchage des poudres.....	127
1.2.2. Fabrication de TeO_2 ultra-pur.....	127
1.2.3. Synthèse de verres sous atmosphère réactive.....	127
1.2.4. Utilisation d'agents déshydratants.....	127
1.2.5. Fluoruration des précurseurs.....	128
2. PROCEDE DE FABRICATION, DE PURIFICATION ET CARACTERISATIONS	129
2.1. Procédé de purification.....	129
2.1.1. Synthèse en boîte à gants.....	129
2.1.2. Précurseurs fluorés.....	132
2.2. Méthodes de caractérisations sur échantillons massifs et sur fibres	132
2.2.1. Spectre de transmission / d'absorption	132
2.2.2. Mesure de l'indice de réfraction linéaire par ellipsométrie	133
2.2.3. Quantification potentiométrique du fluor résiduel dans les verres.....	135
2.1.3 Pertes optiques sur fibres.....	137
3. PURIFICATION DE VERRES ISSUS DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$	138
3.1. Compositions des échantillons fabriqués.....	138
3.2. Résultats expérimentaux	140
3.2.1. Premières caractérisations sur échantillons massifs.....	140
3.2.2. Quantification du taux de fluor résiduel.....	141
3.2.3. Corrélation avec les propriétés des verres	143
3.2.4. Mesure des absorptions sur échantillons massifs et fibrés.....	145
3.3. Sélection des formulations pour la fabrication de fibres à saut d'indice.....	147
4. FIBRES OPTIQUES A SAUT D'INDICE	149
4.1. Synthèse de préformes purifiées à saut d'indice	149
4.1.1. Méthode du « Built-in Casting » (BiC)	151
4.1.2. Méthode du « Rod-in-Tube » (RiT)	152
4.1.3. Méthodes retenues pour la fabrication de fibres à saut d'indice à petit cœur et avantages de la combinaison BiC - RiT	152
4.2. Résultats expérimentaux	154
5. DISPERSION DANS LES FIBRES A FAIBLE DIFFERENCE D'INDICE	155
5.1. Différence de profil avec une fibre TZNF/TNaGZ	155
5.2. Dispersion du mode fondamental	157
6. CONCLUSION.....	159
BIBLIOGRAPHIE	160

1. INTRODUCTION ET ETAT DE L'ART

Les verres à base d'oxyde de tellure possèdent un fort potentiel pour la génération de supercontinua. Toutefois, ces verres présentent des absorptions non négligeables entre 3 et 4 μm empêchant l'exploitation de la fibre sur toute sa fenêtre de transmission théorique (1 – 5 μm). Des méthodes de purification des verres ont donc été mises en place au fil du temps afin de diminuer voire d'éliminer les impuretés responsables de ces absorptions. De nombreuses méthodes, qui seront décrites dans ce chapitre, sont recensées dans la littérature. Pour certaines de ces méthodes, des précurseurs « non-oxydes » mais halogénés, tels que le fluorure de zinc (ZnF_2) ou le chlorure de zinc (ZnCl_2) sont employés. Dans la littérature, les propriétés des matériaux purifiés sont corrélées au taux de fluorure (ou chlorure) inséré dans le verre. Toutefois, une partie de ce type de précurseurs est évacué durant la synthèse. C'est pourquoi, il semble judicieux de s'intéresser au taux résiduel plutôt qu'initial.

Dans ce chapitre, les compositions de verres de cœur et de gaine, préalablement sélectionnées, sont ici purifiées à partir de précurseurs fluorés. L'efficacité de la purification est mise en relation avec le fluor restant dans le verre à l'issue de la synthèse par mesure potentiométrique. Des fibres optiques à saut d'indice sont ensuite fabriquées à partir de ces compositions. Des simulations de dispersion du mode fondamental ont permis de comparer les comportements spécifiques des fibres fabriquées à partir de verres appartenant au système TZL de celles issues des verres TZN/TNaGZ en vue de potentielles applications en gestion de la dispersion et pour de la conversion de fréquence dans le proche et le moyen-IR.

Ces travaux ont d'ailleurs fait l'objet de deux publications :

- M. Evrard et al., "TeO₂-ZnO-La₂O₃ Tellurite Glass Purification for Mid-Infrared Optical Fibers Manufacturing" *Optical Materials Express*, Vol. 12, No. 1, 2022, p. 136. [1]
- M. Evrard et al., "Dispersion-shifted tellurite fibers for nonlinear frequency conversion" *Optical Materials X*, Vol.15, 2022, p. 100183. [2]

1.1. Absorptions par les groupements OH : concentration dans les verres

Comme décrit en Chapitre 2, la présence de groupements hydroxyles (OH) au sein des verres d'oxydes, et particulièrement des verres de tellurite, a une influence sur leur transparence. La présence d'eau (préalablement adsorbée) dans les précurseurs employés ou dans l'atmosphère de synthèse agit par hydrolyse sur les molécules $\equiv \text{Te-O-Te} \equiv$ menant ainsi à la formation des groupements OH :



Ces absorptions dues aux OH apparaissent sous la forme de deux larges bandes centrées autour de 3,3 et 4,4 μm comme illustré en Figure IV.1. La première bande d'absorption centrée autour de 3,3 μm correspond à des groupements OH libres ou faiblement liés, alors que la seconde bande correspond à des OH plus fortement liés (voir Chapitre 2, paragraphe 2.2.2).

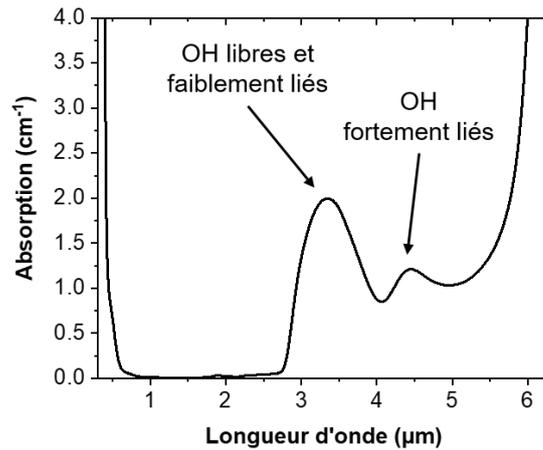


Figure IV.1 - Spectres d'absorption d'un échantillon TZL synthétisé sous atmosphère ambiante, sans précaution particulière.

Il est à noter que, si sur un échantillon massif de quelques millimètres d'épaisseur, ces absorptions se traduisent par deux bandes ; sur fibres, c'est-à-dire plusieurs dizaines de centimètres, voire mètres de long, la quantité de groupements OH sera très importante et les bandes d'absorptions tellement intenses que le signal sera limité en longueur d'onde : la transmission n'excédera pas 2,0 μm pour une fibre fabriquée à partir d'un verre TZN 80-10-10 sans aucune précaution. En effet, un coefficient d'absorption de 2 cm⁻¹ (comme illustré en Figure IV.1) équivaut à des pertes optiques de 868 dB/m, rendant donc impossible la transmission du signal au-delà 3 μm sur fibres. En réalité, dès que la valeur du coefficient d'absorption (calculé par la loi de Beer-Lambert) est supérieure à 0.25 cm⁻¹ (i.e. 109 dB/m), la transmission sera impossible sur un tronçon de fibre d'un mètre de long. Ainsi il est nécessaire d'employer des techniques de purification afin d'étendre la fenêtre de transmission, sur échantillons massifs et sur fibres, de façon à ce que le signal lumineux puisse être transmis sur fibre au-delà de 2 μm, et même jusqu'à plus de 4 μm.

La fraction massique en groupements hydroxyles [OH]_{mass.} peut être calculée selon la formule suivante, à partir de la masse totale des groupements m_{OH} dans un échantillon de verre de masse m_{verre} :

$$[OH]_{mass.} = \frac{m_{OH}}{m_{OH} + m_{verre}} \approx \frac{m_{OH}}{m_{verre}} \quad (IV. 2)$$

En considérant 1 cm³ de verre, on a alors :

$$m_{verre} = \rho_{verre} \quad \text{et} \quad m_{OH} = \frac{N_{OH}}{N_A} M_{OH} \quad (IV. 3)$$

Avec la masse volumique du verre ρ_{verre}, M_{OH} la masse molaire du groupement OH (17 g.mol⁻¹) et N_A le nombre d'Avogadro (6,022 × 10²³ mol⁻¹). N_{OH} exprime la densité en groupements OH (en ions/cm³) dans un verre. Elle peut être déterminée en introduisant α_{OH} le coefficient d'absorption (en cm⁻¹) relevé à 3,3 μm et ε(OH) le coefficient d'extinction (valeur moyenne de 109 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 3,33 μm [3]). Elle s'exprime comme suit [4]:

$$N_{OH} = \frac{\alpha_{OH} \times N_A}{10^3 \times \epsilon(OH)} \quad (IV. 4)$$

Ainsi la fraction massique (en ppm, avec ρ la masse volumique en g.cm⁻³) s'exprimera de la façon suivante :

$$[OH]_{mass.} = \frac{\alpha_{OH} \times M_{OH}}{10^{-3} \times \rho \times \epsilon(OH)} \quad (IV. 5)$$

Dans la suite du manuscrit, nous parlerons de concentration en groupements OH pour mentionner la fraction massique $[\text{OH}]_{\text{mass}}$.

1.2. Méthodes de purification recensées dans la littérature

Afin de limiter la concentration des impuretés OH au sein des verres et ainsi améliorer les propriétés de transmission (au-delà de 2 μm), différentes méthodes de purification existent et sont référencées dans la littérature [5]. Les plus connues sont décrites ci-dessous.

1.2.1. Pré-séchage des poudres

Cette méthode est utilisée en amont de la synthèse. Afin de désorber l'eau contenue dans les précurseurs, un traitement thermique peut être appliqué aux poudres pour évacuer les molécules H_2O en travaillant dans des conditions (température/atmosphère) entraînant leur évaporation/désorption. Afin d'optimiser le procédé, les précurseurs peuvent aussi subir une distillation en étant placés sous vide ou sous flux de dioxygène sec [3,6–10]. Toutefois, le pré-séchage des poudres ne permet au final de réduire que très légèrement les absorptions liées à l'eau. C'est pourquoi il est nécessaire de coupler ce procédé à d'autres méthodes de purification.

1.2.2. Fabrication de TeO_2 ultra-pur

Afin de diminuer davantage les pertes optiques des fibres, certains groupes de recherche se sont affranchis des précurseurs commerciaux et se sont employés à fabriquer leur propre TeO_2 ultra-pur. Dès 1973, Miyazawa *et al.* [11] ont fabriqué leur propre poudre de TeO_2 afin de limiter le taux d'impuretés : du tellure métallique dont la pureté s'élève à 99,9999% (6N) a été oxydé en utilisant de l'acide nitrique HNO_3 (concentration massique de Te dans HNO_3 de 200 g/l) chauffé entre 95 et 100°C. Mori *et al.* [12,13] ont également développé leur propre TeO_2 ultra-pur (« pure white ») afin de contrôler parfaitement la purification et s'affranchir des TeO_3 jaune ou gris et du TeO noir pouvant se former si la température à laquelle se produit l'oxydation n'est pas suffisamment élevée. L'utilisation de ce procédé a surtout montré des résultats sur les valeurs de fond continu des courbes d'atténuation mesurées sur fibres optiques : en effet, sa valeur a d'abord été diminuée à 0,054 dB/m [12], puis à 0,027 dB/m [13] contre 0,9 dB/m à 1,2 μm pour un TeO_2 issu du commerce. Ce procédé ne permet toutefois pas d'étendre la transmission sur fibres au-delà de 2 μm [5].

1.2.3. Synthèse de verres sous atmosphère réactive

Pour la synthèse de verres sous atmosphère réactive, les précurseurs sont exposés à un gaz tel que F_2 ou Cl_2 (préférentiellement utilisé pour la purification de verres de tellurite). Il s'agit de faire réagir le gaz avec les groupements hydroxyles contenus dans les précurseurs tels que $\text{TeO}_2(\text{OH})_2$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [7]. Cependant, en raison des difficultés de manipulation de gaz halogénés qu'elle implique, ainsi que des réactions chimiques indésirables qui peuvent se produire durant le procédé (les gaz peuvent ne pas réagir uniquement avec les groupements OH, des réactions d'halogénations transformant un verre d'oxydes en un verre oxyhalogénure sont également susceptibles de se produire), cette méthode est assez peu utilisée.

1.2.4. Utilisation d'agents déshydratants

Une autre façon de procéder pour purifier des verres d'oxydes est d'utiliser des précurseurs halogénés, c'est-à-dire des chlorures ou des fluorures. Quelques exemples d'agents déshydratants sont recensés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 - Agents déshydratants utilisés pour la purification des verres recensés dans la littérature.

Agents déshydratants	Références
Agents chlorés	
TeCl ₄	[14]
ZnCl ₂	[15,16]
NaCl	[17,18]
PbCl ₂	[17,18]
BaCl ₂	[19,20]
Agents fluorés	
ZnF ₂	[9,21–25]
NaF	[25]
PbF ₂	[9]
BaF ₂	[9]
CaF ₂	[9]
LaF ₃	[9,26]

Dans leur étude, Yue *et al.* [9] s'intéressent à l'emploi d'un agent chloré (PbCl₂) en le comparant à son équivalent fluoré PbF₂, ainsi qu'à d'autres réactifs, également fluorés. Ils ont observé que l'utilisation de PbF₂ permet de diminuer davantage le coefficient d'absorption du verre, qu'en employant PbCl₂.

Dans les faits, il s'agit de substituer partiellement un précurseur fluoré (ou chloré) à son équivalent oxyde en quantité suffisante pour éliminer tous les groupements OH. Par exemple : en remplaçant une partie de ZnO par ZnF₂ ou TeO₂ par TeCl₄, le fluor/chlore va se lier aux atomes d'hydrogènes amenés par les OH et cet ensemble va être évacué sous la forme de HF/HCl gazeux. Savelii *et al.* [23] ont procédé de cette façon pour améliorer les pertes et diminuer la concentration en groupements hydroxyles résiduels sur des verres TZN. En substituant en totalité du ZnF₂ au ZnO, ils ont été capables de réduire l'absorption mesurées sur des échantillons massifs de 0,218 cm⁻¹ (sans ZnF₂) à 0,008 cm⁻¹ à 3,3 μm et d'élargir la fenêtre de transmission sur fibres optiques au-delà de 2,8 μm. Néanmoins, l'ajout de ZnF₂ dans la matrice vitreuse s'accompagne d'une dégradation de la stabilité thermique du verre amenant ainsi à limiter la quantité d'agent fluoré insérée pour garantir son aptitude au fibrage. Ils ont également remarqué qu'en comparant deux échantillons comportant la même proportion d'agent déshydratant (2,5%mol de ZnF₂ pour le premier et 2,5%mol de TeCl₄ pour le second), ZnF₂ est plus efficace que TeCl₄ : le coefficient d'absorption de l'échantillon purifié avec ZnF₂ est plus faible (0,125 cm⁻¹ à 3,3 μm) que celui mesuré pour l'échantillon purifié avec TeCl₄ (0,158 cm⁻¹ à 3,3 μm) [14].

1.2.5. Fluoration des précurseurs

La voie de fluoration des précurseurs la plus référencée dans la littérature est la voie solide, en utilisant le bifluorure d'ammonium (NH₄F-HF) comme agent de fluoration. Il s'agit donc d'une méthode de purification réalisée en amont de la synthèse. Ce procédé est majoritairement connu pour les verres de fluorures. Le laboratoire ICMCB de l'Université de Bordeaux a également présenté des études portant sur des gels de silice dans lesquels des groupements OH sont substitués par du fluor [27,28]. Au cours de sa thèse, Clément Strutynski [29] (2013-2016) a travaillé sur la fluoration des précurseurs pour des verres de tellurite. Les poudres ont d'abord été placées dans une enceinte dans laquelle la température est contrôlée (50 ou 100°C), puis ont été fluorées par un mélange gazeux Ar-F₂ selon deux régimes : statique (l'enceinte est placée sous pression de gaz) ou dynamique (flux de gaz). Bien que le procédé ne soit pas encore bien maîtrisé, les premiers résultats obtenus sont encourageants car ils

montrent une diminution de la bande d'absorption située entre 3 et 4 μm . En effet, son amplitude dépasse 100 dB/m pour une fibre TZN non purifiée dont la synthèse de la préforme a été réalisée en boîte à gants, elle est de 7 dB/m pour une fibre purifiée avec ZnF_2 et vaut 3 dB/m en fluorant dynamiquement une partie des précurseurs et donc de la concentration en groupements [OH] dans le verre (< 0,5 ppm) [29]. L'inconvénient majeur est l'importante diffusion engendrée (> 10 dB/m sur tout le spectre). Un autre effet secondaire de cette méthode consiste en la modification des propriétés du verre, avec notamment une diminution de l'indice et de la T_g du verre (particulièrement notable lorsque plus de 50% des poudres sont fluorées).

2. PROCÉDE DE FABRICATION, DE PURIFICATION ET CARACTERISATIONS

2.1. Procédé de purification

La purification des verres de TZL s'effectuera ici en travaillant sous atmosphère contrôlée (air sec) et en employant des agents fluorés : le fluorure de zinc (ZnF_2 – Alfa Aesar 99,995%) et le fluorure de lanthane (LaF_3 – Fox Chemicals 99,99%). Les précurseurs commerciaux de type oxyde (TeO_2 , ZnO et La_2O_3) employés sont fournis par Fox Chemicals. Ces poudres étant de haute pureté (5N : 99,999%) et stockées en boîte à gants sous air, leur pré-séchage n'est donc pas mis en place.

2.1.1. Synthèse en boîte à gants

La méthode fusion trempe (précédemment détaillée en Chapitre 3) est ici toujours employée. Toutes les étapes de fabrication du verre, de la pesée des précurseurs au recuit, sont réalisées au sein d'une boîte à gants (BAG) de la marque JACOMEX illustrée en Figure IV.2a dans laquelle l'atmosphère est parfaitement contrôlée (toujours en légère surpression pour éviter l'entrée d'air ambiant dans le cas d'une légère fuite due à la déchirure d'un gant par exemple). Il s'agit principalement d'éviter la pollution par l'eau contenue dans l'air ambiant.

L'air sec ($[\text{H}_2\text{O}] < 3$ ppm vol) introduit à l'intérieur circule et passe au travers de tamis retenant l'eau moléculaire. La concentration volumique en eau au sein de la BAG est quantifiée et contrôlée afin de rester sous 0,5 ppm vol. Le four de synthèse (électrique) (9) est, quant à lui, sous flux d'oxygène pur à $1,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est connecté par une conduite en inox (4), offrant une meilleure étanchéité, et l'oxygène est filtré par une cartouche contenant des zéolithes (11) pour garantir $[\text{H}_2\text{O}] < 0.5$ ppm. Le four est situé sous la BAG : il n'est possible d'y accéder que par l'intérieur de celle-ci par l'intermédiaire d'une trappe étanche. Le dispositif employé pour amener les creusets dans le four de synthèse est illustré en Figure IV.2b. Il s'agit d'un tube en verre de silice (10) dans lequel deux compartiments ont été usinés. Le tube, pouvant donc accueillir deux creusets, est descendu puis remonté par le biais d'un crochet (5) relié à un treuil (1) par un filin métallique (2). Le dioxygène et d'éventuels dégagements gazeux sont ensuite évacués via une extraction (15) située sous le four. Le four de recuit (19) (également employé pour la préchauffe du moule) est, lui aussi, positionné sous la BAG et fermé par un couvercle étanche. Un vérin (25) situé dans une enceinte en acier inoxydable (23) permet de faire monter et descendre une tige en inconel (24) sur laquelle est fixé un plot destiné à recevoir le moule en laiton. Ce four est placé sous la même atmosphère que la boîte à gants.

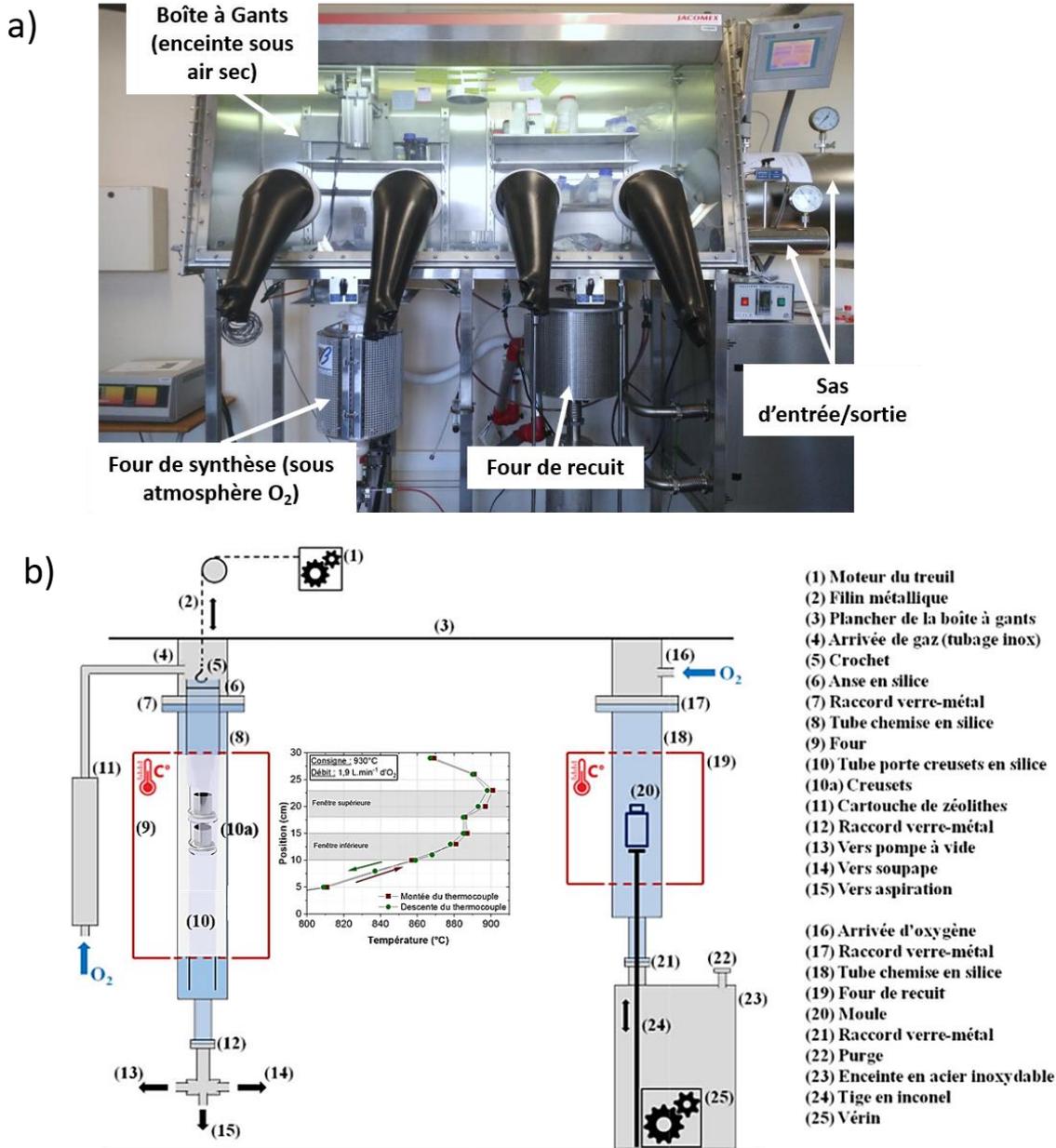


Figure IV.2 – (a) Photo légendée de la boîte à gants et (b) schéma du dispositif employé pour la synthèse des verres de tellurite en boîte à gants (le profil thermique est reproduit dans la Figure IV.3).

Le profil thermique du four de synthèse a été mesuré et reporté en Figure IV.3. En effet, les creusets pouvant être placés en deux positions différentes dans le four, selon la fenêtre du tube de silice utilisé, il était important de connaître les conditions thermiques auxquelles chacun serait exposé. Pour cela, un thermocouple a été placé dans chacun des deux compartiments, à la place des creusets, à l'intérieur du tube porte-creusets en silice (à hauteur de bain liquide dans les deux cas).

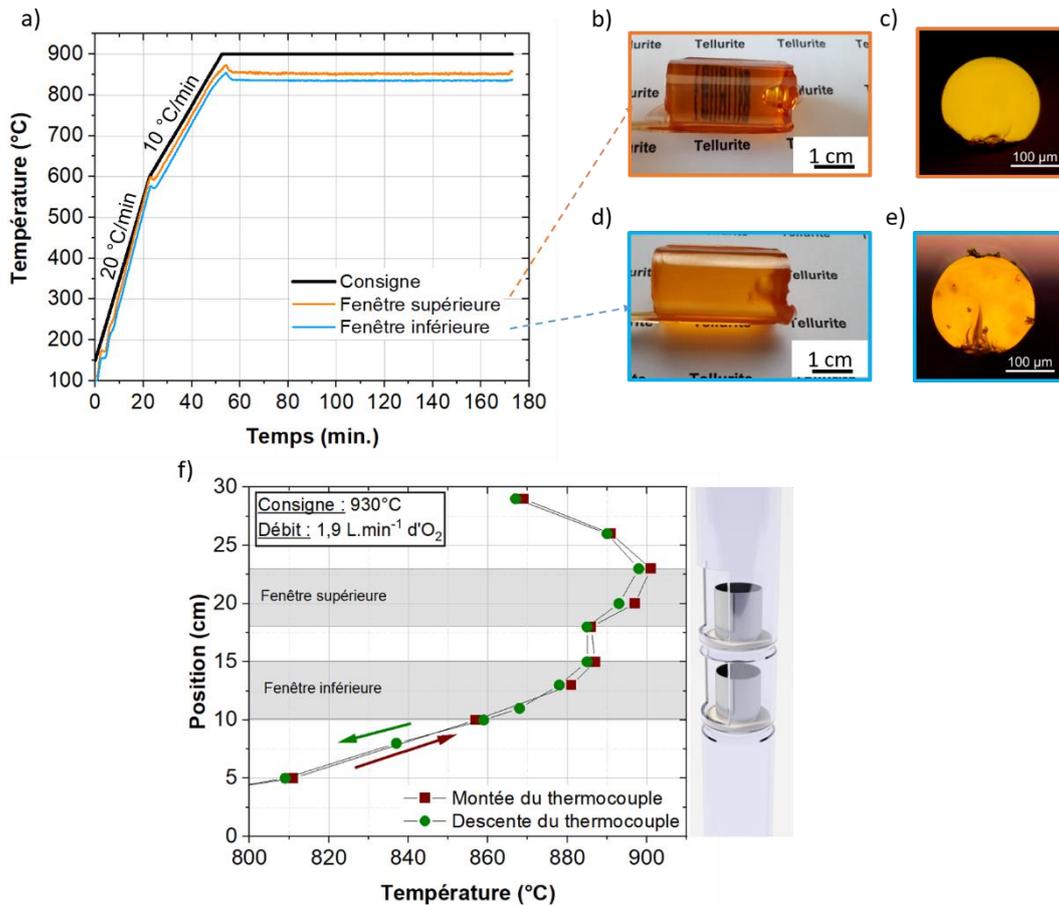


Figure IV.3 – (a) Début du cycle thermique de synthèse initialement utilisé, (b,c) préforme et fibre résultantes d'un verre synthétisé à hauteur de la fenêtre supérieure pour une température de consigne de 900°C, (d,e) préforme et fibre résultantes d'un verre synthétisé à hauteur de la fenêtre inférieure pour une température de consigne de 900°C et (f) profil thermique du four de synthèse pour une température de consigne de 930°C. Insert (à droite) : schéma du tube porte-creusets.

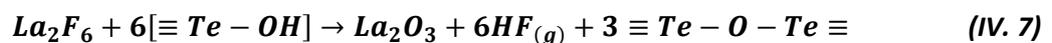
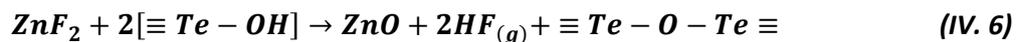
Le début d'un cycle thermique de synthèse est représenté en Figure IV.3a : il s'agit d'une montée en température avec une succession de deux rampes (respectivement de 20°C/min puis 10°C/min) suivie d'un isotherme d'une heure à une consigne de 900°C. On constate au niveau de l'isotherme que la fenêtre inférieure présente une température plus faible (835°C) que la fenêtre supérieure (850°C). Ainsi, pour des synthèses lors desquelles un seul verre est réalisé (impliquant l'utilisation d'un seul et unique creuset), l'emplacement supérieur sera utilisé, permettant d'obtenir un verre homogène et transparent dans le visible, puis une fibre transmettant la lumière (Figure IV.3b etc.). On remarquera en Figure IV.3d, que la préforme résultant d'une synthèse pour laquelle le creuset était positionné dans l'espace inférieur est trouble et présente des infondus. La fibre associée présente quant à elle de nombreux défauts, est très fragile et guide très faiblement la lumière (pertes optiques non mesurables). C'est pourquoi il a été décidé d'augmenter la température de consigne du four à 930°C afin que chaque verre soit synthétisé à une température minimale de 850°C réels. Le profil thermique du four a donc été réalisé, en déplaçant le thermocouple à l'intérieur du tube porte-creusets en silice, pour une température de consigne de 930°C (Figure IV.3f) et confirme que les deux emplacements de creuset sont chacun soumis à une température minimale de 850°C (885°C pour la fenêtre supérieure et 860°C pour la fenêtre inférieure) pour cette température de consigne. De plus, afin d'avoir des conditions de synthèse les plus proches pour chaque verre, les creusets seront interchangeables à chaque action de mélange.

Le protocole de synthèse d'un verre est inspiré de celui employé pour les verres $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (TZN), développé au cours de précédents travaux de thèses [29,30]. Le temps de synthèse a été

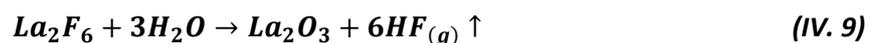
optimisé par rapport aux pertes optiques mesurées. Le creuset contenant le mélange de précurseurs (40 g) est introduit dans le four dont l'enceinte a été purgée sous flux d'O₂ (1.9 L/min) au préalable pendant 30 minutes à 150°C (température de consigne). Afin de limiter l'évaporation du mélange en surfusion lors de la synthèse, un couvercle en platine est déposé sur le creuset. Une rampe de montée en température de 20°C/min est ensuite réalisée jusqu'à 650°C. Les verres TZL ne requérant pas l'utilisation de précurseurs sous la forme de carbonates, il n'est pas nécessaire de réaliser un isotherme à 650°C afin d'évacuer des espèces volatiles (tels que le CO₂, c'est pourquoi cet isotherme est usuellement appelé « palier de décarbonatation »). La rampe est simplement réduite à 10°C/min entre 650 et 930°C afin de limiter le dépassement de la température ciblée. Un palier de 1h30 est réalisé à cette température au cours duquel le verre sera agité toutes les 15 minutes pour assurer une meilleure homogénéité du mélange en surfusion. À l'issue de la synthèse, le verre est coulé dans un moule en laiton de 16 mm de diamètre interne préchauffé à T_g-40°C, puis soumis à un recuit à T_g-10°C pendant 8h afin de relâcher les contraintes mécaniques présentes au sein du verre suite à la trempe.

2.1.2. Précurseurs fluorés

Des précurseurs fluorés (déshydratants) sont également employés. Ici, il s'agit de remplacer partiellement et respectivement ZnO et La₂O₃ par leurs équivalents fluorés : le fluorure de zinc (ZnF₂ – Alfa Aesar 99,995%) et le fluorure de lanthane (LaF₃ – Fox Chemicals 99,99%) dont la substitution est rendue possible par les rayons ioniques quasi-équivalents du fluor F⁻ (133 pm) et de l'oxygène O²⁻ (140 pm). Cependant, afin de travailler avec un nombre de cations constant lors de ces différentes substitutions, LaF₃ sera pour la suite écrit sous la forme de La₂F₆, en particulier pour la formulation des compositions de verre. Ces précurseurs fluorés vont réagir avec les groupements hydroxyles selon les équations suivantes :



De plus, l'introduction de ZnF₂ et de La₂F₆ permet également d'évacuer l'eau contenue dans l'atmosphère de synthèse et au sein des précurseurs, tel que le décrivent les équations suivantes :



La substitution cationique se justifie à partir de ces équations théoriques. En effet, en considérant le cas pour lequel la totalité du fluor réagit avec les atomes d'hydrogène, la composition finale du verre (i.e. post-synthèse) sera celle d'un verre sans fluor de même formulation qu'un verre non purifié mais pour lequel le nombre de groupements OH présents dans la matrice vitreuse aura été fortement réduit.

2.2. Méthodes de caractérisations sur échantillons massifs et sur fibres

2.2.1. Spectre de transmission / d'absorption

Les mesures de transmission des échantillons massifs sont réalisées sur des verres de quelques millimètres d'épaisseur dont les deux faces parallèles ont été polies « miroir » afin d'éviter une déviation du faisceau et limiter la diffusion. La mesure est réalisée sur chaque échantillon en utilisant deux spectromètres :

- la transmission dans le visible et le proche IR est déterminée à l'aide d'un spectromètre double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900 pour des longueurs d'onde allant de 0,30 à 3,33 μm.

- le spectre de transmission dans le moyen-IR (2,5-7,0) est, lui, obtenu avec un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectro One.

Comme cela a été évoqué dans le Chapitre 1, paragraphe 1.2.5, la transmittance T est exprimée à partir des intensités incidentes $I_0(\lambda)$ et transmises $I(\lambda)$, comme suit :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (IV. 10)$$

Le coefficient d'absorption α est ensuite obtenu en normalisant le signal, puis en utilisant la loi de Beer-Lambert. Ainsi, pour des échantillons d'épaisseur l connue :

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = -\frac{\ln(T)}{l} \quad (IV. 11)$$

2.2.2. Mesure de l'indice de réfraction linéaire par ellipsométrie

Les mesures de l'indice de réfraction linéaire ont été réalisées dans ce chapitre selon deux méthodes. La première méthode, qui consiste à déterminer l'indice de réfraction par mesure de l'angle de réfraction limite de réflexion totale interne, a été présentée dans le Chapitre 3. Sur certains échantillons sélectionnés, l'ellipsométrie a également été utilisée afin de déterminer la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

L'ellipsométrie est une méthode qui permet d'obtenir des valeurs d'indices sur une large gamme de longueurs d'onde en mesurant la modification de la polarisation d'un faisceau incident après réflexion sur un échantillon. L'ellipsomètre utilisé est représenté en Figure IV.4. C'est un Ellipsomètre Spectroscopique à Angle Variable (VASE) du fabricant J. A. WOOLAM avec polariseur tournant en configuration standard. Ce type de mesure requiert un polissage de la face de l'échantillon bien plus précis que pour les mesures de l'angle de réfraction limite. Le protocole de polissage de la face de mesure de l'échantillon est similaire à celui présenté ci-dessus mais en diminuant davantage le diamètre des particules de diamant : jusqu'à 0,1 μm . Concernant la mesure, une onde lumineuse incidente est émise par un bloc source contenant une lampe au Xénon (0,35 – 4,0 μm) et un monochromateur. Puis le faisceau est guidé par une fibre ZrF₄ pour être collimaté et polarisé avant d'atteindre l'échantillon (maintenu plan contre un support par aspiration). L'angle d'incidence demeure constant (proche de l'angle idéal de Brewster) dans cette configuration, mais il est possible de le faire varier. Une partie du faisceau incident est réfléchi par l'échantillon pour atteindre l'un des détecteurs. Deux blocs de détection sont utilisés :

- Dans le premier bloc, un détecteur silicium permet de réaliser une mesure dans l'UV-Visible (entre 193 et 1100 nm). Un second détecteur InGaS permet quant à lui de faire des mesures dans le proche IR (de 1100 à 2500 nm) ;
- Dans le second bloc, un détecteur InSb refroidi à l'azote liquide permet d'obtenir des valeurs d'indices de réfraction pour des longueurs d'onde supérieures à 2500 nm.

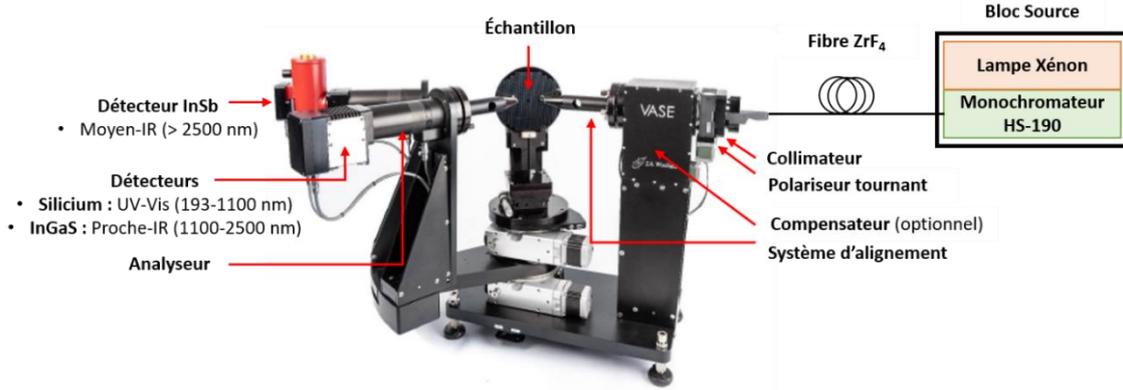


Figure IV.4 - Dispositif de mesure par ellipsométrie (J. A. WOOLAM - Ellipsomètre VASE)

Ici, les mesures d'indice de réfraction sont réalisées entre 0,5 et 4,0 μm avec un pas fixé à 0,02 μm . Avant toute utilisation, la calibration de l'appareil est réalisée à partir d'un wafer de silicium fourni par le fabricant, sur lequel figure un film mince de silice d'épaisseur et indices connus. Nous avons de plus effectué un test sur un échantillon épais de silice fondue puis comparé les résultats de mesure à la littérature [31]. L'erreur sur la valeur de l'indice est estimée à $\pm 10^{-3}$.

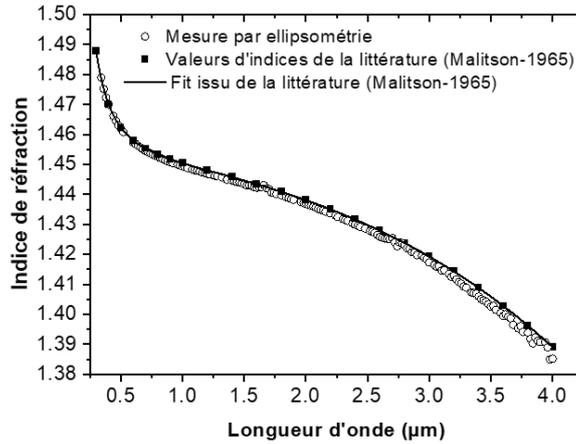


Figure IV.5 – Mesure par ellipsométrie de l'indice de réfraction d'un échantillon de silice fondue et comparaison avec la littérature [31].

Seul le rayon réfléchi va être analysé. Le principe est le suivant : le champ électrique incident (\vec{E}_i) est séparé en deux composantes : un champ parallèle au plan d'incidence (\vec{E}_{p1}) et un champ perpendiculaire au plan d'incidence (\vec{E}_{s1}). Après réflexion sur la surface de l'échantillon les deux composantes du champ électrique sont modifiées : la polarisation de l'onde réfléchie devient elliptique. La réflexion sur la surface est caractérisée par deux coefficients de réflexion en amplitude : un coefficient de réflexion $r_p = |r_p|e^{j\delta_p}$ pour une polarisation parallèle au plan d'incidence et un coefficient de réflexion $r_s = |r_s|e^{j\delta_s}$ pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence. L'ellipsométrie mesure le rapport ρ entre ces deux coefficients (i.e. le changement de polarisation) [32]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp[j(\delta_p - \delta_s)] = \tan \psi \cdot \exp(j\Delta) \quad (IV. 12)$$

avec

$$\tan \psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad \text{et} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (IV. 13)$$

De plus, pour un échantillon massif et isotrope, les coefficients r_p et r_s s'expriment à l'aide des formules de Fresnel :

$$r_p = \frac{\bar{n}_{\text{verre}} \cos(\Phi_0) - \bar{n}_{\text{ext}} \cos(\Phi_1)}{\bar{n}_{\text{verre}} \cos(\Phi_0) + \bar{n}_{\text{ext}} \cos(\Phi_1)} \quad (\text{IV. 14})$$

$$r_s = \frac{\bar{n}_{\text{ext}} \cos(\Phi_0) - \bar{n}_{\text{verre}} \cos(\Phi_1)}{\bar{n}_{\text{ext}} \cos(\Phi_0) + \bar{n}_{\text{verre}} \cos(\Phi_1)} \quad (\text{IV. 15})$$

Avec Φ_0 et Φ_1 respectivement les angles d'incidence et de réfraction et \bar{n}_{verre} et \bar{n}_{ext} respectivement les indices de réfraction complexes du verre et du milieu extérieur au verre.

Ainsi, à partir des formules IV.13, IV.14 et IV.15, l'indice de réfraction de l'échantillon vitreux peut être déterminé pour chaque longueur d'onde de mesure, à condition d'avoir un substrat d'épaisseur suffisante pour être considérée infinie. On rappelle par ailleurs que l'indice de réfraction complexe \bar{n} d'un milieu s'écrit de la façon suivante :

$$\bar{n} = n + ik \quad \text{avec : } k = \frac{a\lambda}{4\pi} \quad (\text{IV. 16})$$

Suite aux mesures réalisées, la variation de l'indice de réfraction (partie réelle, puisque les mesures sont réalisées hors absorption) peut être interpolée en utilisant une équation de Sellmeier, ici à deux pôles :

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E^2} \quad (\text{IV. 17})$$

Avec A, B, C, D et E, les coefficients obtenus par la méthode des moindres carrés. La dispersion du matériau (décrite dans le Chapitre 1) et celle du mode fondamental pour une fibre à saut d'indice peuvent ensuite être calculées.

2.2.3. Quantification potentiométrique du fluor résiduel dans les verres

La quantification potentiométrique en ions fluorures est réalisée à partir d'une solution au pH contrôlé (et stabilisé) dans laquelle du verre a été dissout dans une solution. Les électrodes utilisées pour la quantification par mesure d'une différence de potentiel sont des électrodes sélectives en ion fluor. Deux électrodes Hanna sont utilisées : une électrode de référence (HI 4110) et une électrode sélective (HI 4010) constituée d'un cristal de LaF_3 pour la détection des ions F^- . L'électrode de référence est constituée d'une solution HI 7075S (solution électrolyte : 1,7 mol/L de KNO_3 et 0,7 mol/L de KCl). La gamme de mesure des électrodes permet de mesurer des concentrations ioniques jusqu'à 10^{-6} mol.L⁻¹ (soit 0,02 ppm massique). Les électrodes de mesure de la différence de potentiel sont reliées à un lecteur Hanna HI 3221, (gamme +/- 2000 mV, résolution : 0,1 mV) et une électrode de mesure du pH est connectée au pH-mètre Jeulin 701 017 de résolution : 0,01 en pH. Le montage est représenté schématiquement en Figure IV.6a et sur la photo en Figure IV.6b.

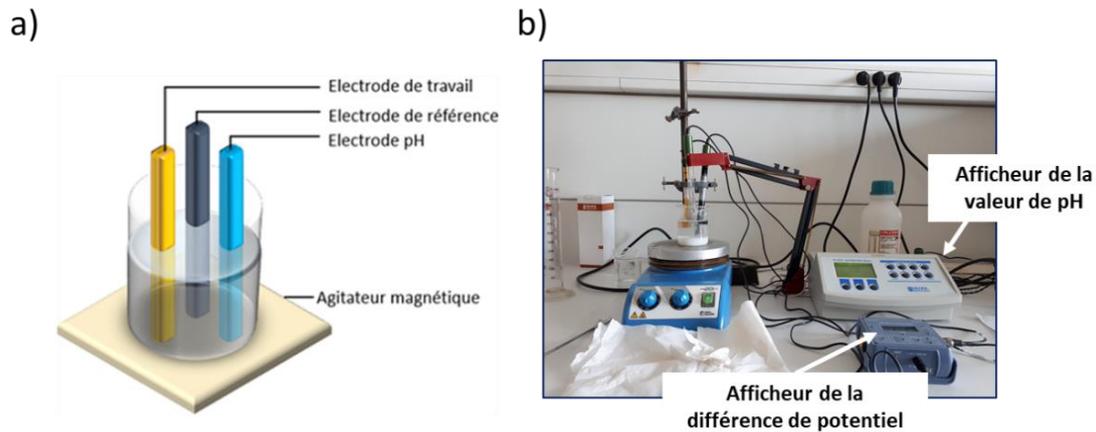


Figure IV.6 - (a) Schéma et (b) photo du montage pour les mesures potentiométriques.

L'étalonnage de l'électrode pH a été réalisé à partir de deux solutions tampons de pH respectifs 4 et 7. L'étalonnage des électrodes de mesure de la différence de potentiel s'est, quant à lui, fait en deux temps : en premier lieu, des solutions commerciales à concentration connues en fluor fournies par l'entreprise Hanna ont été utilisées, puis, des mesures de différence de potentiel à partir de ZnF_2 dissout (seul ou avec un verre de TZL non fluoré, suivant la procédure décrite dans les paragraphes suivants) à différentes concentrations connues ont été réalisées. Les courbes associées sont reportées en Figure IV.7.

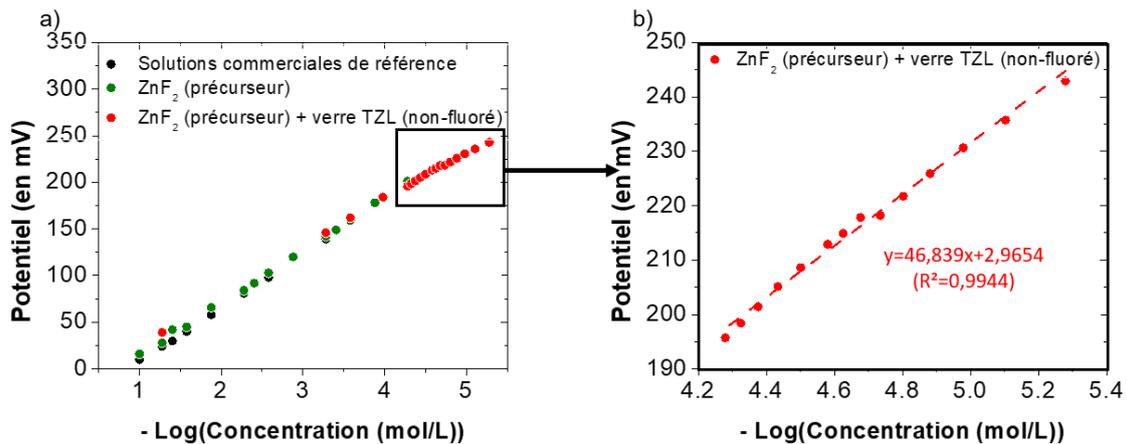


Figure IV.7 – (a) Étalons réalisés pour trois séries de fluorations et (b) grossissement sur la courbe d'étalonnage de ZnF_2 avec du verre TZL dans la zone de travail.

Les mesures ont été réalisées avec une concentration très faible de verre (0.1 g/L de verre) afin de limiter la formation d'un précipité et ainsi garantir une meilleure répétabilité des mesures. Le contrôle de la valeur de pH de la solution est ici primordial : la documentation fournie par le fabricant recommande de se placer à un pH compris entre 5 et 8. Cependant, lors des premières mesures réalisées à partir de concentrations volumiques de verre trop importantes (5 g/L), un précipité blanc se formait après ajustement du pH au-dessus de 5. Ce précipité était probablement dû à une partie du verre qui n'était plus soluble dans une solution trop faiblement acide. En effet, d'après le diagramme de Pourbaix du $\text{Zn-F-H}_2\text{O}$ [33], une phase de ZnF_2 se forme au-dessus de $\text{pH}=4$, ce qui expliquerait la formation d'un précipité blanc dans le bécher avec l'augmentation du pH. Il est aussi important de noter qu'un pH trop basique (supérieur à 7) est synonyme de la reformation de groupements hydroxyles (OH^-) (qui interfèrent dans la détection) et qu'un pH trop acide induit la formation de HF (à partir desquels les ions H^+ interfèrent également dans la détection des ions F^-). Donc, il est impossible de travailler en pH trop basique ou trop acide au risque de sous-estimer la concentration en fluor. Afin

de ne pas concentrer la solution en hydroxyle avec un pH au-dessus de 7, les mesures ont donc été effectuées pour une valeur de pH comprise entre 6,8 et 7,0. En effet, pour un pH inférieur à 7, la concentration en hydroxyle est au plus égale à 10⁻⁷ mol.L⁻¹ et les teneurs en fluor pour les dosages ne sont pas inférieures à 10⁻⁶ mol.L⁻¹ (i.e. 0,02 mg/L, la limite de détection de l'électrode). Il a par ailleurs été constaté dans la littérature qu'un écart de pH de 0,1 entraîne une erreur de l'ordre 2,5% sur la concentration en ions fluorures mesurée [34].

Pour effectuer la mesure, une masse de verre comprise entre 20 mg et 30 mg est pesée puis broyée finement au mortier pour être dissoute dans 300 mL de solution contenant 1 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37% (12 mol.L⁻¹). Des pastilles de soude sont ensuite ajoutées afin d'ajuster la valeur de pH. La concentration massique du verre doit être de 1 g/L. Une agitation magnétique permet d'assurer la dissolution du verre ainsi que l'homogénéité de la solution. En reportant les valeurs de différence de potentiel relevées sur la courbe d'étalonnage effectuée dans la gamme de travail et illustrée en Figure IV.7b, la concentration en ions fluorures dans la solution et donc dans le verre peut être déterminée.

L'incertitude de type B : Δ[F⁻], est calculée sur la concentration en ions fluorures [F⁻] à partir des erreurs estimées sur la lecture de la valeur de la différence de potentiel ddp (Δddp = ± 0,1 mV), le volume de la solution V (ΔV = ± 0,1 mL) et la masse de verre pesée m (Δm = ± 1 mg) selon la formule suivante :

$$\Delta[F^-] = [F^-] \times \sqrt{\left(\frac{\Delta ddp}{ddp}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2} \quad (IV. 18)$$

2.1.3 Pertes optiques sur fibres

La mesure des pertes optiques (ou atténuation) sur fibres est réalisée par la méthode du Cut-Back entre 1 et 4,5 μm : la transmission de la fibre est mesurée pour plusieurs longueurs, sans modifications des paramètres d'injection. L'intensité du signal transmis I₀, obtenue en sortie de fibre (de longueur L₀), est relevée. Puis une certaine longueur de fibre est coupée et le signal de sortie est mesuré dans le tronçon de fibre restant de longueur L₁.

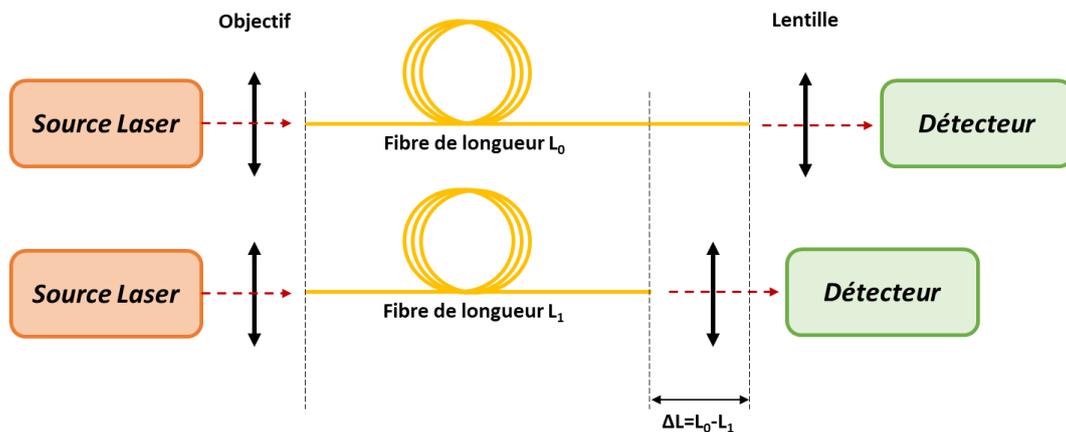


Figure IV.8 - Principe de la mesure des pertes optiques par la technique du Cut-Back.

Il est alors possible de remonter à l'atténuation α par unité de longueur (dB/m) en utilisant la relation suivante :

$$\alpha \text{ (dB/m)} = \frac{10}{L_0 - L_1} \log \left(\frac{I_1}{I_0} \right) \quad (IV. 19)$$

L'acquisition des spectres se fait au moyen d'un FTIR Nicolet 6700. La source lumineuse est une lampe halogène émettant de 0,1 à environ 4,5 μm. La lumière est injectée dans la fibre à l'aide

d'un objectif à miroirs pour s'affranchir des effets de chromatisme. Le signal en sortie de fibre est focalisé par une lentille AMTIR (transmission 0,6 à 12 μm) sur un détecteur InSb (domaine de sensibilité 1 à 6,7 μm) refroidi à l'azote liquide. Les mesures d'atténuation entre 1,0 et 2,8 μm sont réalisées à partir de tronçons de fibres de longueur initiale variant entre 8 et 10 m. À cause de la faible puissance de la source et d'absorptions dans cette gamme de longueurs d'onde, les pertes optiques au-delà de 2,8 μm sont déterminées à partir de tronçons dont la longueur initiale est inférieure à 2 m. L'erreur estimée sur ces mesures est de $\pm 0,3$ dB/m pour les mesures réalisées sous 2,8 μm et $\pm 0,8$ dB/m au-delà.

3. PURIFICATION DE VERRES ISSUS DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$

3.1. Compositions des échantillons fabriqués

Les échantillons sont donc préparés en utilisant la méthode de fusion-trempe, précédemment décrite. Cette étude a été réalisée sur deux formulations issues du diagramme TZL : TZL 70-25-5 et TZL 65-30-5, respectivement identifiées en tant que formulations de verre de cœur et verre de gaine de la fibre [35]. Ces deux verres ont été synthétisés en atmosphère ambiante ($T_{70\text{-ext}}$ et $T_{65\text{-ext}}$), puis sous atmosphère sèche (T_{70} et T_{65}), puis des agents déshydratants (en substituant ZnF_2 et LaF_3 respectivement à ZnO et La_2O_3) ont été employés en conservant un nombre constant de cations dans le verre.

L'ensemble des compositions synthétisées, issues du verre de cœur et du verre de gaine sont regroupées dans le Tableau IV.2. La nomenclature suivante a été employée : $T_aZ_xL_y$:

- Pour les verres issus du verre de cœur, $a=70$. Ainsi ces verres purifiés auront pour composition molaire $70\text{TeO}_2\text{-(}25\text{-}x\text{)ZnO}\text{-(}5\text{-}y\text{)La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{ZnF}_2\text{-}y\text{La}_2\text{F}_6$;
- Pour les verres issus du verre de gaine, $a=65$. Ainsi ces verres purifiés auront pour composition molaire $65\text{TeO}_2\text{-(}30\text{-}x\text{)ZnO}\text{-(}5\text{-}y\text{)La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{ZnF}_2\text{-}y\text{La}_2\text{F}_6$.

Toutes les caractérisations (sur échantillons massifs ou fibrés) figurant dans la suite de cette étude ont été réalisées à partir d'une même préforme pour chaque composition.

CHAPITRE 4 – Purification de verres de tellurite TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL) pour de nouvelles fibres moyen-infrarouge

Tableau IV.2 - Compositions de verres TZL purifiés.

Formulations de verres de COEUR	Compositions (% mol.)					Noms
	TeO ₂	ZnO	La ₂ O ₃	ZnF ₂	La ₂ F ₆	
70 TeO ₂ – 25 ZnO – 5 La ₂ O ₃	70	25	5			T ₇₀ -ext
	70	25	5			T ₇₀
70 TeO ₂ - (25-x) ZnO – 5 La ₂ O ₃ – x ZnF ₂ (Taux de ZnF ₂ variable)	70	24	5	1		T ₇₀ Z ₁
	70	22,5	5	2,5		T ₇₀ Z _{2.5}
	70	22	5	3		T ₇₀ Z ₃
	70	20	5	5		T ₇₀ Z ₅
70 TeO ₂ – 25 ZnO - (5-y) La ₂ O ₃ – y La ₂ F ₆ (Taux de La ₂ F ₆ variable)	70	25	4,5		0,5	T ₇₀ L _{0.5}
	70	25	4,25		0,75	T ₇₀ L _{0.75}
70 TeO ₂ - (25-x) ZnO - (5-y) La ₂ O ₃ – x ZnF ₂ - y La ₂ F ₆ (Taux de ZnF ₂ fixe [x=1] et taux de La ₂ F ₆ variable)	70	24	4,75	1	0,25	T ₇₀ Z ₁ L _{0.25}
	70	24	4,5	1	0,5	T ₇₀ Z ₁ L _{0.5}
Formulations de verres de GAINÉ	TeO ₂	ZnO	La ₂ O ₃	ZnF ₂	La ₂ F ₆	
65 TeO ₂ – 30 ZnO – 5 La ₂ O ₃	65	30	5			T ₆₅ -ext
	65	30	5			T ₆₅
65 TeO ₂ - (30-x) ZnO – 5 La ₂ O ₃ – x ZnF ₂ (Taux de ZnF ₂ variable)	65	29	5	1		T ₆₅ Z ₁
	65	27,5	5	2,5		T ₆₅ Z _{2.5}
	65	27	5	3		T ₆₅ Z ₃
	65	25	5	5		T ₆₅ Z ₅
65 TeO ₂ – 30 ZnO - (5-y) La ₂ O ₃ – y La ₂ F ₆ (Taux de La ₂ F ₆ variable)	65	30	4,5		0,5	T ₆₅ L _{0.5}
	65	30	4,25		0,75	T ₆₅ L _{0.75}
65 TeO ₂ - (30-x) ZnO - (5-y) La ₂ O ₃ – x ZnF ₂ - y La ₂ F ₆ (Taux de ZnF ₂ fixe [x=1] et taux de La ₂ F ₆ variable)	65	29	4,75	1	0,25	T ₆₅ Z ₁ L _{0.25}
	65	29	4,5	1	0,5	T ₆₅ Z ₁ L _{0.5}

3.2. Résultats expérimentaux

3.2.1. Premières caractérisations sur échantillons massifs

Les températures caractéristiques (T_g et T_x) de chaque verre ont été mesurées par DSC. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV.3 ci-dessous.

Tableau IV.3 - Propriétés thermiques des verres TZL purifiés.

Échantillons	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$)	
Formulations de verres de COEUR				
$T_{70\text{-ext}}$	365	-	> 100	
T_{70}	365	-	> 100	
Taux de ZnF_2 variable	$T_{70}\text{Z}_1$	359	-	> 100
	$T_{70}\text{Z}_{2.5}$	353	-	> 100
	$T_{70}\text{Z}_3$	352	434	82
	$T_{70}\text{Z}_5$	344	412	68
Taux de La_2F_6 variable	$T_{70}\text{L}_{0.5}$	363	-	> 100
	$T_{70}\text{L}_{0.75}$	360	-	> 100
Taux de ZnF_2 fixe [$x=1$] et taux de La_2F_6 variable	$T_{70}\text{Z}_1\text{L}_{0.25}$	361	-	> 100
	$T_{70}\text{Z}_1\text{L}_{0.5}$	356	-	> 100
Formulations de verres de GAINÉ				
$T_{65\text{-ext}}$	374	-	> 100	
T_{65}	375	-	> 100	
Taux de ZnF_2 variable	$T_{65}\text{Z}_1$	370	-	> 100
	$T_{65}\text{Z}_{2.5}$	363	-	> 100
	$T_{65}\text{Z}_3$	359	434	75
	$T_{65}\text{Z}_5$	354	395	41
Taux de La_2F_6 variable	$T_{65}\text{L}_{0.5}$	367	-	> 100
	$T_{65}\text{L}_{0.75}$	364	-	> 100
Taux de ZnF_2 fixe [$x=1$] et taux de La_2F_6 variable	$T_{65}\text{Z}_1\text{L}_{0.25}$	366	-	> 100
	$T_{65}\text{Z}_1\text{L}_{0.5}$	362	-	> 100

Les températures caractéristiques des échantillons non purifiés sont similaires, qu'ils soient synthétisés en atmosphère ambiante ou contrôlée. En effet, les échantillons $T_{70\text{-ext}}$ et T_{70} présentent les mêmes T_g , de même que les échantillons $T_{65\text{-ext}}$ et T_{65} . Cependant, cette valeur diminue pour les verres de cœur et de gaine en augmentant la quantité de fluor, que ce soit par la substitution partielle de ZnO par ZnF_2 , de La_2O_3 par La_2F_6 ou les deux en simultané. En effet, la composition labellisée $T_{70}\text{Z}_5$ présente une T_g qui n'est plus que de 344°C , soit une diminution de plus de 20°C comparée à la T_g de T_{70} qui est de 365°C . Cet écart signifie qu'une partie du fluor inséré n'a pas réagi durant la synthèse et est toujours présent dans la matrice vitreuse. De plus, il est à noter que les compositions (en verre de cœur ou en verre de gaine) dans lesquelles plus de 3%mol. d'espèce fluorée ont été introduits présentent (dans la gamme de mesure couverte par l'appareil DSC) un pic exothermique relatif à un phénomène de cristallisation. Les verres $T_{70}\text{Z}_3$ et $T_{65}\text{Z}_3$ présentent tous les deux une T_x de 434°C , alors que $T_{70}\text{Z}_5$ et $T_{65}\text{Z}_5$ ont des T_x valant respectivement 412°C et 395°C . De plus, la stabilité thermique de

ces quatre verres est réduite car ils présentent tous un ΔT inférieur à 100°C . Un taux de fluor initial important dans les verres semble donc impacter d'emblée la stabilité des verres, compromettant donc les fibrages envisagés par la suite. La Figure IV.9a illustre les diffractogrammes réalisés à partir d'échantillons massifs (labellisés « préforme ») et sur une fibre de la série $T_{70}\text{Z}_x$ pour lesquelles une cristallisation a été observée. Une phase cristalline LaF_2 (maille cubique) semble se former avec l'augmentation de la quantité de fluor et est exacerbée par la montée en température imposée lors du fibrage. En effet, la préforme synthétisée en verre $T_{70}\text{Z}_3$ (courbe bleue de Figure IV.9b) ne présente pas de signe de cristallisation (ni visuellement, ni sur le diffractogramme), alors que la fibre qui en découle (courbe rouge) est cristallisée et ne transmet aucun signal lumineux (voir Figure IV.9c et d en transmission au microscope optique). Le verre contenant 5% de ZnF_2 ($T_{70}\text{Z}_5$) (courbe noire) cristallise quant à lui dès l'étape de synthèse et ne peut être fibré (Figure IV.9e).

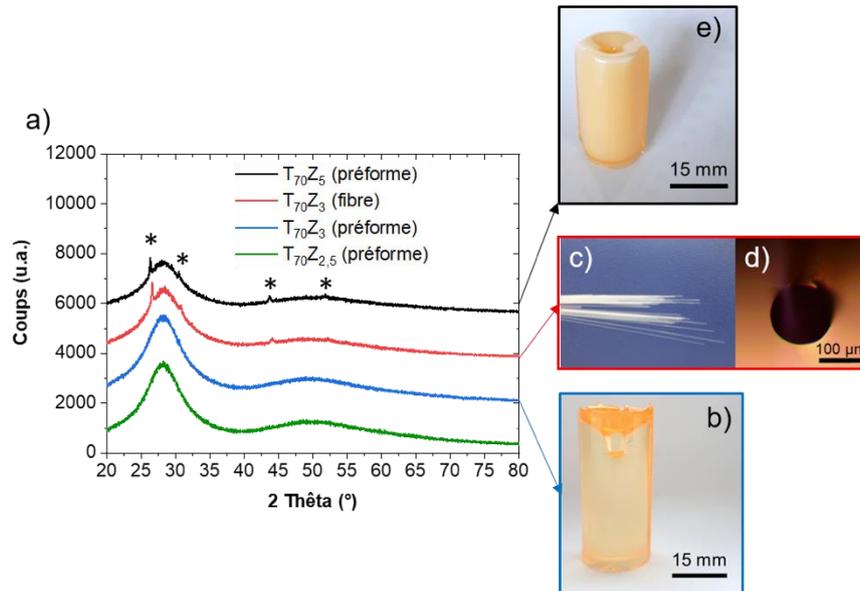


Figure IV.9 – (a) Analyse en Diffraction des Rayons X (* LaF_2 : fiche PDF 04-001-7891), (b) préforme vitreuse $T_{70}\text{Z}_3$, (c) fibre $T_{70}\text{Z}_3$ observée à l'œil nu, (d) en microscopie optique en mode transmission et (e) préforme $T_{70}\text{Z}_5$ cristallisée.

3.2.2. Quantification du taux de fluor résiduel

En considérant les équations chimiques IV.8 et IV.9, le fluor est évacué pendant la synthèse du verre sous la forme de HF gazeux. Toutefois, à la vue des données thermiques (obtenues par DSC et présentées ci-dessus) et optiques (mesure de l'indice de réfraction des verres - Tableau IV.5), il semble qu'une partie du fluor inséré sous la forme de ZnF_2 et/ou La_2F_6 soit toujours présent dans le verre, induisant ces modifications des propriétés.

Il existe plusieurs méthodes pour la quantification du fluor dans les matériaux. Certaines techniques ont fait l'objet d'expérimentation tel que l'analyse SIMS [36], la détermination par chromatographie d'ions [37,38] et l'étude potentiométrique [34]. La fluorescence X a été employée sur les verres de tellurite pour déterminer des taux de fluor de l'ordre de quelques pourcents atomiques [4] mais se révèle inefficace dans notre cas. Une analyse en SIMS préliminaire réalisée sur nos verres a montré la présence de fluor après la formation du verre. Malheureusement cette méthode ne permet pas de réaliser une analyse quantitative car elle est fortement influencée par l'environnement chimique des ions et requiert un étalonnage précis. Les mesures de la quantité de fluor résiduel ont été réalisées ici à partir de nos échantillons en suivant le protocole présenté en partie 2.2.3, et comparées avec la quantité introduite initialement sous forme de ZnF_2 et La_2F_6 . L'ensemble de ces résultats est reporté dans le Tableau IV.4.

CHAPITRE 4 – Purification de verres de tellurite TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL) pour de nouvelles fibres moyen-infrarouge

Tableau IV.4 - Concentrations en ions F⁻ initiale et finale dans la matrice vitreuse et taux de fluor consommé pendant la synthèse.

Échantillons	Concentration en ions fluorures		Quantité d'ions F ⁻ consommés (%)	
	INITIALE (ppm mass.)	FINALE (ppm mass.)		
Formulations de verres de COEUR				
T ₇₀ -ext	0	0	0	
T ₇₀	0	0	0	
Taux de ZnF₂ variable	T ₇₀ Z ₁	2558	744 (± 35)	70,9 (± 1,4)
	T ₇₀ Z _{2.5}	6380	2240 (± 97)	64,9 (± 1,5)
	T ₇₀ Z ₃ *	7650	2926 (± 116)	61,8 (± 1,5)
	T ₇₀ Z ₅ **	12712	4216 (± 164)	66,8 (± 1,3)
Taux de La₂F₆ variable	T ₇₀ L _{0.5}	3833	1475 (± 55)	61,5 (± 1,4)
	T ₇₀ L _{0.75}	5744	1882 (± 77)	67,2 (± 1,3)
Taux de ZnF₂ fixe [x=1] et taux de La₂F₆ variable	T ₇₀ Z ₁ L _{0.25}	4471	1595 (± 60)	64,3 (± 1,3)
	T ₇₀ Z ₁ L _{0.5}	6380	2423 (± 95)	62,0 (± 1,5)
Formulations de verres de GAINÉ				
T ₆₅ -ext	0	0	0	
T ₆₅	0	0	0	
Taux de ZnF₂ variable	T ₆₅ Z ₁	2627	805 (± 29)	69,4 (± 1,1)
	T ₆₅ Z _{2.5}	6552	2333 (± 87)	64,4 (± 1,3)
	T ₆₅ Z ₃ *	7856	2747 (± 112)	65,0 (± 1,4)
	T ₆₅ Z ₅ **	13054	3960 (± 160)	69,7 (± 1,2)
Taux de La₂F₆ variable	T ₆₅ L _{0.5}	3937	1389 (± 55)	64,7 (± 1,4)
	T ₆₅ L _{0.75}	5899	2046 (± 79)	65,3 (± 1,3)
Taux de ZnF₂ fixe [x=1] et taux de La₂F₆ variable	T ₆₅ Z ₁ L _{0.25}	4591	1492 (± 61)	67,5 (± 1,3)
	T ₆₅ Z ₁ L _{0.5}	6552	2227 (± 86)	66,0 (± 1,3)

* cristallisation lors du fibrage

** cristallisation lors de la synthèse de la préforme

Pour chacun des verres, au minimum 60% du fluor introduit est consommé durant la synthèse. La consommation maximale reportée concerne les deux compositions contenant 1% de ZnF₂ (T₇₀Z₁ et T₆₅Z₁) avec quasiment 70% de fluor consommé. La Figure IV.10 reporte les valeurs figurant dans le Tableau IV.4 (avec les barres d'erreur portant sur la mesure) et illustre la proportionnalité entre les concentrations initiale et finale en fluor dans les verres. La tendance semble être la même pour toutes les séries : que la purification soit réalisée à partir de ZnF₂, de La₂F₆ ou des deux, pour les verres de cœur comme pour les verres de gaine. Dans tous les cas, la réaction de déshydratation n'est jamais totale : la concentration en fluor résiduel (non consommé) augmente avec la concentration introduite, que cette dernière soit faible ou importante. Cela démontre la reproductibilité du protocole de synthèse des verres.

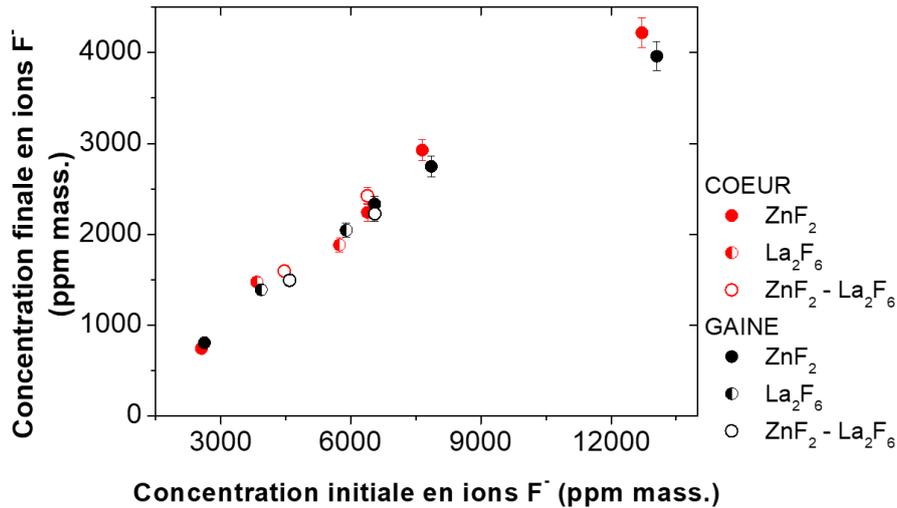


Figure IV.10 – Concentration finale en ions F^- en fonction de la concentration en ions F^- introduite dans le verre pour toutes les compositions synthétisées.

Il s'agit donc de corrélérer les propriétés des verres avec la concentration résiduelle en fluor dans le verre pour ensuite identifier un compromis entre la déshydratation du verre, et la modification induite des propriétés.

3.2.3. Corrélation avec les propriétés des verres

L'évolution de la valeur de la transition vitreuse des verres est tracée en fonction de la concentration en fluor résiduelle pour les compositions de cœur et de gaine (Figure IV.11). Pour toutes les séries, on observe que la T_g diminue à mesure que la concentration en fluor toujours présent dans la matrice augmente. Pour les compositions de cœur (Figure IV.11a), la valeur de la pente décroissante varie selon l'agent déshydratant employé. La pente est plus forte en utilisant ZnF_2 (série de verre T_{70Z_x}) que La_2F_6 (série T_{70L_y}). Une justification pourrait être que la valeur de l'énergie de la liaison Zn-F (368 kJ.mol^{-1}) est moins importante que celle de la liaison La-F (598 kJ.mol^{-1}). Concernant les échantillons non amorphes (notamment T_{70Z_5}), la présence avérée d'une phase cristalline LaF_2 dans le verre (illustrée sur le diffractogramme présenté en Figure IV.9a) n'exclut absolument pas l'hypothèse que la majeure partie du fluor restant réside sous la forme de ZnF_2 , avec des liaisons de plus faible énergie. La série de verre combinant une purification avec ZnF_2 et La_2F_6 ($T_{70Z_xL_y}$) présente, quant à elle, une pente intermédiaire entre T_{70Z_x} et T_{70L_y} . Pour les compositions de gaine (Figure IV.11b), la tendance à la diminution de la T_g est également observée, quel que soit l'agent déshydratant utilisé. Cependant, la concentration résiduelle en fluor seule explique ce phénomène, peu importe la force de liaison M-F (avec $M = \text{Zn}$ ou La). Une étude plus approfondie de la structure du verre serait nécessaire pour expliquer ces observations, le fluor induisant probablement diverses variations d'ordre structural dans le réseau vitreux initial. En effet, dans le cas d'une purification avec La_2F_6 comme agent de substitution, la concentration résiduelle mène à un excès d'espèces anioniques par rapport au réseau initial puisqu'une partie de La_2F_6 n'a pas réagi pour former La_2O_3 : pour chaque entité de La_2F_6 qui n'a pas réagi, trois anions supplémentaires se retrouvent bloqués dans la matrice vitreuse (trois anions dans La_2O_3 contre six anions dans La_2F_6), chacun ayant une taille comparable à celle d'un atome d'oxygène. Leur présence dans le réseau vitreux dépend de sa structure initiale. Ainsi, on peut s'attendre à un comportement différent en fonction de la quantité en oxyde de tellure initiale, en particulier par rapport à sa paire électronique libre. Le même raisonnement peut être appliqué pour le fluor résiduel lié à la substitution de ZnO par ZnF_2 .

CHAPITRE 4 – Purification de verres de tellurite $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) pour de nouvelles fibres moyen-infrarouge

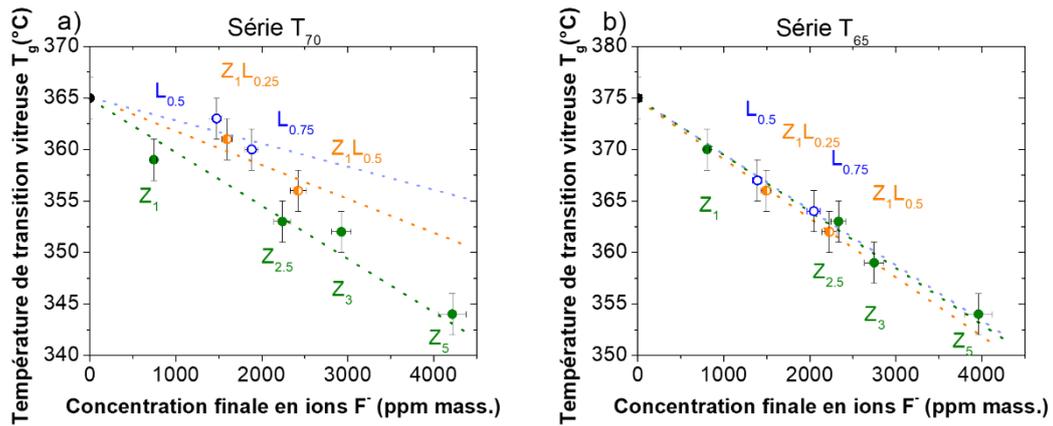


Figure IV.11 – Évolution de la T_g en fonction de la concentration en ions F^- restante pour des compositions purifiées de (a) verres de cœur et de (b) verres de gaine.

La masse volumique des échantillons a été mesurée, ainsi que l'indice de réfraction à $1,064 \mu\text{m}$. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV.5 et tracés en Figure IV.12. Comme pour la T_g , la concentration résiduelle en fluor a un effet sur ces propriétés. Ces observations sont connues et reportées dans la littérature mais en fonction de la concentration introduite en fluor [21,39]. La diminution de l'indice de réfraction est typique de l'introduction de fluor dans des matrices vitreuses de type « oxyde » à cause de la faible polarisabilité des ions F^- , comparée à celle des ions oxygène.

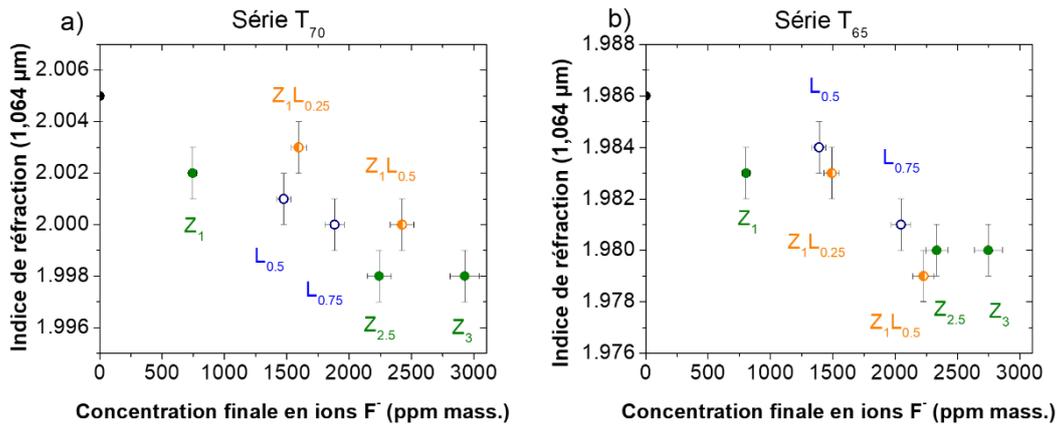


Figure IV.12 – Indice de réfraction mesuré à $1,064 \mu\text{m}$ pour les verres de (a) cœur et (b) gaine en fonction de la concentration finale en ions F^- .

CHAPITRE 4 – Purification de verres de tellurite TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL) pour de nouvelles fibres moyen-infrarouge

Tableau IV.5 - Concentration finale en ions F, masse volumique ρ et indice de réfraction mesuré à 1,064 μm pour les compositions de coeur et de gaine.

	Échantillons	Concentration finale en ions F (ppm mass.)	ρ (g.cm ⁻³)	n (1,064 μm)
Formulations de verres de COEUR				
	T ₇₀ -ext	0	5,57	2,005
	T ₇₀	0	5,56	2,005
Taux de ZnF₂ variable	T ₇₀ Z ₁	744 (\pm 35)	5,54	2,002
	T ₇₀ Z _{2.5}	2240 (\pm 97)	5,54	1,998
	T ₇₀ Z ₃ *	2926 (\pm 116)	5,55	1,998
	T ₇₀ Z ₅ **	4216 (\pm 164)	5,55	-
Taux de La₂F₆ variable	T ₇₀ L _{0.5}	1475 (\pm 55)	5,55	2,001
	T ₇₀ L _{0.75}	1882 (\pm 77)	5,54	2,000
Taux de ZnF₂ fixe [x=1] et taux de La₂F₆ variable	T ₇₀ Z ₁ L _{0.25}	1595 (\pm 60)	5,56	2,003
	T ₇₀ Z ₁ L _{0.5}	2423 (\pm 95)	5,54	2,000
Formulations de verres de GAINE				
	T ₆₅ -ext	0	5,53	1,986
	T ₆₅	0	5,53	1,986
Taux de ZnF₂ variable	T ₆₅ Z ₁	805 (\pm 29)	5,53	1,983
	T ₆₅ Z _{2.5}	2333 (\pm 87)	5,52	1,980
	T ₆₅ Z ₃ *	2747 (\pm 112)	5,50	1,980
	T ₆₅ Z ₅ **	3960 (\pm 160)	5,52	-
Taux de La₂F₆ variable	T ₆₅ L _{0.5}	1389 (\pm 55)	5,54	1,984
	T ₆₅ L _{0.75}	2046 (\pm 79)	5,52	1,981
Taux de ZnF₂ fixe [x=1] et taux de La₂F₆ variable	T ₆₅ Z ₁ L _{0.25}	1492 (\pm 61)	5,53	1,983
	T ₆₅ Z ₁ L _{0.5}	2227 (\pm 86)	5,53	1,979

* cristallisation lors du fibrage

** cristallisation lors de la synthèse de la préforme

3.2.4. Mesure des absorptions sur échantillons massifs et fibrés

Les spectres d'absorptions mesurés depuis la région UV-Visible jusqu'à l'IR sont reportés en Figure IV.13a et b uniquement pour les compositions de cœur. Les échantillons présentant une cristallisation (T₇₀Z₃ et T₇₀Z₅) ne sont pas tracés ici. Tous les verres purifiés présentent une fenêtre de transmission quasi-identique : le band-gap est situé à 0,37 μm pour tous les verres, et la coupure multiphonon a lieu entre 6,08 et 6,11 μm (les limites sont déterminées à partir d'une valeur du coefficient d'absorption de 5 cm⁻¹). Néanmoins, on distingue clairement, sur la Figure IV.13a, que l'échantillon fabriqué sous atmosphère ambiante (T₇₀-ext) présente les deux pics d'absorptions liés à la présence des groupements hydroxyles dans la matrice vitreuse : les OH libres ou faiblement liés à 3,3 μm et les OH plus fortement liés centrés autour de 4,4 μm . L'amplitude de ces deux pics d'absorption est fortement réduite quand la synthèse est réalisée sous atmosphère sèche, même sans l'emploi d'agent fluoré (courbe d'absorption de l'échantillon T₇₀), confirmant ainsi que la majeure partie de cette pollution provient des précurseurs et de l'atmosphère dans laquelle le verre est synthétisé. La Figure IV.13b montre que l'utilisation d'agents fluorés permet de réduire davantage

cette absorption (de $0,09 \text{ cm}^{-1}$ pour T_{70} à $0,03 \text{ cm}^{-1}$ au minimum pour $T_{70}Z_{1L_{0,5}}$) déjà limitée par le travail en boîte à gants. Ces valeurs sont comparables aux meilleurs résultats disponibles dans la littérature, pour le même type de méthode de purification [5,6,10,21]. Il convient néanmoins de garder à l'esprit qu'une quantité importante initiale en agent fluoré permet de diminuer jusqu'à $0,001 \text{ cm}^{-1}$ le pic d'absorption centré autour de $3,3 \mu\text{m}$ [5], mais dans ce cas, il ne s'agit plus d'un verre d'oxydes mais d'un fluorotellurite présentant divers inconvénients : faible T_g , stabilité thermique réduite, aptitude limitée au fibrage, hygroscopie, plus faible non linéarité, etc.

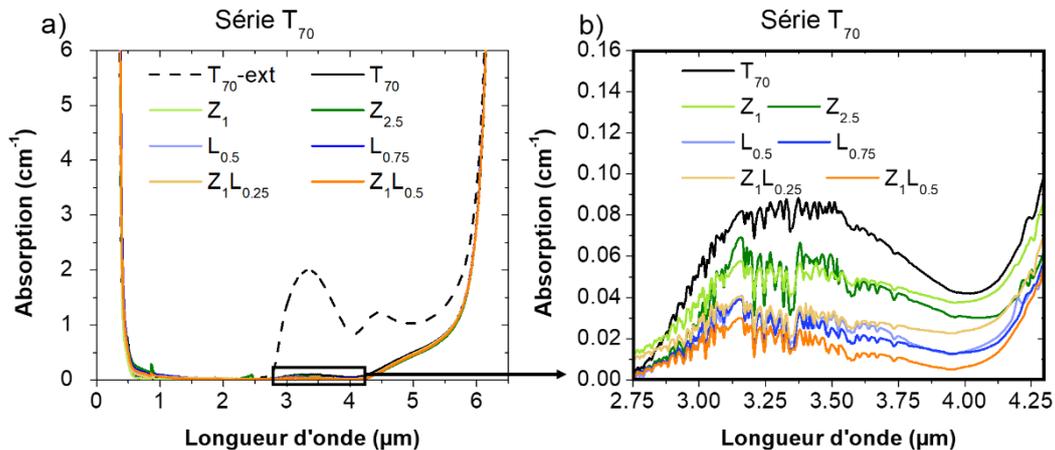


Figure IV.13 – Spectres d'absorption de l'ensemble des verres de cœur non purifiés et purifiés lors de l'étude : (a) entre 0 et $6 \mu\text{m}$ et (b) sur la bande d'absorption OH entre $2,75$ et $4,30 \mu\text{m}$.

La mesure du coefficient d'absorption sur des échantillons massifs nous donne en réalité assez peu d'informations pour nous permettre de comparer les agents déshydratants et ensuite sélectionner le meilleur d'entre eux ainsi que sa concentration pour une déshydratation optimale. En effet, à $3,3 \mu\text{m}$, l'amplitude du pic d'absorption est approximativement identique (autour de $0,025 \text{ cm}^{-1}$) pour les verres de formulations $T_{70}L_{0,5}$, $T_{70}L_{0,75}$, $T_{70}Z_{1L_{0,25}}$ et $T_{70}Z_{1L_{0,5}}$. Pour pouvoir sélectionner une formulation, il est préférable de prendre en considération les pertes optiques sur fibres.

Les spectres d'atténuation obtenus par la méthode du Cut-Back, présentée en partie 2.1.3, sur des fibres optiques monoindices, pour toutes les compositions de cœur et de gaine (amorphes) sont présentés en Figure IV.14 a et b. Les courbes reportées en Figure IV.14c et d sont tracées dans la gamme de longueurs d'onde $1,2\text{-}2,8 \mu\text{m}$ et illustrent les très faibles valeurs de fond continu de ces fibres. En effet, pour les compositions de cœur et de gaine, des valeurs de fond continu inférieures à $0,5 \text{ dB/m}$ sont mesurées. En raison des conditions de synthèse sous atmosphère ambiante, sans précaution particulière, la transmission aux hautes longueurs d'onde est fortement limitée ($< 2,4 \mu\text{m}$) pour les verres $T_{70}\text{-ext}$ et $T_{65}\text{-ext}$. Dans les paragraphes précédents, il est dit que la contamination due aux groupements OH présents dans la matrice est réduite lorsque les synthèses sont réalisées sous une atmosphère contrôlée. Ici, l'efficacité de ce mode de fabrication est mise en avant par l'élargissement de la fenêtre de la fenêtre de transmission. En effet, les fibres T_{70} et T_{65} issues de verres non purifiés mais fabriqués en boîte à gants transmettent un signal au-delà de $2,8 \mu\text{m}$. Lorsque les fibres sont préparées à partir de verres purifiés, la transmission du signal est possible jusqu'à des longueurs d'onde dépassant les $4 \mu\text{m}$. De plus, la diminution de l'absorption à $3,3 \mu\text{m}$ est quant à elle mise en évidence pour ces fibres, que ce soit pour les compositions de cœur ou de gaine.

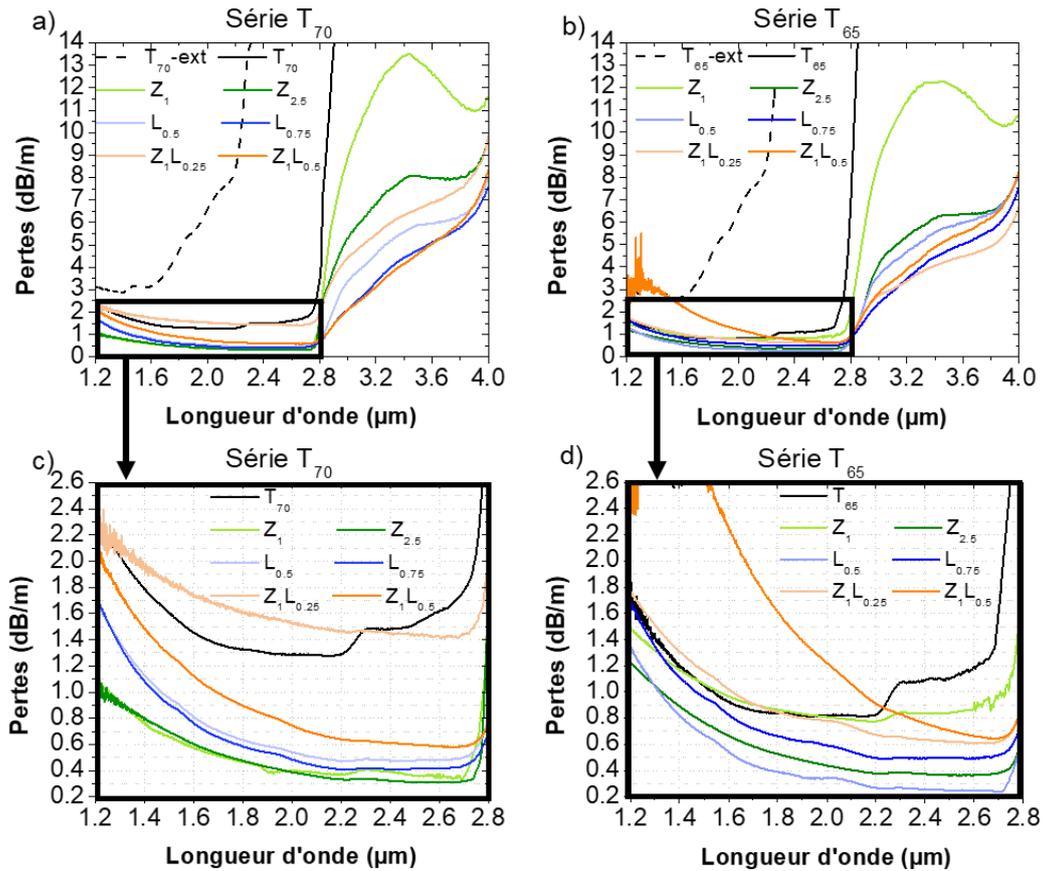


Figure IV.14 – Comparaison des pertes optiques sur fibres obtenues pour (a) les verres de cœur et (b) de gaine purifiés sur la fenêtre 1,2-4,0, puis (c,d) en zoomant sur la gamme 1,2-2,8 μm.

3.3. Sélection des formulations pour la fabrication de fibres à saut d'indice

Pour pouvoir les comparer, les valeurs d'amplitude du pic OH, la concentration calculée en OH et la concentration finale en ions fluorures sont reportées en Tableau IV.6 et tracées en Figure IV.15. Le calcul de la concentration en groupements OH est réalisé à partir de l'amplitude du pic à 3,3 μm soustrait du fond continu associé mesuré à 2,6 μm selon l'équation (IV. 5).

CHAPITRE 4 – Purification de verres de tellurite TeO₂-ZnO-La₂O₃ (TZL) pour de nouvelles fibres moyen-infrarouge

Tableau IV.6 - Tableau récapitulatif : concentration finale en [F⁻], amplitude du pic OH et concentration en [OH] sur fibre.

Échantillons	Concentration finale en ions F ⁻	Amplitude du pic OH (± 0,8 dB/m)	Concentration en [OH] (± 0,05 ppm mass.)
Formulations de verres de COEUR			
T ₇₀	0	-	-
Taux de ZnF₂ variable	T ₇₀ Z ₁	744 (± 35)	13,0
	T ₇₀ Z _{2.5}	2240 (± 97)	7,7
Taux de La₂F₆ variable	T ₇₀ L _{0.5}	1475 (± 55)	5,1
	T ₇₀ L _{0.75}	1882 (± 77)	4,0
Taux de ZnF₂ fixe [x=1] et taux de La₂F₆ variable	T ₇₀ Z ₁ L _{0.25}	1595 (± 60)	4,9
	T ₇₀ Z ₁ L _{0.5}	2423 (± 95)	3,6
Formulations de verres de GAINÉ			
T ₆₅	0	-	-
Taux de ZnF₂ variable	T ₆₅ Z ₁	805 (± 29)	11,4
	T ₆₅ Z _{2.5}	2333 (± 87)	5,8
Taux de La₂F₆ variable	T ₆₅ L _{0.5}	1389 (± 55)	5,3
	T ₆₅ L _{0.75}	2046 (± 79)	4,0
Taux de ZnF₂ fixe [x=1] et taux de La₂F₆ variable	T ₆₅ Z ₁ L _{0.25}	1492 (± 61)	3,4
	T ₆₅ Z ₁ L _{0.5}	2227 (± 86)	4,2

Il est important de noter que l'efficacité de la déshydratation dépend de l'agent fluoré employé (ZnF₂, La₂F₆ ou ZnF₂/La₂F₆). Pour des concentrations finales en fluor équivalentes, la concentration en groupements OH est plus faible lorsque le fluorure de lanthane est utilisé, que ce soit combiné avec du fluorure de zinc ou non. Il est également observé qu'elle n'est pas directement liée à la quantité initiale de fluor introduite dans le mélange de précurseurs. En effet, il pouvait être supposé qu'une plus forte teneur en fluor introduite dans le verre induirait davantage de réactions chimiques avec les groupements hydroxyles pendant la synthèse, réduisant donc leur concentration dans la composition finale du verre et donc dans la fibre, diminuant l'amplitude du pic d'absorption des OH situé entre 3 et 4 μm. Cependant, les valeurs de ce pic reportées dans le Tableau IV.6 invalident cette hypothèse : les échantillons T₇₀Z_{2.5} et T₇₀Z₁L_{0.5} contenant une teneur initiale en fluor identique lors de la synthèse du verre (6380 ppm massique) présentent un pic d'absorption dont l'amplitude respective est de 7,7 et 3,6 dB/m. À notre connaissance, en dehors des travaux antérieurs menés à l'ICB [40–42], il n'existe aucune autre étude portant sur l'atténuation de fibres optiques à base de verre tellurite mesurée au-delà de 2,8 μm.

Pour identifier l'agent fluoré le plus efficace, la déshydratation la plus optimale est définie comme étant celle donnant le pic de plus faible amplitude à 3,3 μm et la plus faible teneur résiduelle en fluor dans le verre. L'amplitude du pic OH et la concentration associée sont tracées en fonction de la teneur résiduelle en fluor dans le verre sur la Figure IV.15a et b pour les compositions de cœur et de gaine respectivement.

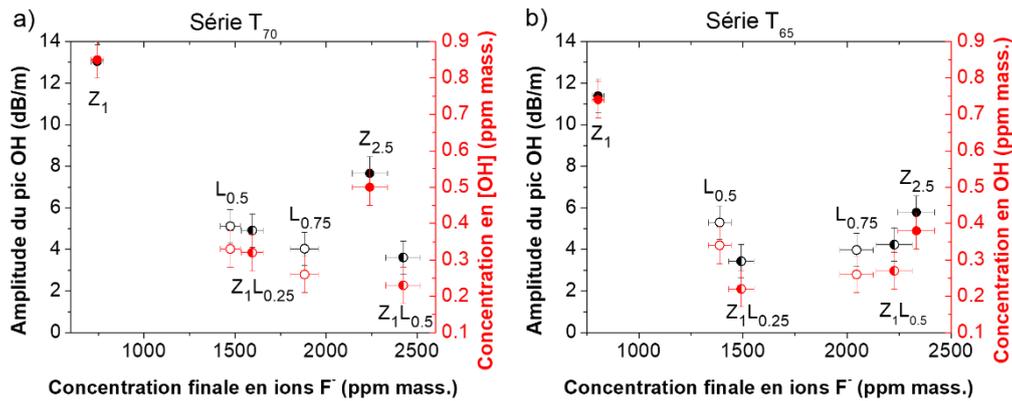


Figure IV.15 – Comparaison des pertes à 3,3 μm , de la concentration résiduelle en ions F^- et de la concentration en groupements $[\text{OH}]$ dans les fibres fabriquées en (a) verres de cœur ou (b) verres de gaine.

Selon les critères précédemment établis, la déshydratation optimale est réalisée pour les échantillons contenant $1\text{ZnF}_2\text{-}0,25\text{La}_2\text{F}_6$, $0,75\text{La}_2\text{F}_6$ et $0,5\text{La}_2\text{F}_6$ (en %mol.), que ce soit pour les compositions de cœur ou de gaine. Le choix des verres de cœur et de gaine purifiés afin de fabriquer une fibre à saut d'indice se fait donc pour le cœur et la gaine entre ces six compositions : $\text{T}_{70}\text{Z}_{1}\text{L}_{0,25}$, $\text{T}_{70}\text{L}_{0,75}$, $\text{T}_{70}\text{L}_{0,5}$ et $\text{T}_{65}\text{Z}_{1}\text{L}_{0,25}$, $\text{T}_{65}\text{L}_{0,75}$, $\text{T}_{65}\text{L}_{0,5}$. En se basant sur les caractérisations réalisées sur les échantillons massifs ou fibrés (températures caractéristiques T_g et T_x , l'indice de réfraction, la concentration finale en fluor dans le verre, les pertes optiques sur fibres et la concentration en groupements OH), ce sont donc les verres contenant 0,75% de La_2F_6 (i.e. $\text{T}_{70}\text{L}_{0,75}$ et $\text{T}_{65}\text{L}_{0,75}$) qui sont sélectionnés pour la fabrication de fibres à saut d'indice. Pour le choix de la composition de gaine, la composition $\text{T}_{65}\text{Z}_{1}\text{L}_{0,25}$ pouvait sembler la plus indiquée car elle présente la plus faible teneur en fluor et les pertes optiques plus faibles. Cependant, la valeur d'atténuation relevée pour cette composition et la composition $\text{T}_{65}\text{L}_{0,75}$ (respectivement 3,4 dB/m et 4,0 dB/m) sont très proches, en prenant en compte la marge d'erreur de la mesure à cette longueur d'onde pour nos fibres. Le choix a été fait de privilégier la composition $\text{T}_{65}\text{L}_{0,75}$ pour optimiser la fabrication des fibres à saut d'indice en minimisant la différence de T_g (pour améliorer le co-fibrage des deux verres) et en maximisant la différence d'indice pour un meilleur confinement de la lumière. Il s'agit également de limiter le nombre de précurseurs à introduire dans le mélange et les erreurs associées (sur la pesée notamment), ainsi que d'éventuelles pollutions extrinsèques (tels que celle provoquée par la présence de métaux de transition).

Ainsi, les verres sélectionnés pour la fabrication d'une fibre à saut d'indice présentent tous les deux une atténuation de 4,0 dB/m à 3,3 μm ainsi qu'une faible concentration en OH (< 0,30 ppm mass.). Leur différence de T_g est de 4°C et leur différence d'indice est quant à elle de 0,019 à 1,064 μm .

4. FIBRES OPTIQUES A SAUT D'INDICE

4.1. Synthèse de préformes purifiées à saut d'indice

Les fibres à saut d'indice peuvent être fabriquées selon plusieurs méthodes présentant chacune leurs avantages et leurs inconvénients. La fabrication par MCVD (*Modified Chemical Vapor Deposition* : dépôt en phase vapeur modifiée), largement utilisée pour la fabrication de préforme à saut d'indice en silice [43], ne peut être utilisée pour les verres de tellurite, phosphate ou encore les fluorures dont la synthèse est réalisée par la méthode de fusion-trempe.

D'autres méthodes de fabrication de fibres à saut d'indice, applicables aux verres de tellurite, ont été mises au point, parmi lesquelles :

- La technique de « Rotational Casting » (RC) : les verres de cœur et de gaine sont synthétisés en simultanée dans deux creusets différents. Le verre de gaine est coulé en premier dans un

moule qui est ensuite positionné sur un tour dont la vitesse de rotation s'élève à plusieurs milliers de tours par minute. La force centrifuge va permettre la création d'un tube en plaquant le verre de gaine sur les parois du moule. Le verre de cœur est ensuite coulé dans le creux du tube [44,45]. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet une circularité du cœur optimisée. Cependant, des inclusions d'air dans le verre de gaine peuvent être observées.

- La technique de « Clad-over-Core » (CoC) : un barreau préalablement fabriqué en verre de cœur est placé au centre d'un moule dont le diamètre est plus important. Le verre de gaine synthétisé est coulé autour du barreau afin de former une préforme à saut d'indice [46]. Cette technique provoque la formation de nombreux défauts. En effet, lors de la coulée du verre de gaine, le verre de cœur va être brutalement réchauffé, entraînant notamment la formation de cristallites provoquant une diffusion importante au sein de la fibre par la suite.
- La technique de « Core-Suction » (CS) : un tube de gaine (fabriqué par exemple par RC) est, d'un côté, trempé dans un bain liquide de verre de cœur, et de l'autre connecté à une pompe à vide. Le verre de cœur est donc aspiré dans le tube de gaine pour former une préforme à saut d'indice. Cette technique fut initialement développée pour des fibres combinant le verre Schott (SF6) et la silice [45,47]. Mais une préforme avec un verre de cœur contenant principalement des oxydes de plomb, germanium et tellure dans une gaine en silice a toutefois été fabriquée puis étirée [47]. Cette méthode permet la fabrication de préformes uniformes, sans défaut d'interface, ni de bulle. Elle permet également d'obtenir des préformes dont le diamètre de cœur peut être faible (afin d'obtenir un fibre monomode). Cependant, les propriétés des verres de cœur et de gaine employés doivent être parfaitement connues. En effet, cette méthode de fabrication impose de nombreuses contraintes : le verre de gaine doit être thermiquement stable, résister aux chocs thermiques et disposer d'une T_g très largement supérieure à celle du verre de cœur, rendant cette technique difficile à mettre en œuvre [48].
- La technique de « Powder-in-Tube » (PiT) : un verre de cœur préalablement synthétisé est broyé pour obtenir une poudre [49]. Une préforme en verre de gaine est percée au diamètre de cœur requis, puis la poudre de verre de cœur est introduite dans la zone percée et l'ensemble est ensuite co-fibré. Pour cette méthode, il est nécessaire que le verre de cœur présente des caractéristiques thermiques bien plus faibles que celles du verre de gaine. En effet, il est nécessaire que le verre de cœur présente une viscosité bien plus faible que celle du verre de gaine à la température de fibrage. Par cette méthode, des inclusions (ou bulles) d'air peuvent se former dans le cœur de la fibre.
- La technique de « Stack-and-Draw » (SaD) : des éléments (plaques, barreaux, etc.) sont assemblés pour être co-fibrés [50,51]. L'assemblage peut être consolidé par un traitement thermique avec ou sans l'application d'une contrainte mécanique réalisé quelques degrés (ou quelques dizaines de degrés) au-dessus de la T_g des différents verres afin de garantir la préservation de l'unité de la préforme lors du fibrage. Une autre façon de procéder afin d'éviter une désolidarisation des différents éléments à les insérer dans un manchon qui, lors de l'étirage de la fibre, gardera les éléments au contact les uns des autres. Cette méthode de fabrication permet de fabriquer des profils atypiques, autres que circulaires. Cependant, il n'est pas toujours évident d'obtenir des interfaces de qualité, notamment entre le cœur et la gaine.
- L'impression 3D : une préforme à saut d'indice peut également être obtenue par fabrication additive. C'est le cas de l'impression 3D [52,53]. Des couches successives de verres vont être déposées selon un schéma prédéfini. Cette technique permet d'obtenir des profils ajustables avec une précision bien plus importante que pour les méthodes décrites ci-dessus. Toutefois, en fonction du matériau, de l'appareillage et des paramètres, des défauts (bulles, etc.) peuvent être observés.

La méthode du double creuset permet d'obtenir directement une fibre à saut indice sans passer par l'étape d'obtention d'une préforme. Cette technique est également recensée dans la littérature mais requiert un équipement spécifique : il s'agit de positionner deux creusets

concentriques contenant pour le réservoir « intérieur » le verre de cœur et pour le réservoir « extérieur » le verre de gaine. La température est augmentée et les verres, à l'aide de l'application d'une pression contrôlée de gaz, vont couler par le dessous de ces réservoirs dans une sorte d'entonnoir au bout duquel sortira donc la fibre à saut d'indice [54]. La difficulté principale consiste à minimiser la durée pendant laquelle les verres seront à la température de fibrage, afin d'éviter leur cristallisation. La stabilité thermique des verres doit donc être particulièrement élevée.

Pour notre étude, le choix a été fait de travailler avec les techniques de « Built-in-Casting » et de « Rod-in-Tube » présentées ci-dessous.

4.1.1. Méthode du « Built-in Casting » (BiC)

La technique de « Built-in Casting » est l'une des plus simples et des plus couramment utilisées [55,56] pour la fabrication de fibres à saut d'indice car elle ne nécessite pas d'équipements spécifiques : des creusets et un moule, habituellement utilisés pour les fabrications de préformes monoindices, suffisent. Le déroulement de la fabrication d'une préforme à saut d'indice par BiC est schématisé en Figure IV.16a. Les verres de cœur et de gaine sont simultanément synthésés dans deux creusets différents. Le verre de gaine est le premier à être versé dans le moule préchauffé. Après un temps d'attente, lors duquel le verre va se figer contre les parois, mais être encore très peu visqueux au centre, le moule va être retourné afin de vider la partie centrale du barreau et obtenir un tube. Le creux est ensuite complété à l'aide du verre de cœur (voir photo de la préforme en Figure IV.16b) et la préforme subit ensuite un recuit.

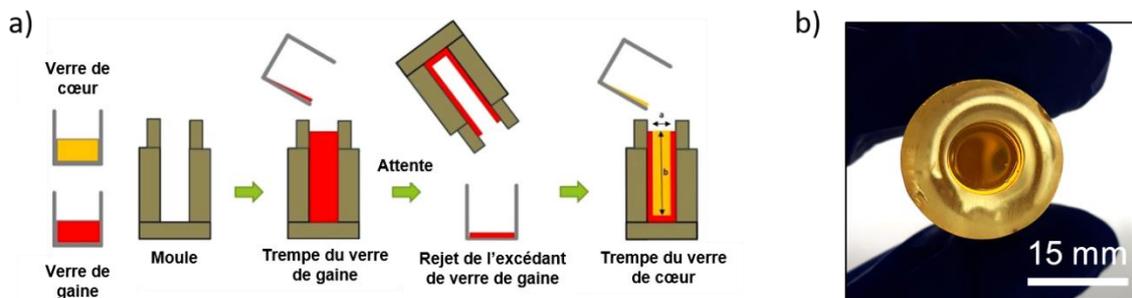


Figure IV.16 – (a) Schéma du procédé « Built-in Casting » [35] et (b) préforme à saut d'indice obtenue.

En fonction du temps attendu avant de retourner le moule, la partie centrale évidée (contenant ensuite le verre de cœur) sera plus ou moins large. Le Tableau IV.7 reporte les ratios de diamètre du cœur par rapport au diamètre de la gaine en fonction du temps attendu. Il est observé, comme attendu, que plus le temps d'attente est long, plus le diamètre du cœur est faible devant celui de la gaine. Pour la suite des expérimentations, il a été décidé de travailler avec des temps d'attente de 35 secondes, permettant d'obtenir un ratio de diamètres cœur/gaine d'environ 53%.

Tableau IV.7 - Ratio cœur/gaine moyen obtenu en fonction du temps d'attente après la coulée du verre de gaine lors de la fabrication d'une préforme par Build-in-Casting.

Temps d'attente (sec.)	Ratio Cœur/Gaine
14	70%
25	62%
27	60%
30	57%
35	53%
43	48%

Un des avantages de cette méthode, outre sa mise en œuvre facilitée, est que les interfaces entre le cœur et la gaine sont de bonne qualité. Toutefois, cette méthode ne peut être appliquée pour des cœurs de trop petit diamètre : si le temps d'attente est trop long, le verre sera trop visqueux pour pouvoir se déverser. Il sera ensuite impossible de verser le verre de cœur, trop visqueux pour être coulé dans un creux de trop petit diamètre. Un autre défaut est que le cœur n'est pas parfaitement circulaire : en effet, le côté par lequel le moule est retourné sera légèrement plus épais que l'autre. De plus, la valeur du ratio cœur/gaine n'est pas tout à fait constant sur toute la longueur de la préforme.

Une version « modifiée » de cette technique, non utilisée dans notre étude, a été mise en place et recensée dans la littérature [20,57] : au lieu de retourner le moule pour éviter le barreau, le verre est évacué par la partie inférieure du moule (fabriqué à cet effet) via un système de trappe ou de vérin, par exemple. Selon cette méthode, le verre de cœur peut, au lieu d'être coulé suite à l'évacuation du trop-plein de verre de gaine, être versé immédiatement après le verre de gaine. Lors de l'évacuation de la partie centrale du verre de gaine, le verre de cœur prendra immédiatement la place de ce dernier, limitant encore davantage la présence de défauts à l'interface (telles que des bulles). De plus, cette méthode permet d'avoir une géométrie du cœur qui soit plus circulaire et plus constante sur la longueur de la préforme.

Dans la suite de notre étude, la version « classique » du BiC sera employée.

4.1.2. Méthode du « Rod-in-Tube » (RiT)

Pour la technique de « Rod-in-Tube », une préforme monoindice, composée de verre de cœur, est étirée pour préparer des capillaires dont le diamètre est généralement compris entre 0,8 et 1,1 mm. Parallèlement, un barreau monoindice, synthétisé à partir d'un verre de gaine, est percé au diamètre souhaité, correspondant aux capillaires précédemment étirés. Un capillaire est ensuite inséré dans cette zone percée (comme illustré sur la Figure IV.17), puis l'ensemble est ensuite étiré.

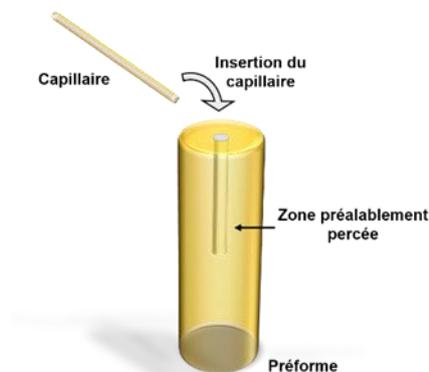


Figure IV.17 - Procédé de fabrication de préforme par Rod-in-Tube.

Cette méthode est totalement indiquée pour la fabrication de fibres à saut d'indice dont le cœur sera de petite dimension. Toutefois, des défauts à l'interface capillaire-préforme due à une non régularité du capillaire mais surtout due au perçage (rugosité de la paroi interne, résidus de verre non évacués, etc.) resteront visibles à l'échelle de la fibre et pourront même servir d'amorce à une cristallisation lors du fibrage [29]. C'est pourquoi, cette méthode ne pourra pas être utilisée seule pour la fabrication de fibres à saut d'indice à petit cœur.

4.1.3. Méthodes retenues pour la fabrication de fibres à saut d'indice à petit cœur et avantages de la combinaison BiC - RiT

La fabrication de fibres à petit cœur, sera réalisée en combinant le Built-in Casting et le Rod-in-Tube comme illustré sur la Figure IV.18. Cette combinaison de méthodes permet de tirer les avantages de chacune, tout en s'affranchissant de leurs inconvénients.

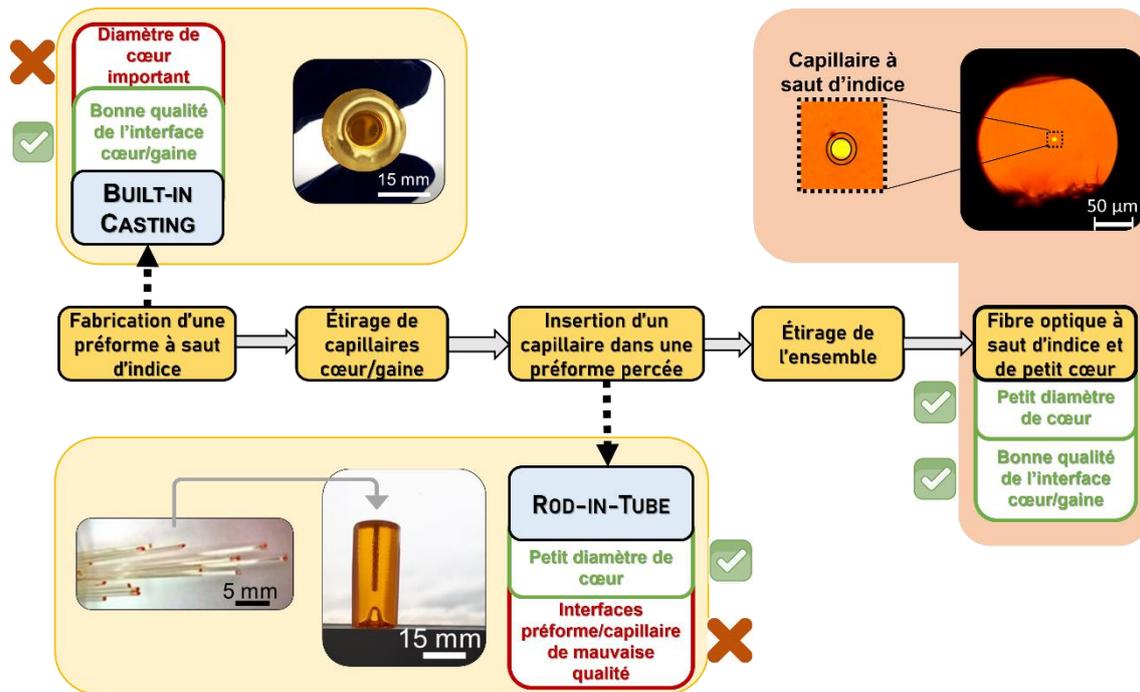


Figure IV.18 – Description et illustration des étapes de fabrication d'une fibre petit cœur à saut d'indice.

Une préforme large cœur à saut d'indice est réalisée par BiC à partir d'un verre de cœur et d'un verre de gaine (photo en haut à gauche de la Figure IV.18). Les capillaires sont étirés à partir de cette préforme (première photo en bas de la Figure IV.18), puis un capillaire est inséré dans une préforme de verre de gaine percée (deuxième photo en bas de la Figure IV.18). L'ensemble est ensuite co-étiré de façon à réduire davantage la taille du cœur de la fibre (photo en haut à droite de la Figure IV.18).

Ainsi, à l'issue de cette fabrication, une fibre à saut d'indice présentant un petit cœur pour, par exemple, la génération de supercontinua est obtenue. Cette fibre présente donc une interface cœur/gaine de bonne qualité due à l'utilisation du BiC. Les éventuels défauts plus importants dus au RiT étant localisés au niveau de l'interface gaine/gaine (i.e. capillaire/préforme). Un cliché du cœur d'une telle fibre, réalisé à l'aide d'un microscope optique en mode transmission, est présenté sur la Figure IV.19a. Il est possible d'y distinguer le cœur, entouré d'une gaine intérieure (issue du capillaire obtenu suite au BiC) et d'une gaine extérieure (préforme dans laquelle le capillaire a été inséré selon la méthode de RiT). Les défauts dus à l'étape de perçage présents à l'interface gaine/gaine sont visibles en Figure IV.19b et c.

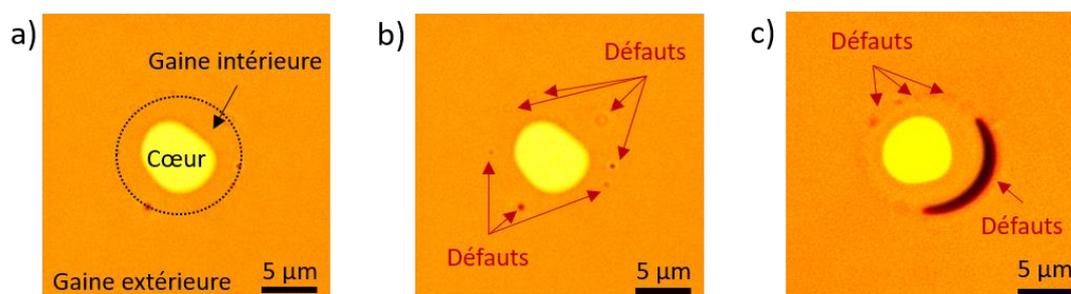


Figure IV.19 - (a) Image de la clive d'un fibre « petit cœur » à saut d'indice obtenue en microscopie optique en transmission et (b,c) mise en évidence de défauts à l'interface gaine/gaine.

L'essentiel du guidage du signal lumineux est donc réalisé dans la partie correspondant au capillaire issu du BiC : l'énergie est principalement confinée dans le cœur de la fibre avec la partie

évanescence qui s'étend jusque dans la gaine intérieure, ne rencontrant ainsi pas les éventuels défauts présents à l'interface gaine intérieure/gaine extérieure. Cela dépend toutefois de la géométrie de la fibre (diamètre du cœur et épaisseur de la gaine interne), ainsi que des paramètres optiques employés (différence d'indice entre le verre de cœur et le verre de gaine et longueur d'onde du faisceau).

La combinaison des méthodes BiC et RiT permet également la fabrication de préformes dont le profil d'indice est du type W : la préforme servant de gaine extérieure est alors fabriquée à partir d'une composition dont l'indice est inférieur à celui du cœur, mais supérieur à celui de la gaine intérieure.

4.2. Résultats expérimentaux

Dans cette partie, les verres de gaine intérieur et extérieur seront de même composition. Trois préformes à saut d'indice ont été fabriquées par BiC à partir des compositions purifiées ou non, puis étirées sous la forme de fibres (Figure IV.20a) et de capillaires dont le cœur présente un diamètre important (avec un ratio cœur/gaine d'environ 53%, le diamètre de cœur est d'environ 550 à 600 μm pour des capillaires de 1,1 mm de diamètre extérieur). Les différentes combinaisons utilisées pour la fabrication de préforme à double indice sont décrites dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 - Combinaisons des verres utilisées pour la fabrication de préformes à saut d'indice par BiC.

Combinaison N°1 (cœur et gaines purifiées)	
Cœur	$T_{70}L_{0,75}$
Gaine	$T_{65}L_{0,75}$
Combinaison N°2 (cœur purifié)	
Cœur	$T_{70}L_{0,75}$
Gaine	T_{65}
Combinaison N°3	
Cœur	T_{70}
Gaine	T_{65}

Des mesures de pertes optiques, disponibles sur la Figure IV.20b, pour chacune de ces fibres ont été réalisées afin de vérifier que les compositions de cœur et de gaine sont bel et bien compatibles pour optimiser le guidage sur la plus large gamme de longueurs d'onde possibles et avec le moins de pertes optiques. Il s'agit ici de confirmer l'aptitude de ces fibres à être utilisées dans le domaine du moyen-IR.

Les pertes optiques mesurées au niveau de l'absorption à 3,3 μm pour les deux fibres dont le cœur est purifié s'élèvent, pour $T_{70}L_{0,75}/T_{65}$ et $T_{70}L_{0,75}/T_{65}L_{0,75}$, respectivement à 3,0 dB/m et 4,5 dB/m. Nous pouvons observer sur le médaillon de la Figure IV.20b que la fibre dont la gaine est purifiée en plus du cœur ($T_{70}L_{0,75}/T_{65}L_{0,75}$) présente une diffusion additionnelle aux faibles longueurs d'onde déjà visible pour la fibre dont seul le cœur est purifié ($T_{70}L_{0,75}/T_{65}$) mais très peu observée pour la fibre dont aucun des verres n'est purifié (T_{70}/T_{65}). En effet, contrairement à la fibre $T_{70}L_{0,75}/T_{65}$ (sans fluor dans la gaine), la courbe des pertes optiques de la fibre $T_{70}L_{0,75}/T_{65}L_{0,75}$ présente un fond continu, entre 1,2 et 2,0 μm , plus élevé que pour la fibre fabriquée sans agent déshydratant (T_{70}/T_{65}). Une raison pouvant justifier cette amplification de la diffusion est que cette dernière est probablement due à l'interface cœur/gaine de la fibre. Les verres purifiés présentant du fluor résiduel, ces derniers sont donc potentiellement plus sensibles aux conditions de mise en forme (BiC, fibrage).

Nous porterons davantage un intérêt au moyen-IR. Ainsi, comme précédemment mentionné, pour des longueurs d'onde situées au-delà de 2,8 μm , ces deux fibres ($T_{70}L_{0,75}/T_{65}L_{0,75}$ et $T_{70}L_{0,75}/T_{65}$) présentent des pertes optiques similaires. Nous pouvons constater à partir de la mesure des pertes sur les fibres à saut d'indice que la purification du verre de gaine ne présente pas de réel avantage. C'est

donc la combinaison $T_{70}\text{L}_{0,75}/T_{65}$ qui est retenu pour la fabrication de fibres (quasi-)monomodes à partir du procédé RiT. Un capillaire de 1,1 mm de diamètre est introduit dans un barreau de 16 mm de diamètre de composition T_{65} percé au diamètre, puis l'ensemble est ensuite étiré pour obtenir une fibre optique dont le diamètre de cœur pourra varier entre 3 et 10 μm en fonction des besoins (Figure IV.20c). Le guidage du cœur est ensuite vérifié en utilisant une caméra thermique pour un signal émis à 1,55 μm (Figure IV.20d).

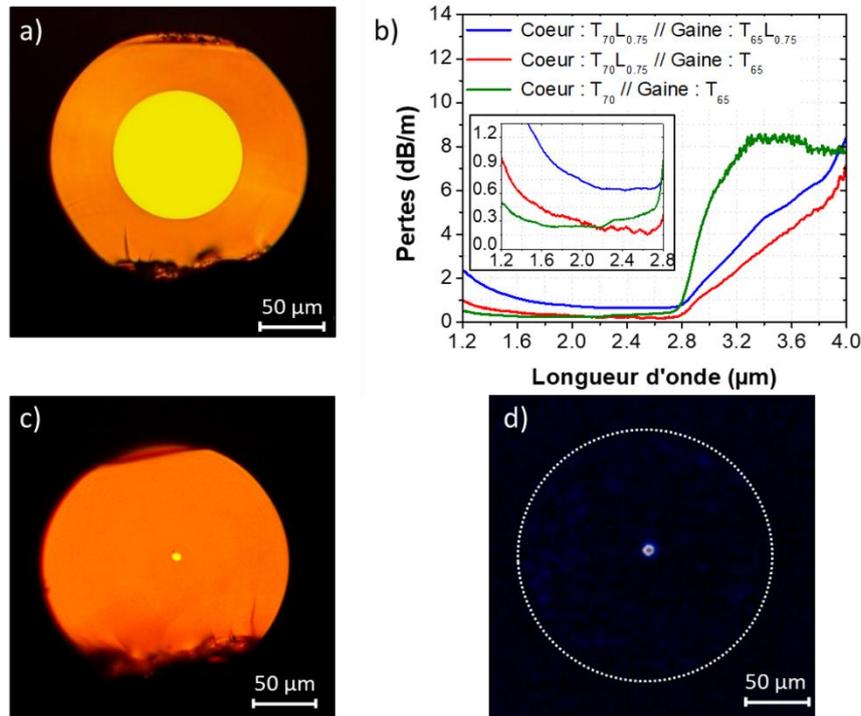


Figure IV.20 – (a) Fibre à saut d'indice multimode ($\Phi_{\text{cœur}} \approx 100\mu\text{m}$) issue d'une préforme obtenue par BiC, (b) courbes d'atténuation pour des fibres à saut d'indice multimodes obtenues à partir de compositions de verres de cœur et de gaine purifiées et/ou non purifiées, (c) fibre à petit cœur quasi monomode ($\Phi_{\text{cœur}} = 7\mu\text{m}$) obtenue par RiT et (d) observée à l'aide d'une caméra IR.

Il est important de noter que la fabrication de fibres monomodes ou faiblement multimodes, à partir de verres purifiés et non purifiés issus du diagramme TZL, présentant de très bonnes propriétés de transmission jusqu'à 4 μm (faibles valeurs de fond continu et atténuation inférieure à 5 dB/m pour les fibres dont le verre de cœur est purifié avec 0,75% de La_2F_6), a été démontrée. Ces résultats montrent une amélioration comparés aux travaux précédents réalisés sur les tellurites à l'ICB [40].

5. DISPERSION DANS LES FIBRES A FAIBLE DIFFERENCE D'INDICE

En vue de futures expérimentations, il est intéressant de connaître la fréquence normalisée et la dispersion de notre fibre (cœur : $T_{70}\text{L}_{0,75}$ /gaine : T_{65}) pour différents diamètres de cœur afin de pouvoir optimiser les conditions d'injection et de pompage, la finalité étant, par exemple, de générer un élargissement spectral. Comme mentionné précédemment, la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine est ici très faible ($< 0,02$ à $1,064\mu\text{m}$ à partir des mesures réalisées par mesure de l'angle de réfraction limite). Il est donc intéressant d'étudier le comportement de la dispersion pour une aussi faible différence d'indice.

5.1. Différence de profil avec une fibre TZNF/TNaGZ

Comme mentionné ci-dessus, la fibre à saut d'indice $T_{70}\text{L}_{0,75}/T_{65}$ fabriquée présente donc une différence d'indice inférieure à 0,02 à $1,064\mu\text{m}$. À l'ICB, des travaux antérieurs ont été réalisés à partir de fibres dont la composition de cœur était $80\text{TeO}_2\text{-}5\text{ZnO-}10\text{Na}_2\text{O-}5\text{ZnF}_2$ (TZNF) et celle de gaine

CHAPITRE 4 – Purification de verres de tellurite $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) pour de nouvelles fibres moyen-infrarouge

$60\text{TeO}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}15\text{GeO}_2\text{-}5\text{ZnO}$ (TNaGZ), et dont la différence d'indice est supérieure à 0,1 à $1,064\ \mu\text{m}$ [58]. Les courbes de transmission des deux verres de cœur ($T_{70\text{L}0,75}$ et TZNF) sont reportées à titre indicatif en Figure IV.21a. De façon à déterminer l'évolution de la dispersion chromatique du verre de cœur $T_{70\text{L}0,75}$, ainsi que la dispersion du mode fondamental de la fibre sur une large gamme de longueur d'onde, l'indice de réfraction de chacune de ces deux compositions est mesuré sur la fenêtre $0,5 - 4,0\ \mu\text{m}$ par ellipsométrie. La Figure IV.21b et la Figure IV.21c illustrent respectivement les valeurs d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les compositions $T_{70\text{L}0,75}/T_{65}$ et TZNF/TNaGZ ainsi que les fits de Sellmeier associés. Les coefficients de Sellmeier obtenus sont reportés dans le Tableau IV.9.

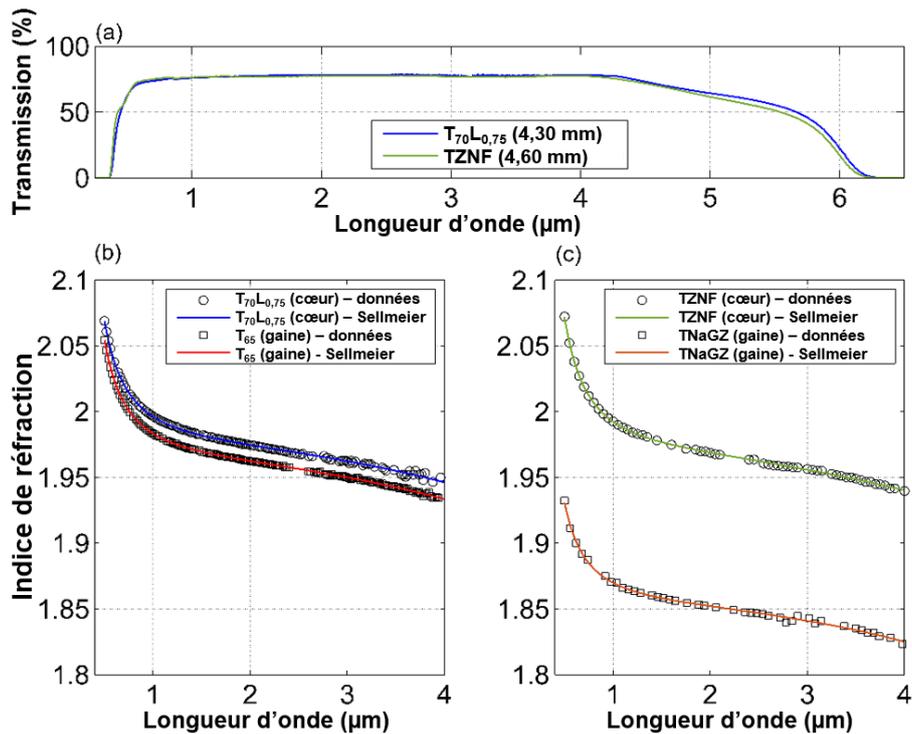


Figure IV.21 – (a) Spectres de transmission des compositions utilisées pour réaliser le cœur des fibres et variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (valeurs mesurées et interpolations obtenues à partir de l'équation de Sellmeier) pour les couples de compositions (b) $T_{70\text{L}0,75}/T_{65}$ et (c) TZNF/TNaGZ.

Tableau IV.9 - Coefficients de Sellmeier obtenus selon la méthode des moindres carrés.

Rôle	Composition	A	B	C (μm)	D	E (μm)
$T_{70\text{L}0,75}/T_{65}$						
Cœur	$T_{70\text{L}0,75}$	0,67321	3,23196	0,16139	0,63972	9,97791
Gaine	T_{65}	1,60069	2,25886	0,18598	0,6976	10,22841
TZNF/TNaGZ						
Cœur	TZNF	0,94476	2,93952	0,175	2,36655	17,82988
Gaine	TNaGZ	1,84459	1,5929	0,1971	0,38494	8,46607

Pour la combinaison $T_{70\text{L}0,75}/T_{65}$ (Figure IV.21b), la différence d'indice entre le verre de cœur et le verre de gaine n'excède pas $1,5 \times 10^{-2}$ et demeure quasi constante entre 2 et 3 μm avec une différence de $1,2 \times 10^{-2}$ et une ouverture numérique calculée de 0,22. La différence d'indice entre les compositions TZNF et TNaGZ est, quant à elle, pratiquement dix fois supérieure (Figure IV.21c) avec un écart de $1,2 \times 10^{-1}$ entre 2 et 3 μm . L'ouverture numérique calculée pour cette combinaison de verres

est de 0,67. Comme attendu, cette valeur est environ trois fois plus élevée que pour la combinaison $T_{70L_{0,75}}/T_{65}$.

5.2. Dispersion du mode fondamental

Les courbes de l'indice de réfraction précédemment obtenues pour les différentes compositions de verre permettent de calculer la fréquence normalisée V de la fibre en faisant varier le diamètre du cœur. Les courbes obtenues sont reportées en Figure IV.22. Pour les fibres $T_{70L_{0,75}}/T_{65}$ (Figure IV.22a), un diamètre de cœur de $7\ \mu\text{m}$ permet le caractère monomode de la fibre dès $2\ \mu\text{m}$. Ce diamètre semble être une solution intéressante pour être associée à des fibres de silice standard dédiées à l'émission de faisceaux monomodes à $2\ \mu\text{m}$ (fibres SM1950 et SM2000, par exemple) dont le cœur présente un diamètre de $7\ \mu\text{m}$ pour la SM1950 et $11\ \mu\text{m}$ pour la SM2000. Au contraire, pour la fibre TZNF/TNaGZ, le caractère monomode ne sera possible sur la même gamme de longueur d'onde que pour un diamètre de cœur de $3\ \mu\text{m}$ (à partir d'une longueur d'onde de $2,6\ \mu\text{m}$). Néanmoins, il a déjà été démontré que les fibres présentant un diamètre de cœur plus important (fibres faiblement multimodes, avec seulement quelques modes) peuvent être employées dans le cadre d'applications non linéaires avec un couplage facilité dans le mode fondamental [42]. Des fibres tellurites présentant ces caractéristiques seraient compatibles avec des fibres silice à forte ouverture numérique dont le cœur, de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre, est fortement dopé en GeO_2 [59].

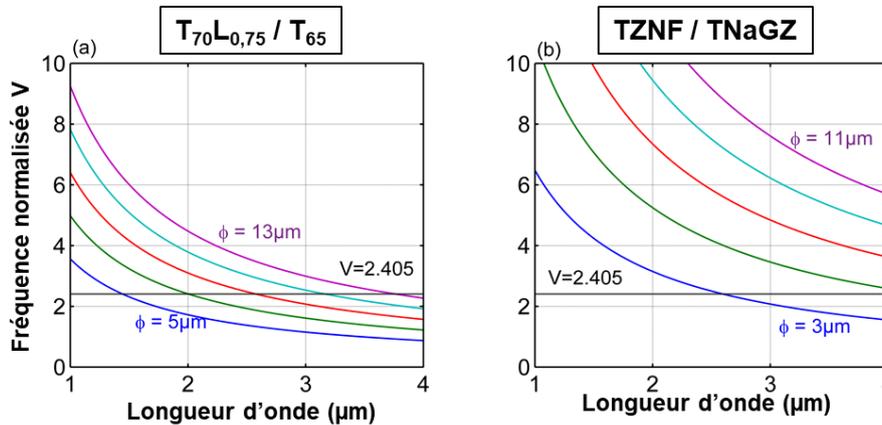


Figure IV.22 – Simulations numériques de l'évolution de la fréquence normalisée V pour des fibres à saut d'indice de compositions (a) $T_{70L_{0,75}}/T_{65}$ avec $\Phi_{\text{cœur}} = 5, 7, 9, 11$ et $13\ \mu\text{m}$ et (b) TZNF/TNaGZ avec $\Phi_{\text{cœur}} = 3, 5, 7, 9$ et $11\ \mu\text{m}$. (La courbe noire indique la valeur limite du caractère monomode d'une fibre : $V = 2,405$)

L'évolution de la dispersion dans le mode fondamental LP_{01} peut elle aussi être déterminée. Il s'agit pour cela de résoudre l'équation de la dispersion (non détaillée ici) pour les guides d'ondes cylindriques à saut d'indice. Les courbes de dispersion présentées en Figure IV.23a et b pour les fibres $T_{70L_{0,75}}/T_{65}$ et TZNF/TNaGZ sont basées sur les mesures d'indices de réfraction réalisées sur les échantillons massifs des compositions associées. Pour les deux systèmes, le régime de dispersion normal est obtenu pour des longueurs d'onde inférieures à $2\ \mu\text{m}$ alors que le régime de dispersion anormal est atteint à partir de $3\ \mu\text{m}$ dès que le diamètre de cœur est supérieur à $5\ \mu\text{m}$. Les différences de comportement de la dispersion ont lieu entre 2 et $3\ \mu\text{m}$, autour du zéro de dispersion (ZDW). Les Figure IV.23c et d illustrent l'évolution du ZDW de chaque fibre en fonction du diamètre de cœur, ainsi que le ZDW du matériau de cœur. Dans le cas de la fibre à faible différence d'indice ($T_{70L_{0,75}}/T_{65}$), la valeur du ZDW est décalée vers les hautes longueurs d'onde à mesure que le diamètre de cœur diminue. Cette valeur est comprise entre $2,3$ et $2,6\ \mu\text{m}$ selon le diamètre de cœur. Cette évolution est similaire à celle relevée dans le cas d'une fibre silice à dispersion décalée (décalage du ZDW de $1,3$ à $1,55\ \mu\text{m}$). Le comportement est inversé pour la fibre à grande différence d'indice (TZNF/TNaGZ) : la valeur du ZDW diminue (de $2,3$ à $2,1\ \mu\text{m}$) lorsque le diamètre de cœur est réduit. Avec deux combinaisons de verres, nous sommes ici en mesure de contrôler la valeur du ZDW dans une large gamme intéressante de longueurs d'onde : de $2,1$ à $2,6\ \mu\text{m}$.

L'aire effective du mode fondamental (A_{eff}) est également calculée entre 1 et 4 μm selon le diamètre du cœur de la fibre (Figure IV.23e et f). Pour une longueur d'onde donnée, l'aire effective est plus faible pour une fibre TZNF/TNaGZ que pour une fibre $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$, tous diamètres confondus. Cela est simplement dû à la différence d'indice plus ou moins importante entre le cœur et la gaine. Le coefficient de non linéarité associé ($\gamma=2\pi n_2/\lambda A_{\text{eff}}$, avec n_2 l'indice non linéaire dont la valeur prise pour les tellurites est de $3,8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ [60]) apparaîtra donc significativement plus élevé pour les fibres TZNF/TNaGZ que pour les fibres $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$. Les fibres TZNF/TNaGZ dont la différence d'indice est importante seront donc préférées pour des applications non linéaires comme cela a déjà été mis en œuvre [40,58,61], alors que les fibres $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$ seront plutôt utilisées dans le cadre de dispositif en optique linéaire. De plus, selon la Figure IV.23e dans le cas des fibres $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$ à faible différence d'indice, la distribution du champ va au-delà du cœur pour des longueurs d'onde supérieures à 3 μm et un diamètre de cœur inférieur à 7 μm . Ces fibres monomodes seront donc plus sensibles, aux hautes longueurs d'onde, aux pertes par courbure, ainsi qu'aux défauts de la fibre (par exemple, les défauts à l'interface gaine intérieure/gaine extérieure suite au RiT), les pertes de confinement seront donc assez importantes.

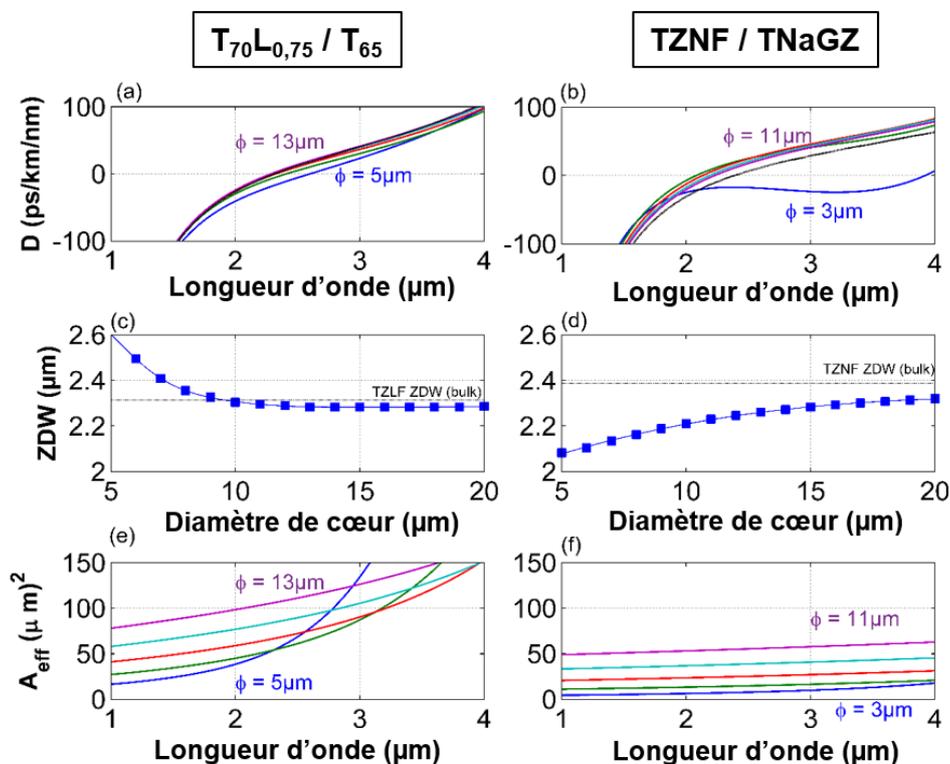


Figure IV.23 – Simulations numériques de courbes de dispersion du mode fondamental pour des fibres à saut d'indice de compositions (a) $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$ avec $\Phi_{\text{cœur}} = 5, 7, 9, 11$ et $13 \mu\text{m}$ et (b) TZNF/TNaGZ avec $\Phi_{\text{cœur}} = 3, 5, 7, 9$ et $11 \mu\text{m}$. Évolution de la valeur du ZDW en fonction du diamètre du cœur pour des fibres à saut d'indice de compositions (c) $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$ et (d) TZNF/TNaGZ. Évolution de l'aire effective du mode fondamental pour des fibres à saut d'indice de compositions (e) $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$ et (f) TZNF/TNaGZ.

L'évolution de la dispersion du mode fondamental des fibres $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$ est maintenant comparée à celle d'autres fibres, commercialement disponibles. Les fibres silice monomodes standard ainsi que les fibres fluorures présentent une dispersion anormale ($D > 0$) dès 1,8 μm (et même plus bas pour une fibre silice) [62]. Les fibres silicates à petit cœur dopé avec GeO_2 ont été employées pour effectuer de la compensation de dispersion autour de 2 μm avec des sources lasers utilisant notamment des fibres dopées avec du thulium ou de l'holmium [63]. Les fibres $T_{70\text{L}_{0,75}/T_{65}}$ peuvent présenter une alternative intéressante : en effet, la Figure IV.24 illustre leur dispersion dans la gamme de longueurs d'onde 1,8 – 2,3 μm pour des diamètres de cœur valant 5, 7 et 13 μm et montre que la dispersion de ces fibres peut être adaptée dans le régime normal en modifiant uniquement le diamètre

du cœur et atteindre un régime anormal pour des plus hautes longueurs d'onde. Ces fibres présenteront des coefficients non linéaires similaires à ceux des fibres silice monomodes puisque l'aire effective importante sera compensée par la haute valeur de n_2 des fibres tellurites [60].

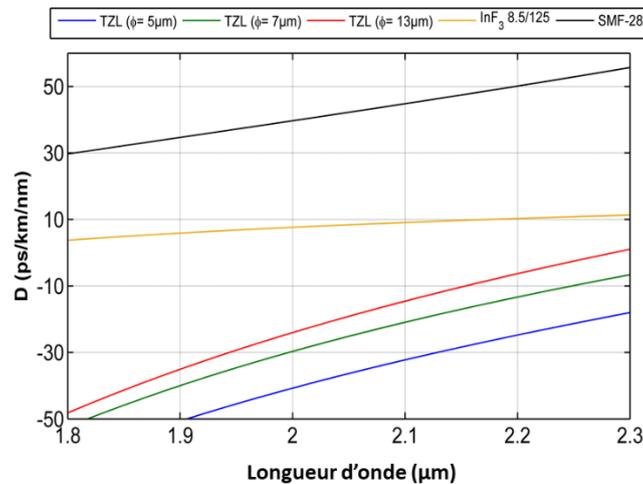


Figure IV.24 – Courbes de dispersion de fibres tellurites à saut d'indice $T_{70}L_{0,75}/T_{65}$ dont le diamètre de cœur varie entre 1,8 et 2,3 μm comparées à celle d'une fibre silice monomode standard (SMF-28) et d'une fibre fluorure InF_3 commercialement disponibles [62].

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, la purification des verres TZL a été étudiée en vue de la fabrication de fibres optiques à saut d'indice. Les synthèses des différentes préformes ont été réalisées en BAG sous atmosphère contrôlée et en utilisant des agents déshydratants (ZnF_2 et LaF_3). Les différentes caractéristiques thermiques, optiques, etc. des verres ont été mesurées, et mises en relation avec la concentration finale en ions fluorures dans le verre. Le fibrage des préformes et les mesures d'atténuation réalisées sur les fibres ont permis de mettre en évidence la diminution de l'absorption des groupements OH et donc le rôle majeur de l'introduction de fluor dans la matrice vitreuse. Deux compositions purifiées (une composition de cœur et une composition de gaine) ont pu être sélectionnées pour fabriquer une fibre à saut d'indice : trois combinaisons alliant ces verres purifiés à des verres non purifiés mais fabriqués en BAG ont été testées. Cependant, les différentes pertes optiques mesurées sur les fibres à saut d'indice fabriquées par Built-in Casting ont démontré que l'utilisation d'une gaine purifiée n'apportait finalement pas de réel intérêt. La combinaison $T_{70}L_{0,75}/T_{65}$ présentant des pertes optiques fortement diminuées (inférieures à 0,5 dB/m au niveau du fond continu et de 3,0 dB/m à 3,3 μm) a donc été retenue pour étirer des capillaires et fabriquer une fibre avec un cœur de petit diamètre par Rod-in-Tube.

Cette fibre présentant une très faible différence d'indice entre le cœur et la gaine ($1,2 \times 10^{-2}$ entre 2 et 3 μm), le comportement de la dispersion du mode fondamental a donc été étudié et comparé à une fibre tellurite TZNF/TNaGZ dont la différence d'indice est supérieure d'un ordre de grandeur ($1,2 \times 10^{-1}$ entre 2 et 3 μm). Les résultats ont montré des différences de comportements entre les deux fibres : pour une fibre $T_{70}L_{0,75}/T_{65}$ la position du zéro de dispersion augmente lorsque la taille du cœur diminue, alors qu'elle diminue pour une fibre TZNF/TNaGZ. Cela montre qu'il est possible, en choisissant une de ces deux fibres et le diamètre de cœur associé, d'ajuster la valeur du ZDW entre 2,1 et 2,6 μm . De plus, comparées à une fibre silice standard SMF ou à une fibre fluorure InF_3 , les fibres $T_{70}L_{0,75}/T_{65}$ se trouvent être une alternative intéressante pour des applications de compensation de la dispersion (voire de la conversion de fréquence au-delà de 4 μm).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Evrard, M., Combes, T., Maldonado, A., Désévéday, F., Gadret, G., Strutynski, C., Jules, J. C., Brachais, C. H., and Smektala, F. "TeO₂-ZnO-La₂O₃ Tellurite Glass Purification for Mid-Infrared Optical Fibers Manufacturing." *Optical Materials Express*, Vol. 12, No. 1, 2022, p. 136. <https://doi.org/10.1364/OME.438588>.
- [2] Evrard, M., Serrano, E., Strutynski, C., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J. C., Kibler, B., and Smektala, F. "(INVITED)Dispersion-Shifted Tellurite Fibers for Nonlinear Frequency Conversion." *Optical Materials: X*, Vol. 15, 2022, p. 100183. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100183>.
- [3] Anashkina, E. A., Dorofeev, V. V., Koltashev, V. V., and Kim, A. V. "Development of Er³⁺-Doped High-Purity Tellurite Glass Fibers for Gain-Switched Laser Operation at 2.7 μm." *Optical Materials Express*, Vol. 7, No. 12, 2017, p. 4337. <https://doi.org/10.1364/OME.7.004337>.
- [4] Massera, J., Haldeman, A., Jackson, J., Rivero-Baleine, C., Petit, L., and Richardson, K. "Processing of Tellurite-Based Glass with Low OH Content: Processing of Tellurite-Based Glass." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, No. 1, 2011, pp. 130–136. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04031.x>.
- [5] Désévéday, F., Strutynski, C., Lemièrre, A., Mathey, P., Gadret, G., Jules, J.-C., Kibler, B., and Smektala, F. "Review of Tellurite Glasses Purification Issues for Mid-IR Optical Fiber Applications." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 00, 2020, p. 18.
- [6] Dorofeev, V. V., Moiseev, A. N., Churbanov, M. F., Snopatin, G. E., Chilyasov, A. V., Kraev, I. A., Lobanov, A. S., Kotereva, T. V., Ketkova, L. A., Pushkin, A. A., Gerasimenko, V. V., Plotnichenko, V. G., Kosolapov, A. F., and Dianov, E. M. "High-Purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃,Bi₂O₃) Glasses for Fiber-Optics." *Optical Materials*, Vol. 33, No. 12, 2011, pp. 1911–1915. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.032>.
- [7] Joshi, P., Richards, B., and Jha, A. "Reduction of OH⁻ Ions in Tellurite Glasses Using Chlorine and Oxygen Gases." *Journal of Materials Research*, Vol. 28, No. 23, 2013, pp. 3226–3233. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.341>.
- [8] Moiseev, A. N., Dorofeev, V. V., Chilyasov, A. V., Kraev, I. A., Churbanov, M. F., Kotereva, T. V., Pimenov, V. G., Snopatin, G. E., Pushkin, A. A., Gerasimenko, V. V., Kosolapov, A. F., Plotnichenko, V. G., and Dianov, E. M. "Production and Properties of High Purity TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃ and TeO₂-WO₃-La₂O₃-MoO₃ Glasses." *Optical Materials*, Vol. 33, No. 12, 2011, pp. 1858–1861. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.02.042>.
- [9] Yue, J., Xue, T., Huang, F., Liao, M., and Ohishi, Y. "Thermally Stable Mid-Infrared Fluorotellurite Glass with Low OH Content." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 408, 2015, p. 6.
- [10] Churbanov, M. F., Moiseev, A. N., Chilyasov, A. V., Dorofeev, V. V., Kraev, I. A., Lipatova, M. M., Kotereva, T. V., Dianov, E. M., Plotnichenko, V. G., and Kryukova, E. B. "Production of High-Purity TeO₂-ZnO and TeO₂-WO₃ Glasses with the Reduced Content of OH-Groups." *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 9, No. 10, 2007, pp. 3229–3234.
- [11] Miyazawa, S., and Kondo, S. "Preparation of Paratellurite TeO₂." *Materials Research Bulletin*, Vol. 8, No. 10, 1973, p. 7.
- [12] Mori, A., Kobayashi, K., Yamada, M., Kanamori, T., Oikawa, K., Nishida, Y., and Ohishi, Y. "Low Noise Broadband Tellurite-Based Er³⁺-Doped Fibre Amplifiers." *Electronics Letters Online*, No. 19980674, 1998, p. 2.
- [13] Mori, A. "Tellurite-Based Fibers and Their Applications to Optical Communication Networks." *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, No. 1358, 2008, pp. 1040–1051. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.1040>.
- [14] Savelii, I. *Fibres Optiques à Coeur Suspensu En Verre d'oxyde de Tellure et Génération d'effets Non Linéaires Dans l'infrarouge Au-Delà de 2 Microns*. Université de Bourgogne-Franche-Comté, 2012.
- [15] Sahar, M. R., and Noordin, N. "Oxychloride Glasses Based on the TeO₂-ZnO-ZnCl₂ System." *Journal of Non-Crystalline Solids*, No. 184, 1995, p. 4.

- [16] Sahar, M. R., Jehbu, A. K., and Karim, M. M. "TeO₂-ZnO-ZnCl₂ Glasses for IR Transmission." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 213–214, 1997, pp. 164–167. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00096-3).
- [17] Feng, X., Shi, J., Segura, M., White, N. M., Kannan, P., Loh, W. H., Calvez, L., Zhang, X., and Brilland, L. "Halo-Tellurite Glass Fiber with Low OH Content for 2-5 μm Mid-Infrared Nonlinear Applications." *Optics Express*, Vol. 21, No. 16, 2013, p. 18949. <https://doi.org/10.1364/OE.21.018949>.
- [18] Feng, X., Shi, J., Segura, M., White, N., Kannan, P., Calvez, L., Zhang, X., Brilland, L., and Loh, W. "Towards Water-Free Tellurite Glass Fiber for 2–5 μm Nonlinear Applications." *Fibers*, Vol. 1, No. 3, 2013, pp. 70–81. <https://doi.org/10.3390/fib1030070>.
- [19] Plotnichenko, V. G., Koltashev, V. V., Sokolov, V. O., Popova, N. V., Grishin, I. A., and Churbanov, M. F. "Spectroscopic Properties of New BaCl₂-BaO-TeO₂ Tellurite Glasses for Fibre and Integrated Optics Applications." *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 41, No. 1, 2008, p. 015404. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/1/015404>.
- [20] Shi, H., Feng, X., Tan, F., Wang, P., and Wang, P. "Multi-Watt Mid-Infrared Supercontinuum Generated from a Dehydrated Large-Core Tellurite Glass Fiber." *Optical Materials Express*, Vol. 6, No. 12, 2016, p. 3967. <https://doi.org/10.1364/OME.6.003967>.
- [21] O'Donnell, M. D., Miller, C. A., Furniss, D., Tikhomirov, V. K., and Seddon, A. B. "Fluorotellurite Glasses with Improved Mid-Infrared Transmission." *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 331, Nos. 1–3, 2003, pp. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.081>.
- [22] O'Donnell, M. D., Furniss, D., Tikhomirov, V. K., Briggs, D., Smith, E. F., and Seddon, A. B. "Surface Properties of Tellurite and Fluorotellurite Glasses." *Journal of Materials Research*, Vol. 22, No. 6, 2007, pp. 1673–1684. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0223>.
- [23] Savellii, I., Desevedavy, F., Jules, J.-C., Gadret, G., Fatome, J., Kibler, B., Kawashima, H., Ohishi, Y., and Smektala, F. "Management of OH Absorption in Tellurite Optical Fibers and Related Supercontinuum Generation." *Optical Materials*, Vol. 35, No. 8, 2013, pp. 1595–1599. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.04.012>.
- [24] Zhang, Z., Xu, C., Huang, B., Wang, Y., Pei, J., Zheng, C., and Sun, L. "Increasing ZnF₂ Content Enhancing the Near- and Mid-Infrared Emission in Er³⁺/Yb³⁺ Codoped Oxyfluorotellurite Glasses with Decreased Hydroxyl." *Journal of Luminescence*, Vol. 216, 2019, p. 116683. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116683>.
- [25] Zhan, H., Shi, T., Zhang, A., Zhou, Z., Si, J., and Lin, A. "Nonlinear Characterization on Mid-Infrared Fluorotellurite Glass Fiber." *Materials Letters*, Vol. 120, 2014, pp. 174–176. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.071>.
- [26] O'Donnell, M. *Tellurite and Fluorotellurite Glasses for Active and Passive Fibreoptic Waveguides*. University of Nottingham, (UK), 2004.
- [27] Tressaud, A., Durand, E., Labrugère, C., Kharitonov, A. P., and Kharitonova, L. N. "Modification of Surface Properties of Carbon-Based and Polymeric Materials through Fluorination Routes: From Fundamental Research to Industrial Applications." *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 128, No. 4, 2007, pp. 378–391. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.12.015>.
- [28] Lataste, E., Demourgues, A., Leclerc, H., Goupil, J.-M., Vimont, A., Durand, E., Labrugère, C., Benalla, H., and Tressaud, A. "Access to Highly Fluorinated Silica by Direct F₂ Fluorination: Chemical Compositions and FTIR Investigations." *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 29, 2008, pp. 10943–10951. <https://doi.org/10.1021/jp710790e>.
- [29] Strutynski, C. *Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges*. Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon, 2016.
- [30] Lemiere, A. *Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques*. Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon, 2019.
- [31] Malitson, I. H. "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica." *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 55, No. 10, 1965, pp. 1205–1209. <https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205>.

- [32] Bernoux, F., Piel, J.-P., Castellon, B., Defranoux, C., Lecat, J.-H., Boher, P., and Stehlé, J.-L. "Ellipsométrie - Théorie." 2003, p. 14.
- [33] Li, B., Wei, Y., Wang, H., Yang, Y., and Yin, Y. "Preparation of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Separation of Zinc from Blast Furnace Sludge by Leaching-Purification-Crystallization Method." *ISIJ International*, Vol. 59, No. 1, 2019, pp. 201–207. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-401>.
- [34] Corbillón, M. S., Carril, M. P., Madariaga, J. M., and Uriarte, I. "Fast Determination of Total Fluoride by Direct Potentiometry in Samples of Aluminium Fluoride and Cryolite." *The Analyst*, Vol. 120, No. 8, 1995, pp. 2227–2231. <https://doi.org/10.1039/AN9952002227>.
- [35] Maldonado, A., Evrard, M., Serrano, E., Crochetet, A., Désévéday, F., Jules, J. C., Gadret, G., Brachais, C. H., Strutynski, C., Ledemi, Y., Messaddeq, Y., and Smektala, F. " $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ Tellurite Glass System Investigation for Mid-Infrared Robust Optical Fibers Manufacturing." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 867, 2021, p. 159042. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159042>.
- [36] Beyer, C., Klemme, S., Wiedenbeck, M., Stracke, A., and Vollmer, C. "Fluorine in Nominally Fluorine-Free Mantle Minerals: Experimental Partitioning of F between Olivine, Orthopyroxene and Silicate Melts with Implications for Magmatic Processes." *Earth and Planetary Science Letters*, Vols. 337–338, 2012, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.003>.
- [37] Shimizu, K., Itai, T., and Kusakabe, M. "Ion Chromatographic Determination of Fluorine and Chlorine in Silicate Rocks Following Alkaline Fusion." *Geostandards and Geoanalytical Research*, Vol. 30, No. 2, 2006, pp. 121–129. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2006.tb00919.x>.
- [38] Wang, Q., Makishima, A., and Nakamura, E. "Determination of Fluorine and Chlorine by Pyrohydrolysis and Ion Chromatography: Comparison with Alkaline Fusion Digestion and Ion Chromatography." *Geostandards and Geoanalytical Research*, Vol. 34, No. 2, 2010, pp. 175–183. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00043.x>.
- [39] Lin, A., Rysanyanskiy, A., and Toulouse, J. "Fabrication and Characterization of a Water-Free Mid-Infrared Fluorotellurite Glass." *Optics Letters*, Vol. 36, No. 5, 2011, p. 740. <https://doi.org/10.1364/OL.36.000740>.
- [40] Strutynski, C., Picot-Clémente, J., Lemiére, A., Froidevaux, P., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J.-C., Kibler, B., and Smektala, F. "Fabrication and Characterization of Step-Index Tellurite Fibers with Varying Numerical Aperture for near- and Mid-Infrared Nonlinear Optics." *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 33, No. 11, 2016, p. D12. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.33.000D12>.
- [41] Strutynski, C., Mouawad, O., Picot-Clémente, J., Froidevaux, P., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J.-C., Kibler, B., and Smektala, F. "Optical Aging Observation in Suspended Core Tellurite Microstructured Fibers under Atmospheric Conditions." *Optical Fiber Technology*, Vol. 38, 2017, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2017.09.005>.
- [42] Kedenburg, S., Strutynski, C., Kibler, B., Froidevaux, P., Désévéday, F., Gadret, G., Jules, J.-C., Steinle, T., Mörz, F., Steinmann, A., Giessen, H., and Smektala, F. "High Repetition Rate Mid-Infrared Supercontinuum Generation from 1.3 to 5.3 μm in Robust Step-Index Tellurite Fibers." *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 34, No. 3, 2017, p. 601. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.000601>.
- [43] Lipatov, D. S., Guryanov, A. N., Yashkov, M. V., Bubnov, M. M., and Likhachev, M. E. "Fabrication of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ Optical Fibers with a Perfect Step-Index Profile by the MCVD Process." *Inorganic Materials*, Vol. 54, No. 3, 2018, pp. 276–282. <https://doi.org/10.1134/S002016851803007X>.
- [44] Massera, J., Haldeman, A., Milanese, D., Gebavi, H., Ferraris, M., Foy, P., Hawkins, W., Ballato, J., Stolen, R., Petit, L., and Richardson, K. "Processing and Characterization of Core-Clad Tellurite Glass Preforms and Fibers Fabricated by Rotational Casting." *Optical Materials*, Vol. 32, No. 5, 2010, pp. 582–588. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.12.003>.
- [45] Wang, W. C., Zhou, B., Xu, S. H., Yang, Z. M., and Zhang, Q. Y. "Recent Advances in Soft Optical Glass Fiber and Fiber Lasers." *Progress in Materials Science*, Vol. 101, 2019, pp. 90–171. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.003>.

- [46] Sanghera, J. S., and Aggarwal, I. D. *Infrared Fiber Optics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- [47] Goel, N. K., Stolen, R. H., Morgan, S., Kim, J.-K., Kominsky, D., and Pickrell, G. "Core-Suction Technique for the Fabrication of Optical Fiber Preforms." *Optics Letters*, Vol. 31, No. 4, 2006, p. 3.
- [48] Da, N., Wondraczek, L., Schmidt, M. A., Granzow, N., and Russell, P. St. J. "High Index-Contrast All-Solid Photonic Crystal Fibers by Pressure-Assisted Melt Infiltration of Silica Matrices." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, Nos. 35–36, 2010, pp. 1829–1836. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.002>.
- [49] Auguste, J.-L., Humbert, G., Leparmentier, S., Kudinova, M., Martin, P.-O., Delaizir, G., Schuster, K., and Litzkendorf, D. "Modified Powder-in-Tube Technique Based on the Consolidation Processing of Powder Materials for Fabricating Specialty Optical Fibers." *Materials*, Vol. 7, No. 8, 2014, pp. 6045–6063. <https://doi.org/10.3390/ma7086045>.
- [50] Dunn, C., Kong, F., Gu, G., Hawkins, T., Jones, M., Parsons, J., Runnion, A., Kalichevsky-Dong, M., Salem, R., Liu, D., Gardner, D., Fendel, P., Synowicki, R., Cheung, E., Gomes, J.-T., Lavoute, L., Gaponov, D., Février, S., and Dong, L. "Solid Tellurite Optical Fiber Based on Stack-and-Draw Method for Mid-Infrared Supercontinuum Generation." *Fibers*, Vol. 5, No. 4, 2017, p. 37. <https://doi.org/10.3390/fib5040037>.
- [51] Strutynski, C., Meza, R. A., Teulé-Gay, L., El-Dib, G., Poulon-Quintin, A., Salvétat, J., Vellutini, L., Dussauze, M., Cardinal, T., and Danto, S. "Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles." *Advanced Functional Materials*, Vol. 31, No. 22, 2021, p. 2011063. <https://doi.org/10.1002/adfm.202011063>.
- [52] Cook, K., Balle, G., Canning, J., Chartier, L., Athanaze, T., Hossain, M. A., Han, C., Comatti, J.-E., Luo, Y., and Peng, G.-D. "Step-Index Optical Fiber Drawn from 3D Printed Preforms." *Optics Letters*, Vol. 41, No. 19, 2016, p. 4554. <https://doi.org/10.1364/OL.41.004554>.
- [53] Loke, G., Yan, W., Khudiyev, T., Noel, G., and Fink, Y. "Recent Progress and Perspectives of Thermally Drawn Multimaterial Fiber Electronics." *Advanced Materials*, Vol. 32, No. 1, 2020, p. 1904911. <https://doi.org/10.1002/adma.201904911>.
- [54] Shabarov, V. V., Snopatin, G. E., and Churbanov, M. F. "Investigation of the Flow of Molten Tellurite Glass in a Double-Crucible Die." *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, Vol. 44, No. 2, 2010, pp. 206–212. <https://doi.org/10.1134/S0040579510020120>.
- [55] He, J., Zhan, H., and Lin, A. "Solid-Core Bismuth–Tellurite Glass Fiber with Low Propagation Loss and High Nonlinearity." *Materials Research Bulletin*, Vol. 122, 2020, p. 110619. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110619>.
- [56] Boivin, M., El-Amraoui, M., Ledemi, Y., Morency, S., Vallée, R., and Messaddeq, Y. "Germanate-Tellurite Composite Fibers with a High-Contrast Step-Index Design for Nonlinear Applications." *Optical Materials Express*, Vol. 4, No. 8, 2014, p. 1740. <https://doi.org/10.1364/OME.4.001740>.
- [57] Clarke, K., and Ito, Y. "Manufacture of Fluoride Glass Preforms." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 140, 1992, pp. 265–268. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80779-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80779-3).
- [58] Strutynski, C., Froidevaux, P., Désévéday, F., Jules, J.-C., Gadret, G., Bendahmane, A., Tarnowski, K., Kibler, B., and Smektala, F. "Tailoring Supercontinuum Generation beyond 2 μm in Step-Index Tellurite Fibers." *Optics Letters*, Vol. 42, No. 2, 2017, p. 247. <https://doi.org/10.1364/OL.42.000247>.
- [59] Deroh, M., Kibler, B., Lemiere, A., Desevedavy, F., Smektala, F., Maillotte, H., and Sylvestre, T. "2-μm Brillouin Laser Based on Infrared Nonlinear Glass Fibers." *Applied Optics*, Vol. 58, No. 23, 2019, p. 5.
- [60] Deroh, M., Beugnot, J.-C., Hammani, K., Finot, C., Fatome, J., Smektala, F., Maillotte, H., Sylvestre, T., and Kibler, B. "Comparative Analysis of Stimulated Brillouin Scattering at 2 μm in Various Infrared Glass-Based Optical Fibers." *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 37, No. 12, 2020, p. 3792. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.401252>.
- [61] Froidevaux, P., Lemièrre, A., Kibler, B., Désévéday, F., Mathey, P., Gadret, G., Jules, J.-C., Nagasaka, K., Suzuki, T., Ohishi, Y., and Smektala, F. "Dispersion-Engineered Step-Index Tellurite Fibers for Mid-Infrared Coherent Supercontinuum Generation from 1.5 to 4.5 μm with Sub-

- Nanojoule Femtosecond Pump Pulses.” *Applied Sciences*, Vol. 8, No. 10, 2018, p. 1875. <https://doi.org/10.3390/app8101875>.
- [62] Boilard, T., Vallée, R., and Bernier, M. “Probing the Dispersive Properties of Optical Fibers with an Array of Femtosecond-Written Fiber Bragg Gratings.” *Scientific Reports*, Vol. 12, No. 1, 2022, p. 4350. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08329-3>.
- [63] Ciągka, P., Rampur, A., Heidt, A., Feurer, T., and Klimczak, M. “Dispersion Measurement of Ultra-High Numerical Aperture Fibers Covering Thulium, Holmium, and Erbium Emission Wavelengths.” *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 35, No. 6, 2018, p. 1301. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.35.001301>.

Chapitre 5

Fibres optiques multimatériaux et guides d'ondes spéciaux pour l'optique intégrée, la génération d'arcs électriques et l'imagerie multiphoton

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	167
2. FABRICATION DE GUIDES D’ONDES POUR L’OPTIQUE INTEGREE.....	167
3. DISPOSITIFS FIBRES ELECTRO-OPTIQUES	172
3.1. Fibres hybrides verre-métal	173
3.1.1. Fabrication de la préforme et fibrage.....	173
3.1.2. Différentes méthodes mises en œuvre pour accéder aux électrodes	175
3.2. Fibres hybrides verre-polymère.....	178
3.3. Fibres hybrides polymère-métal.....	183
3.3.1. Fabrication de la préforme et fibrage.....	183
3.3.2. Dispositif de génération d’arcs et premières caractérisations	184
3.3.3. Amélioration du dispositif et première acquisition spectrale	185
4. FIBRES OPTIQUES POUR L’IMAGERIE MULTIMODALE	187
4.1. Fabrication de fibres tellurites à cœur rectangulaire et SCG	188
4.1.1. Fabrication de la préforme et fibrage.....	189
4.1.2. Génération d’un supercontinuum	190
4.2. Imagerie multiphoton sur un échantillon cellulaire	192
4.2.1. Principe de la fluorescence.....	192
4.2.2. Principe des absorptions monophoton et multiphoton.....	193
4.2.3. Dispositif d’imagerie mis en place	194
4.2.4. Résultats obtenus	195
5. CONCLUSION.....	196
BIBLIOGRAPHIE	198

1. INTRODUCTION

Comme démontré dans les chapitres précédents, les verres TZL présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes à exploiter parmi lesquelles : une facilité de mise en forme, un large domaine vitreux, des valeurs de gain Raman importantes, une aptitude au fibrage (pour la fabrication de fibres monoindices mais aussi à saut d'indice : multimode ou monomode), une purification aisée permettant d'élargir la fenêtre de transmission sur fibre jusqu'à plus de 4 μm (avec un fond continu des pertes optiques inférieur à 0,5 dB/m) et des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux verres TZN sur échantillons massifs et fibrés [1].

Dans ce chapitre, nous allons chercher à mettre en forme ces verres à fort potentiel sous la forme de guides d'ondes spéciaux. En effet, au-delà de la fabrication de guides vitreux, ces verres offrent la possibilité d'une combinaison avec d'autres matériaux tels que des métaux, des alliages métalliques ou encore des polymères, notamment par co-étirage en respectant certaines conditions portant sur les propriétés thermiques de chacun.

Les enjeux portant sur la fabrication de guides d'ondes à partir de verres de tellurite pour participer au développement de composants photoniques présentant d'importants effets non-linéaires pour des applications de capteurs ultra-sensibles ainsi que de lasers cohérents compacts seront ici présentés. Des critères spécifiques ont nécessité une adaptation du procédé de fusion trempe présenté dans le Chapitre 3 afin de solutionner les problèmes de tenue mécanique des échantillons lors de leur usinage. La fabrication de fibres multimatériaux est également présentée à partir de trois profils distincts : verre-alliage métallique, verre-polymère et métal-polymère(-verre). Il s'agit ici d'exploiter les propriétés optiques du verre, électriques du métal ou de l'alliage métallique, et mécaniques du polymère. En effet, comme mentionné en Chapitre 1, la combinaison de divers matériaux au sein d'une fibre permet d'exploiter les propriétés de chacun et de coupler ainsi les fonctionnalités. La raison d'une combinaison de verre, de métal et de polymère dans une architecture de fibre définie est d'allier des propriétés optiques, électriques et mécaniques, pouvant offrir de nouvelles perspectives en termes d'applications endoscopiques telles que la détection optique assistée par plasma à partir d'une structure robuste ou l'imagerie assistée par champ électrique.

La possibilité d'imager des cellules issues d'êtres vivants est ici démontrée, également à partir d'une fibre tellurite multimode à saut d'indice de section rectangulaire dans laquelle un supercontinuum est généré. Des longueurs d'ondes bien définies sont sélectionnées à partir du supercontinuum afin d'exciter des fluorochromes (molécules fluorescentes) à partir d'une absorption multiphoton. Les images collectées sont ensuite assemblées afin de visualiser l'intégralité des différentes parties des cellules constituant l'échantillon avec un niveau de résolution qui sera comparé avec ceux obtenus lors de précédents travaux reportés dans la littérature.

2. FABRICATION DE GUIDES D'ONDES POUR L'OPTIQUE INTEGREE

Comme précédemment mentionné dans le Chapitre 2, les tellurites font partie des matériaux présentant une non-linéarité bien plus importante que la silice permettant de stimuler des effets non-linéaires sur de courtes distances, de l'ordre de quelques dizaines de millimètres, ou du centimètre. Il s'agit ici de fabriquer un guide d'onde « crêtes » (« ridges », en anglais) en verre de tellurite pour la stimulation de la diffusion Brillouin dans le but de réaliser des expériences d'optique non-linéaire intégrée à l'Institut FEMTO-ST de Besançon (UMR 6174). En effet, la finesse de ce type de guide d'onde permet d'envisager la conception de lasers de type Brillouin cohérents avec des seuils de déclenchement très faibles [2,3]. De plus, les tellurites présentent une fenêtre de transparence couvrant le visible, le proche IR, et une partie de l'IR moyen. Ils offrent ainsi un fort potentiel les rendant intéressants pour répondre à une demande croissante de sources lasers cohérentes couvrant la fenêtre de l'IR moyen.

Les guides d’ondes de type « ridge » sont fabriqués ici par une méthode de découpe de précision (traits de scie espacés d’une distance de l’ordre de quelques micromètres). Cette technique est habituellement utilisée pour mettre en forme des matériaux assez robustes (Silicium [4], LiNbO₃ [5,6]). Cela représente un défi important pour les verres tellurites qui, à priori, ne possèdent pas les propriétés mécaniques adéquates pour ce genre de procédé. Dans la littérature, cette méthode de mise en forme n’est pas ou peu répertoriée pour les verres de tellurite. Les guides d’ondes de type « ridge » en matériaux à base de TeO₂ sont effectivement plutôt fabriqués en combinant le dépôt de couches minces et la gravure, comme la gravure ionique réactive (en anglais : *Reactive-Ion Etching*, RIE), qui nécessite l’utilisation de masques [7–9]. Cependant les verres du système TZL présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles d’autres tellurites, comme ceux très largement utilisés du système TZN [1]. Un enjeu important a donc consisté à montrer que les verres TZL pouvaient être mis en forme par la méthode de découpe de précision. Le procédé impose des contraintes fortes en ce qui concerne l’échantillon de verre à usiner, qui doit alors posséder une face de référence rigoureusement plane et être suffisamment résistant mécaniquement pour éviter que les fins ridges de quelques micromètres de large ne se brisent au cours de la découpe. Un protocole de fabrication de plaques spéciales en verre TZL a donc dû être développé.

Dans un premier temps, des plaques de verre de composition TZL 65-30-5 ont été fabriquées par fusion trempe dans les conditions classiques déjà décrites dans le paragraphe 2.1 du Chapitre 3 (fusion de 1h à 850°C, trempe dans un moule en laiton préchauffé à T_g-45°C, puis recuit à T_g-10 °C pendant 8h, suivi d’un refroidissement à 0.5 °C/min). Le moule en laiton utilisé dans le cas présent est composé d’une plaque servant de base plus deux équerres latérales et permet de fabriquer des échantillons de section carrée de 40 mm de côté. Cependant, le protocole de synthèse classique ne permet pas d’obtenir des échantillons adaptés à la mise en forme par la méthode de découpe de précision. Il a donc été modifié.

Dans les conditions d’une fabrication classique par fusion-trempe, la planéité et l’état de surface de la face inférieure de l’échantillon sont de trop mauvaise qualité puisque cette dernière présente un aspect inégal et bosselé dû à la rugosité du moule en laiton. C’est pourquoi il est nécessaire d’ajouter un wafer à la base du moule afin d’obtenir une surface de base rigoureusement plane et régulière. Le choix du wafer est donc crucial, et sa nature (quartz ou silice) ainsi que son épaisseur (0,5, 1 et 2 mm testés) jouent un rôle important pour conserver l’intégrité de l’échantillon final (en évitant notamment les fractures et les irrégularités de surface). Nous avons effectivement observé que, pour certains substrats, l’échantillon de verre, le wafer ou bien les deux à la fois se brisent complètement à l’issue de la trempe.

Cependant, malgré un choix de wafer étudié, l’échantillon peut se fissurer lors du recuit. En effet, le coefficient de dilatation thermique pour le verre de tellurite est de $20,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, alors que ceux du laiton et de la silice fondue sont reportés dans la littérature comme valant respectivement $18,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $0,55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10,11]. Ainsi, le wafer est soumis à de très fortes contraintes avec des matériaux aux coefficients de dilatation thermique plus importants en-dessous et sur les côtés (pièces en laiton) et au-dessus de lui (TZL 65-30-5). Le protocole de fabrication des échantillons a donc été adapté de façon à réduire l’impact des différences de coefficient de dilatation. Suite à la trempe, les équerres en laiton sont donc retirées au bout de 20 secondes (temps minimum pour que la viscosité du verre soit suffisamment élevée pour que l’échantillon ne se déforme pas). Cela permet de limiter fortement les contraintes liées aux différentes dilatations des matériaux qui peuvent s’exercer sur l’échantillon, évitant ainsi qu’il ne se brise lors du refroidissement. De plus, afin de réduire la brutalité de la trempe thermique et d’améliorer la résistance mécanique du verre, la température du bain fondu au moment de la trempe a été abaissée et la température de préchauffe du moule a été légèrement augmentée.

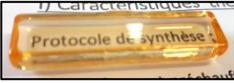
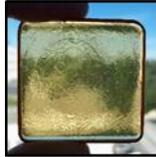
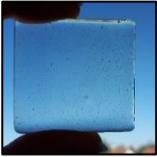
Il a également été constaté que des temps de recuit trop courts ne permettent pas d’obtenir un échantillon suffisamment robuste pour pouvoir ensuite être usiné (sans cliver) afin de former des

CHAPITRE 5 – Fibres optiques multimatériaux et guides d’ondes spéciaux pour l’optique intégrée, la génération d’arcs électriques et l’imagerie multiphoton

guides de quelques micromètres d’épaisseur sur cent micromètres de profondeur et plusieurs dizaines de millimètres de long. En effet des durées de 6 heures, 8 heures ou 9 heures sont insuffisantes pour pouvoir, par la suite, usiner l’échantillon sans que celui-ci ne se casse. C’est pourquoi l’étape de recuit a dû, elle aussi, être optimisée.

Le Tableau V.1 met en évidence quelques essais parmi tous ceux réalisés (environ une quinzaine) au cours de cette campagne d’optimisation du protocole de synthèse.

Tableau V.1 - Caractéristiques des différents essais de synthèse réalisés.

Différents wafers				
Wafer	Aucun (moule en laiton)	Quartz (0,5 mm)	Silice (2 mm – faible régularité)	Silice (0,5 mm)
Illustration				
Remarques	<i>Aspect inégal et bosselé</i>	<i>Échantillon et wafer fracturés</i>	<i>Non-plan & Irrégulier</i>	<i>Échantillon fracturé</i>
Wafer de silice fondue (1 mm) – Conditions thermiques				
Synthèse	750°C	750 → 700°C	850 → 700°C	850 → 700°C
Préchauffe	T _g -5°C	T _g	x	T _g -45°C
Recuit	AVEC équerre T _g -5°C (8h)	AVEC équerre T _g -5°C (8h)	SANS équerre T _g -5°C (8h)	SANS équerre T _g -5°C (12h)
Illustration				
Remarques	<i>Fissures autour du premier contact lors de la trempe</i>	<i>Échantillons troubles (mauvaise homogénéité → température de fusion trop faible)</i>	<i>Aspect inégal/bosselé – échantillon très fragile</i>	<i>Défauts (points) à l’interface TZL-silice</i>

Le protocole optimisé et adopté pour la fabrication des échantillons est donc le suivant :

- **Synthèse :** Le creuset en platine contenant les masses de précurseurs nécessaires pour obtenir 40 g de verre est placé dans un four à 850 °C pendant 30 minutes pour former le bain liquide. La température est ensuite abaissée à 700 °C et maintenue pendant 45 min.
- **Préchauffe :** En parallèle de la synthèse, le moule en laiton carré est préchauffé à T_g - 35 °C avec un wafer en silice d’épaisseur 1 mm disposé sur sa base.
- **Trempe :** La coulée du bain liquide est alors effectuée, et 20 secondes plus tard, les équerres latérales du moule sont retirées.
- **Recuit :** L’ensemble « plaque en laiton – wafer de silice – échantillon tellurite » est immédiatement mis au recuit à T_g – 5°C pour une durée de 12 heures avant de redescendre jusqu’à la température ambiante à une vitesse de 0,5 °C/min.

Ce protocole de synthèse est récapitulé sur la Figure V.1.

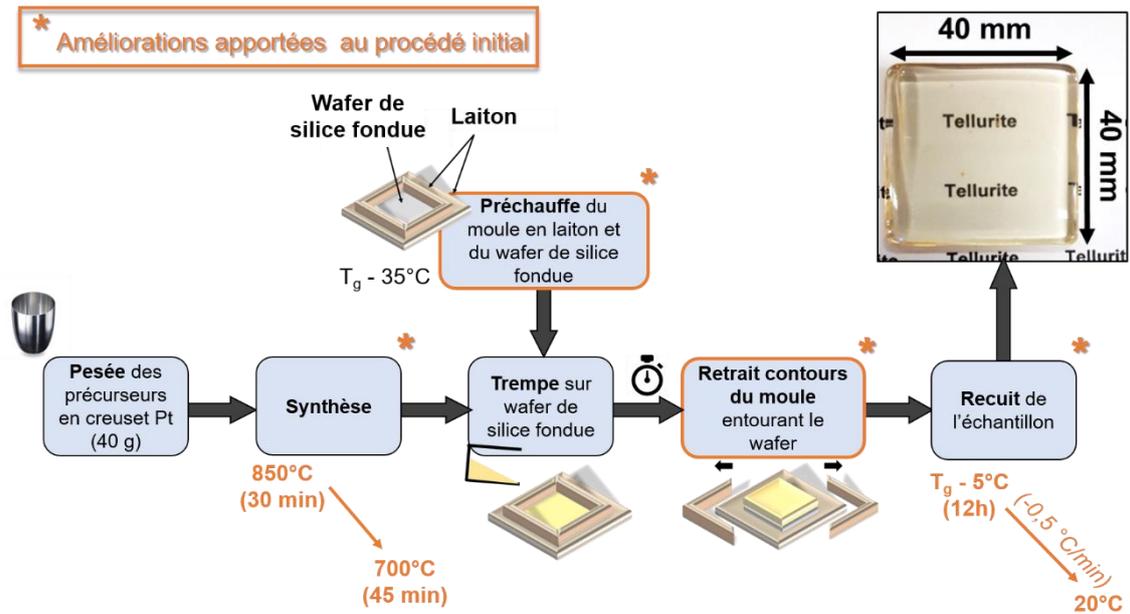


Figure V.1 - Procédé de fabrication adopté pour la fabrication d'échantillons tellurites répondant au cahier des charges.

La structuration, par usinage mécanique, des guides (réalisée à FEMTO-ST) se fait donc sur un échantillon dont les contraintes sont relaxées et qui est parfaitement plan, avec une épaisseur contrôlée. En effet, une première étape de rodage (effectuée avec un appareil de rodage/polissage Logitech PM5) permet d'amincir l'échantillon jusqu'à environ $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur en utilisant différentes tailles de grains en oxyde d'aluminium de façon à obtenir deux faces planes (Figure V.2a). La face de l'échantillon qui a été mise en forme en étant en contact avec le wafer de silice sert donc de plan de référence. Une seconde étape de polissage (réalisée avec le même appareil) permet de réduire la rugosité de la surface induite par le rodage jusqu'au nanomètre. Pour cela, une suspension de silice colloïdale (de très faible granulométrie $\sim 40\ \text{nm}$) est utilisée. Un procédé de découpe de précision est ensuite mis en place pour structurer le guide, ce dernier étant le résultat de deux traits de scie espacés d'une distance pouvant atteindre moins de $3\ \mu\text{m}$ de largeur (Figure V.2b,c et d). Une scie DAD 3350, avec une précision de $1\ \mu\text{m}$ dans chaque direction, sur laquelle est montée une lame diamantée résinoïde de très faible rugosité est utilisée. Une rotation et une avance adaptées de la lame dans le matériau doivent être adoptées afin d'éviter d'avoir un écaillage conséquent sur l'arête de coupe, pouvant créer des amorces de fracture.

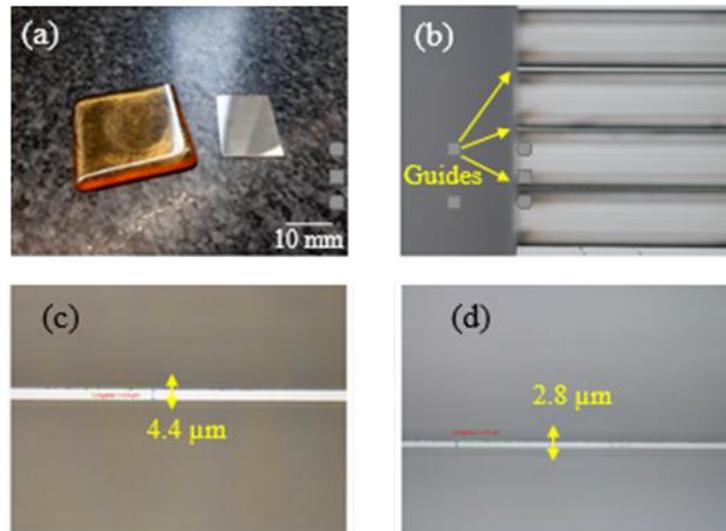


Figure V.2 – (a) Échantillon TZL avant et après la procédure d’amincissement, (b) guide d’onde usiné à partir de l’échantillon TZL et (c,d) grossissement sur des ridges de 4,4 µm et 2,8 µm de largeurs respectives.

À ce stade, plusieurs guides d’ondes de largeurs variables ont été usinés avec succès à partir de verres TZL. Du point de vue de la mise en forme des matériaux, ces résultats représentent une avancée importante car ils démontrent que les verres de tellurites, et plus particulièrement les compositions TZL, sont adaptés aux techniques de mise en forme pour la photonique intégrée.

Des tests de guidage à 1,55 µm dans un ridge de 10 µm de largeur et de 100 µm d’épaisseur ont été réalisés, comme décrit sur la Figure V.3 et montrent un confinement optique horizontal.

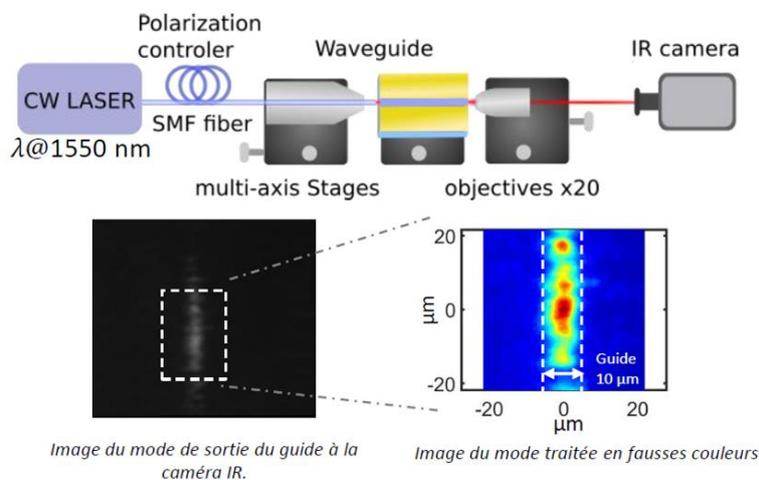


Figure V.3 - Injection optique sur un guide de 10 µm de large et 100 µm de profondeur - Confinement optique horizontal.

Il s’agit dorénavant d’effectuer de la spectroscopie afin d’observer le phénomène de diffusion Brillouin stimulée (DBS). Les acquisitions ont été réalisées à l’Institut FEMTO-ST sur un échantillon massif TZL (40×10×3 mm) fabriqué à l’ICB en utilisant un spectromètre Sandercock [12–14]. La longueur d’onde d’excitation utilisée est de 532 nm et la puissance en entrée de 50 mW (laser continu). Le spectre Brillouin obtenu est illustré en Figure V.4. Le décalage en fréquence mesuré ici est de 26,49 GHz et correspond à l’ordre de grandeur des valeurs disponibles dans la littérature pour des acquisitions réalisées à partir de la même longueur d’onde d’excitation pour des échantillons tellurites de compositions 88TeO₂-12M₂O (avec M=Cs, Rb, K, Na ou Li) [15]. En effet, les valeurs du décalage en fréquence sont comprises entre 21,8 GHz et 26,5 GHz pour ces compositions.

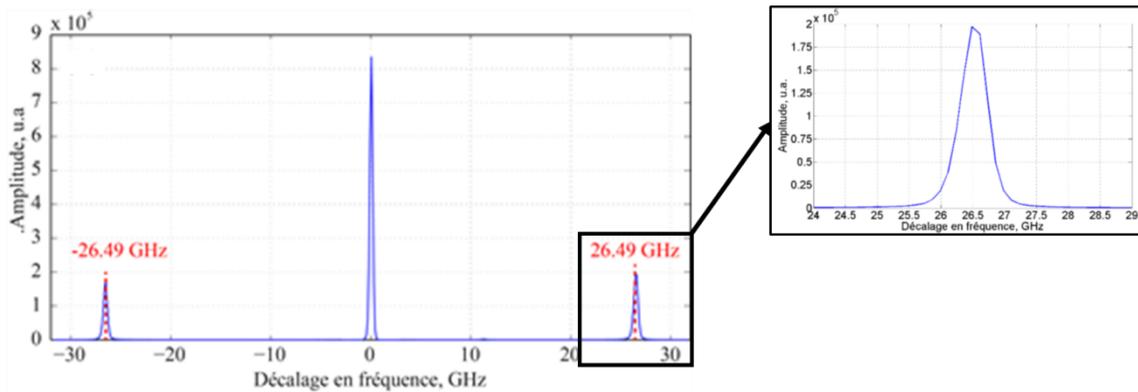


Figure V.4 - Spectre du décalage en fréquence Brillouin du verre de tellurite à la longueur d’onde d’émission 532 nm pour une puissance d’injection de 50 mW.

Le décalage de la fréquence Brillouin ν_B s’exprime sous la forme [16]:

$$\nu_B = \frac{2nV_a}{\lambda_p} \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \quad (V. 1)$$

Où n est l’indice de réfraction du matériau, V_a la vitesse des ondes acoustiques, λ_p la longueur d’onde d’excitation et où β représente l’angle de mesure entre le rayon optique incident et celui réfléchi sur le matériau. β est ici pris égal à π , il s’agit donc d’une situation de rétrodiffusion Brillouin [3]. La formule (V.1) met clairement en évidence que le décalage en fréquence Brillouin est directement relié à des paramètres extrinsèques (tels que la longueur d’onde de pompe), mais également aux paramètres intrinsèques du matériau comme l’indice de réfraction ou la vitesse longitudinale de l’onde élastique. De ces mesures, et connaissant l’indice de réfraction ainsi que la masse volumique de l’échantillon, les propriétés acoustiques du matériau (telles que la vitesse des ondes acoustiques longitudinales V_a) puis la valeur du module d’Young peuvent être déduites. On observe également à partir du spectre de la Figure V.4, en regardant la dynamique des pics Brillouin (ondes anti-Stokes et Stokes), que l’efficacité de l’interaction photons/phonons est encourageante pour une puissance moyenne en entrée de seulement 50 mW. Notons que le niveau de l’amplitude des ondes Stokes et anti-Stokes montrent clairement que nous sommes bien dans le régime spontané de la rétrodiffusion Brillouin. Dans ce régime, la puissance de l’onde Stokes évolue de manière linéaire à la puissance de l’onde pompe injectée dans le guide d’onde. En augmentant progressivement la puissance de l’onde pompe dans le guide, le processus de la diffusion Brillouin va passer du régime spontané au régime stimulé. À partir de ces observations expérimentales, il s’agira par la suite d’affiner les paramètres opto-géométriques du guide d’onde en déterminant, dans un premier temps via des simulations numériques basées sur la résolution de l’équation élastodynamique [17], l’impact du profil du guide d’onde sur la DBS, notamment concernant le décalage en fréquence mais également le gain Brillouin, ainsi que la largeur spectrale à mi-hauteur de la courbe de gain et le seuil Brillouin.

3. DISPOSITIFS FIBRES ELECTRO-OPTIQUES

Mais les guides d’ondes peuvent également ouvrir d’autres perspectives, en particulier ici les guides d’ondes fibrés et combinés avec d’autres matériaux. Dans le Chapitre 1, des exemples de fibres multimatériaux répertoriés dans la littérature ont été listés avec les matériaux employés, les différentes propriétés exploitées, la technique de mise en forme ainsi que l’application visée. Nous nous intéresserons dans cette partie à la fabrication de fibres contenant des électrodes métalliques : depuis le choix des matériaux au fibrage jusqu’à la fabrication de la préforme. Ces travaux font suite à ceux réalisés par A. Maldonado durant sa thèse [18]. L’intérêt de la fabrication de telles fibres réside dans la combinaison des différentes propriétés apportées par chaque matériau. Une première possibilité peut être d’utiliser une des fonctionnalités pour en activer une autre. En effet, l’insertion

d’électrodes dans le verre permet notamment de générer des effets électro-optiques, c’est-à-dire des phénomènes optiques sous l’impulsion d’un signal électrique. Ainsi l’exploitation de phénomènes tels que l’effet Kerr (qui consiste en la rotation de la polarisation de la lumière induite par un matériau diélectrique transparent soumis à un champ électrique externe [18]) ou l’électro-CARS peut être envisagée. Mais les fonctionnalités d’un tel dispositif peuvent également être combinées, par exemple dans le cas d’applications de type endoscopique alliant les propriétés optiques du verre à celles thermiques ou électriques de l’alliage métallique. La spectroscopie de plasma est également une application pouvant être envisagée comme cela a été démontré par les travaux réalisés par Strutynski *et al.* [19].

3.1. Fibres hybrides verre-métal

3.1.1. Fabrication de la préforme et fibrage

A. Maldonado a montré dans sa thèse [18] que les fibres TZN/métal sont mécaniquement très fragiles et présentent des bulles à l’interface cœur-électrode (possiblement dues à une interface verre-métal de mauvaise qualité et/ou à un dégazage au moment du fibrage). Les verres TZL présentent des propriétés mécaniques améliorées et des températures caractéristiques plus élevées [1]. Cela permet donc d’améliorer l’adhésion entre le verre et le métal lors d’une montée en température. Les résultats obtenus ont permis de montrer que le métal s’écoule de façon bien plus régulière lors du fibrage avec des TZL, conduisant à une meilleure interface verre-métal (peu de bulles ou d’autres défauts aux interfaces), ainsi qu’à des électrodes dont le diamètre est bien plus régulier tout au long de la fibre.

Les compositions des verres de cœur et de gaine TZL 70-25-5 et TZL 65-30-5 (synthétisés à l’air libre) seront donc ici utilisées. Les matériaux sélectionnés pour la fabrication de fibres hybrides verre-métal sont reportés dans le Tableau V.2. Afin de pouvoir co-fibrer des matériaux, une des conditions requises est que les matériaux possèdent des coefficients d’expansion thermique (TEC) proches. De plus, les matériaux cristallins doivent avoir une température de fusion inférieure à la température de fibrage, afin d’être à l’état liquide lors de l’étirage. Un alliage métallique Au-Sn est donc utilisé pour les électrodes métalliques. L’or est connu pour être un excellent conducteur électrique ($44,2 \times 10^6$ S/m) et en étant associé à l’étain, il présente une température de fusion moins élevée, rendant cet alliage intéressant pour nos applications. En effet, le diagramme binaire représenté en Figure V.5a montre que la composition $Au_{80}-Sn_{20}$ (%massique) correspond à un eutectique dont la température de fusion est de 282°C, bien inférieure à la température requise pour le fibrage des verres TZL (voir Tableau V.2).

Tableau V.2 - Propriétés thermiques des matériaux utilisés pour la fabrication de fibres hybrides verre-métal.

Rôle	Composition	Température de transition vitreuse (T_g)	Température de fibrage	Température de fusion (T_f)	TEC ($K^{-1} \pm 0,4$)
Verres					
Cœur	TZL 70-25-5	365 °C	445 - 460 °C	-	$19,4 \times 10^{-6}$
Gaine	TZL 65-30-5	375 °C	455 - 475 °C	-	$20,2 \times 10^{-6}$
Métal (alliage)					
Électrodes	$Au_{80}-Sn_{20}$ (%mass.)	-	-	282 °C	$16,0 \times 10^{-6}$

La méthode du « Rod-in-Tube » (RiT) (décrite en Chapitre 4) est utilisée pour la fabrication de ces fibres : une préforme en verre de gaine est synthétisée puis trois trous de 1,1 mm de diamètre sont percés sur une profondeur d’environ 20 mm pour le trou central réservé au cœur de la fibre et 18 mm pour les deux trous, situés de part et d’autre du cœur, destinés à recevoir les électrodes métalliques. Le trou central est percé sur une profondeur plus importante afin que le capillaire contenant le cœur atteigne la zone de fibrage (appelée cône de fibrage) avant les électrodes. Après le perçage, deux fils en alliage $Au_{80}-Sn_{20}$ sont insérés dans les deux trous prévus à cet effet, puis la préforme subit un recuit de consolidation de 5h à 350°C au cours duquel les fils métalliques vont fondre et ainsi adhérer au

verre dans les cavités à l’intérieur desquelles ils sont placés. Un capillaire cœur-gaine (précédemment obtenu par le fibrage d’une préforme fabriquée selon la méthode du Built-in Casting) est ensuite inséré dans le trou central (Figure V.5b) et l’ensemble peut être fibré (Figure V.5c).

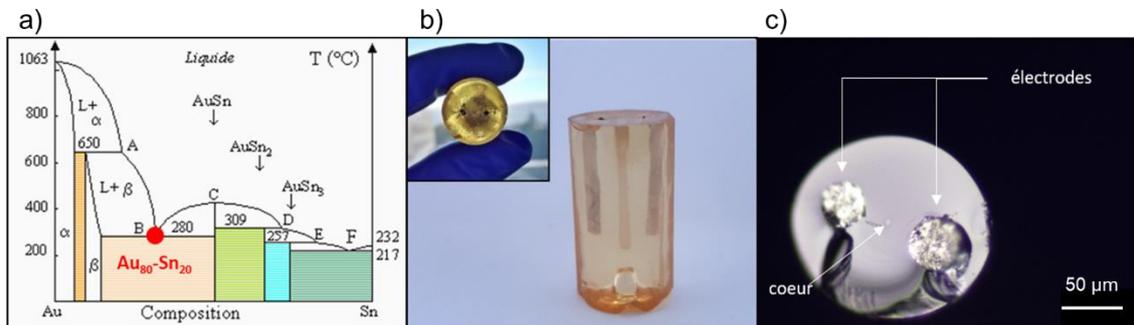


Figure V.5 – (a) Diagramme binaire or-étain [20], (b) préforme à saut d’indice avec deux fils métalliques et (c) fibres hybrides verre-métal (2 électrodes).

Pour le fibrage, la préforme est positionnée dans le four de façon à ce que la goutte se forme dans sa partie inférieure, dans la partie monomatériau (c’est-à-dire celle constituée seulement du verre de gaine et dans laquelle aucune inclusion n’est présente, voir Figure V.5b). Cela permet de stabiliser les paramètres et les conditions de fibrage (en termes de diamètre et de tension exercée) en utilisant la partie monomatériau de la préforme avant l’arrivée du cœur de la fibre puis enfin des électrodes. Une masse liquide d’alliage métallique se forme au-dessus du cône de fibrage et, par gravité, exerce une force sur le verre. La masse liquide exerçant cette « poussée » dépend de plusieurs paramètres tels que le profil thermique du four (déterminant pour la longueur, et donc le volume, de fil métallique fondu) et la densité de l’alliage utilisé. L’arrivée des électrodes dans le cône de fibrage s’accompagne donc ici d’une augmentation de la tension (i.e. de la contrainte) dans la fibre. On constate donc que le ratio métal/verre en début de fibrage est plus important (Figure V.5c) que sur la préforme (voir médaillon de la Figure V.5b). Par conséquent, la longueur de fibre présentant deux électrodes sera limitée par la quantité d’alliage métallique insérée. De plus, la précision du perçage ($\pm 100 \mu\text{m}$ sur la profondeur) provoque en général l’arrivée d’une électrode avant l’autre dans le cône de fibrage. Cet écart est illustré par le caractère asymétrique des électrodes (de diamètre identique lors de la fabrication de la préforme par RiT) en Figure V.5c. Une solution pour limiter ces problèmes consiste à débiter le fibrage avec un petit diamètre de fibre afin de limiter la vitesse d’écoulement du métal et disposer d’une plus grande longueur de fibre hybride avec des diamètres d’électrodes plus semblables. Il est également possible de limiter cette déformation en utilisant un alliage métallique disposant d’une densité proche de celle du verre ainsi qu’un four présentant un profil thermique plus étroit (afin de limiter le volume d’alliage fondu et donc le poids exercé sur le verre). De cette façon, les électrodes ne subiront pas ce phénomène de déformation et pourront être mises en forme [21].

La continuité des électrodes est vérifiée à l’issue du fibrage sur des tronçons de plusieurs dizaines de centimètres à plusieurs mètres de long à l’aide d’un multimètre et par la mesure de la résistivité électrique ρ dont la formule est :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} \quad (\text{V. 2})$$

Avec R la résistance électrique mesurée, S la surface totale des électrodes sur la clive de la fibre et L la distance entre les deux points de contact. La Figure V.6 illustre la résistivité électrique estimée à partir de tronçons de fibres contenant des électrodes en alliage Au₈₀-Sn₂₀ ainsi que la résistivité théorique de cette alliage.

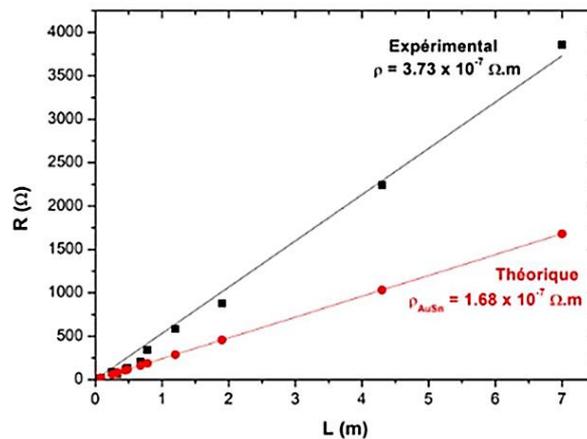


Figure V.6 - Résistivité électrique déterminée expérimentalement pour des tronçons de fibres contenant des électrodes en $Au_{80}Sn_{20}$ et comparée à la résistivité théorique pour l’alliage $Au_{80}Sn_{20}$ [18].

Cependant, les valeurs de résistivité obtenues (autour de $3,73 \times 10^{-7} \Omega.m$, soit une conductivité de $2,68 \times 10^6 S.m^{-1}$) diffèrent de la valeur théorique de l’alliage communiquée par le fournisseur ($1,68 \times 10^{-7} \Omega.m$ [22], soit une conductivité de $5,95 \times 10^6 S.m^{-1}$). Lors de la mesure, plusieurs résistances (en série) s’additionnent : en plus de la résistance des électrodes, les résistances de contacts (au niveau desquels de la laque d’argent a été appliquée pour la mesure) et la résistance due aux fils reliés au multimètre (dont la contribution calculée est négligeable) sont notamment mesurées.

3.1.2. Différentes méthodes mises en œuvre pour accéder aux électrodes

Une fois la fibre hybride verre-métal réalisée et la continuité des électrodes vérifiée, il s’agit de prendre des contacts sur chacune des électrodes afin de les relier à un générateur de tension pour pouvoir ensuite générer un arc électrique en sortie de fibre via l’application d’une différence de potentiel. Différentes méthodes, décrites ci-dessous, ont été mises en œuvre afin de pouvoir accéder aux électrodes de la façon la plus pratique et la plus répétable possible.

Les premiers essais réalisés consistaient à connecter les électrodes par leur section sur la clive de la fibre à l’aide d’une micro-station [18]. Il s’agissait d’apposer des micro-pointes de tungstène, reliées à un générateur de tension, sur l’extrémité des électrodes. Une caméra CCD permettait de contrôler la position afin de viser la position de l’électrode. Cependant, une fois un contact réalisé avec succès, la prise du second contact faisait perdre le premier.

Une seconde approche a donc été de prendre les contacts électriques par le côté de la fibre en la creusant sur quelques dizaines de micromètres selon le tronçon utilisé. En procédant ainsi, les contacts pouvaient être pris sur une plus grande surface et épargner les extrémités de la fibre utilisées pour la collection et la transmission d’un signal lumineux.

À l’aide d’une lame de scalpel et en travaillant sous une loupe binoculaire, des essais d’accès aux électrodes ont été réalisés. Toutefois, cette méthode manuelle se révèle très difficile à mettre en œuvre. En effet, la fragilité du verre est la principale difficulté, la contrainte exercée sur la fibre avec le scalpel suffit à briser la fibre. En 2018, Guo *et al.* [23] ont réalisé un système de polissage vertical de fibres optiques pour mettre à jour le cœur de leur fibre silice (SMF-28) sur lequel a été inscrit un réseau de Bragg en enlevant plusieurs dizaines de micromètres de matière (Figure V.7).

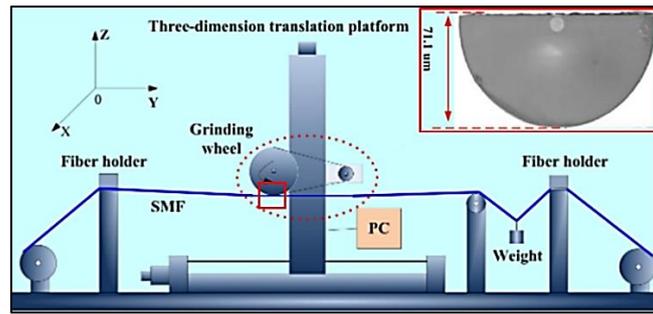


Figure V.7 - Montage de polissage de fibres selon Guo et al. [23].

Un montage de polissage horizontal inspiré de leurs travaux a été élaboré à l'ICB. Une première version, illustré en Figure V.8a,b et c consiste à poser la fibre sur un V-groove lui-même positionné sur un platine de déplacement trois axes (XYZ), puis à venir mettre la fibre en contact avec une roue de 35 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur sur laquelle est collée une bande de papier abrasif en carbure de silicium (SiC) : plusieurs roues ont été fabriquées sur lesquelles ont été collés des papiers SiC avec différentes tailles de grains pour un polissage plus ou moins sensible. Une tige située sous la roue permet à l'opérateur de tourner la roue en changeant de sens de rotation tous les 360° afin d'éviter la jointure en les deux extrémités du papier SiC qui pourrait venir endommager la fibre. Une fois la première électrode mise à jour sur plusieurs centaines de micromètres, la fibre est translattée de quelques centimètres puis tournée sur elle-même de 180° afin de pouvoir répéter l'opération de polissage et dégager la seconde électrode.

Système de polissage sur fibres – Rotation MANUELLE

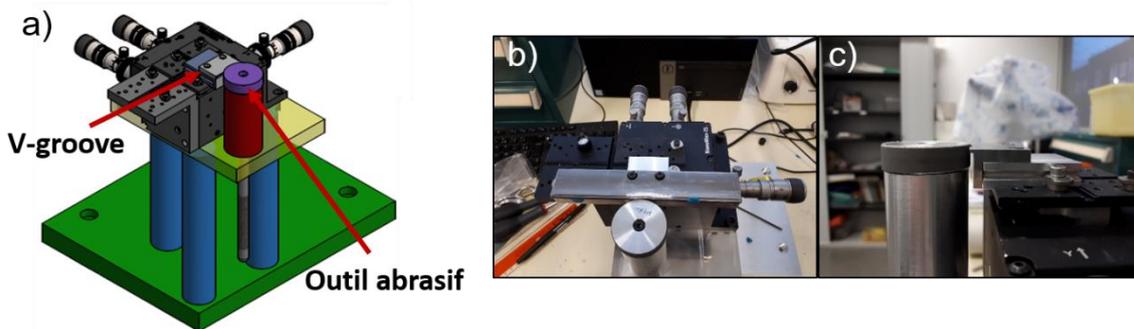


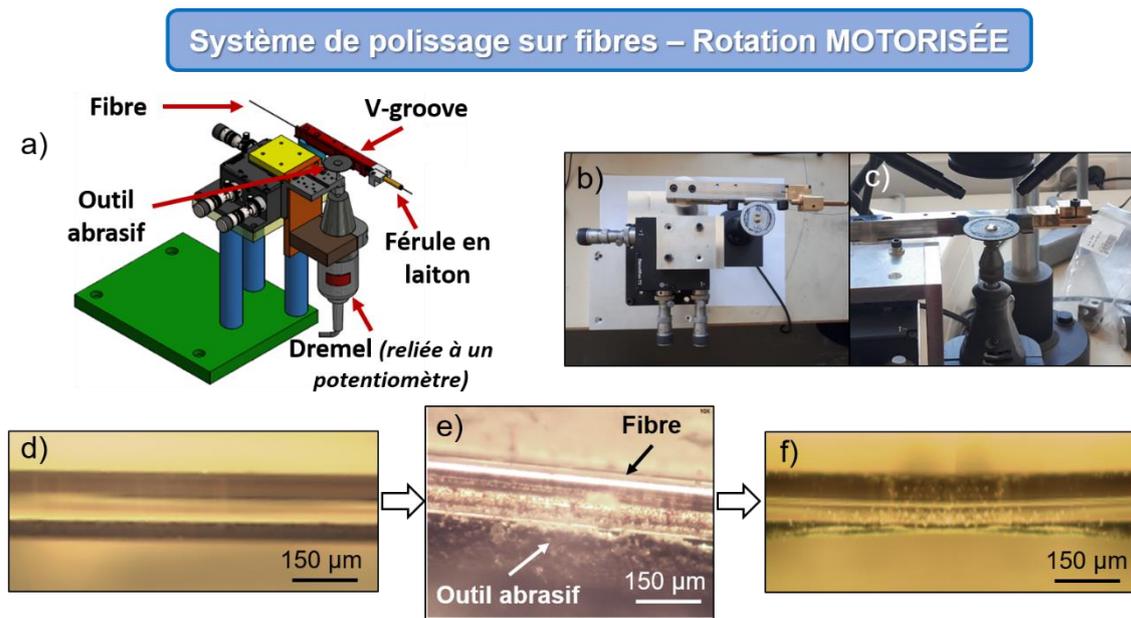
Figure V.8 - (a) Schéma et (b,c) photos du système de polissage sur fibres dont la rotation de l'outil de polissage est manuelle.

Toutefois, cette méthode imposait une vitesse de rotation fortement limitée et imposait des arrêts réguliers afin de venir remettre la fibre au contact du papier abrasif.

Une deuxième version du montage a alors été créée (Figure V.9a,b et c). Sur celle-ci la fibre est fixée et sa position ne change pas durant toute la durée de l'essai (Figure V.9d) : elle est insérée dans une fêrulle en laiton à l'extrémité (droite sur les images) du montage, puis posée sur le V-groove et maintenue de part et d'autre de la zone à éroder par des aimants. La fêrulle permet d'orienter facilement la fibre pour la positionner de façon à ce que l'outil soit le plus proche d'une électrode afin de limiter l'épaisseur de verre à retirer. Un outil de la marque Dremel est relié à une platine de déplacement selon trois axes (XYZ). L'outil abrasif est placé au contact de la fibre (Figure V.9e). Le polissage est réalisé avec un contrôle visuel en utilisant une loupe binoculaire placée au-dessus du montage (Figure V.9f) de façon à conserver un contact entre l'outil abrasif et la fibre sans pour autant « écraser » cette dernière contre le V-groove sous l'action de la rotation. Un potentiomètre permet

d’ajuster la vitesse de rotation de l’outil afin de ne pas détruire la fibre (entre 120 et 350 tours par minute selon l’outil). Plusieurs outils abrasifs ont été testés :

- un disque, de 38 mm de diamètre et 1,3 mm d’épaisseur, dont la partie abrasive est en fibres de verre. La faible épaisseur de cet outil et l’orientation de la loupe binoculaire permettent difficilement de positionner le disque à une hauteur optimale pour pouvoir polir dans de bonnes conditions. De plus, la rugosité de l’outil est trop importante, endommageant la fibre en cherchant à mettre à jour les électrodes.
- une meule à rectifier en carbure de silicium : la granulométrie de surface n’est pas suffisamment importante pour pouvoir attaquer le verre et accéder à l’électrode.
- une meule à rectifier en oxyde d’aluminium : cet outil est le meilleur testé, il permet d’accéder à l’électrode de façon la plus précise.



Toutefois, bien que les TZL soient des verres moins fragiles que les TZN, les fibres tellurites ne présentent pas la robustesse nécessaire pour être sollicitées mécaniquement d’une telle façon, quel que soit l’outil utilisé et la vitesse de rotation imposée : polir jusqu’à atteindre l’électrode nécessite d’éroder une trop importante épaisseur de matière, rendant la fibre non-manipulable par la suite. De plus, un léger voilage de l’axe de rotation de l’outil imposait une contrainte trop importante sur la fibre, menant dans la plupart des cas à sa rupture. Si ce procédé se révèle être prometteur dans le cadre de fibres plus robustes (telles que de fibres de silice, par exemple [23]), le polissage n’est, en revanche, pas une solution pour accéder aux électrodes présentes dans les fibres tellurites.

Une troisième approche, réalisée à l’IRCER, consiste à dégager l’électrode de façon « statique » : sans contact entre un outil et la fibre. Un FIB (« Focused Ion Beam » ou Sonde Ionique Focalisée) combiné à un MEB (Microscope Électronique à Balayage) est utilisé. L’acronyme MEB-FIB sera utilisé pour la suite. Le MEB-FIB utilisé ici est le modèle Crossbeam 550 de Zeiss. Le principe est le suivant : un canon ionique émet un faisceau d’ions gallium qui est focalisé sur l’échantillon, de façon à éjecter les atomes situés en surface de ce dernier. Ainsi, en « creusant », il est possible d’atteindre l’électrode la plus proche de la surface. La fibre est collée sur un support à l’aide de laque d’argent et le faisceau d’ions est émis avec une tension de 30 kV et une intensité de 15 nA.

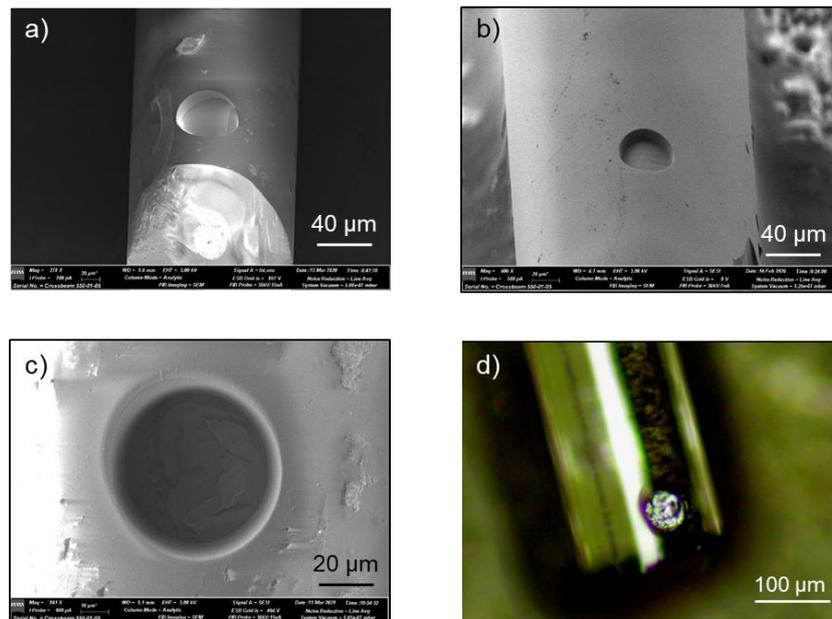


Figure V.10 – (a,b,c) Images obtenues à l’aide d’un MEB-FIB de la cavité percée pour accéder à l’électrode et (d) photo en microscopie optique de l’électrode mise à jour.

La cavité d’environ 40 μm de diamètre creusée dans la fibre à l’aide du FIB est illustrée en microscopie électronique à balayage (Figure V.10a,b,c) et en microscopie optique (Figure V.10d). On observe que les contours sont réguliers et le fond de la cavité est plat. Toutefois, à cause d’une inclinaison de 54° lors de la visualisation en position de travail, la profondeur est assez difficile à estimer. De plus, à partir d’une certaine profondeur (de quelques dizaines de micromètres), les débris se retrouvent piégés dans la cavité et ne peuvent plus être évacués. Il peut se révéler délicat de déterminer si, oui ou non, l’électrode a pu être atteinte. De plus, cette méthode demande énormément de temps : quinze heures ont été nécessaires pour obtenir un creux de 40 μm de diamètre et de 50 μm de profondeur sur cet échantillon. Un autre inconvénient est que la longueur de fibre pouvant être introduite dans la chambre n’est qu’au maximum de 5 cm, la fibre ne pouvant pas supporter un rayon de courbure suffisamment faible pour pouvoir introduire un plus long tronçon.

Ainsi, toutes les méthodes envisagées pour accéder aux électrodes présentes au sein des fibres TZL ne sont malheureusement pas concluantes, principalement à cause de la grande fragilité du verre.

3.2. Fibres hybrides verre-polymère

La fragilité étant un des problèmes majeurs rencontrés lors de l’utilisation des fibres, il est possible de leur ajouter un revêtement polymère afin d’en améliorer les propriétés mécaniques. Le gainage polymère joue également un rôle protecteur de la fibre par rapport à l’environnement extérieur en limitant son exposition (notamment vis-à-vis de l’eau atmosphérique). Dans le Chapitre 3, sur le schéma illustrant la tour de fibrage en paragraphe 2.2, deux filières de gainage ainsi que des lampes UV sont représentées et positionnées sur le trajet de la fibre entre la sortie du four et le tambour enrouleur afin d’appliquer deux couches de revêtement à la fibre. La principale raison justifiant l’application de deux couches de polymères (un premier plus souple et un second plus dur) est qu’il est important de pouvoir dégainer la fibre si besoin. En effet, lors de la mesure des pertes optiques par exemple, les clives d’entrée et de sortie ne peuvent pas être réalisées sur une fibre gainée, d’où la nécessité de pouvoir localement ôter le polymère. Pour cela, l’utilisation d’un premier polymère, disposant d’un faible module d’Young afin de pouvoir le décoller (en le plongeant dans un solvant pour le relaxer) est placé au contact de la fibre (on parlera dans la suite de « polymère interne ») Ce polymère ne peut être utilisé seul car la fibre n’est pas manipulable avec cette couche uniquement (effet collant, même après la polymérisation). C’est pourquoi un autre polymère plus dur, réticulé et capable de protéger la fibre (en résistant notamment à l’écrasement) est appliqué en

extérieur (il s’agit du « polymère externe »). Ce dernier ne peut également pas être utilisé seul car il ne peut être enlevé de la fibre.

Pour procéder au gainage de la fibre, les filières (chacune étant initialement divisée en deux parties) sont assemblées avec précaution autour de la fibre, lors du fibrage, de façon à pouvoir la gainer avec deux couches de polymères différents comme schématisé en Figure V.11a. La filière placée en position la plus haute, dont le diamètre de sortie mesure 300 µm, reçoit la couche de polymère interne (polymère le plus souple) qui est au contact de la fibre optique et dont le rôle doit être d’absorber les chocs. Lors de son passage dans cette première filière, la fibre de verre entraîne donc la résine qui, lors de son passage au niveau de la première rangée de lampes UV, est polymérisée. La fibre et son polymère interne passent ensuite dans la seconde filière (de diamètre plus important : 420 µm en sortie) placée plus bas sur la tour, et sont englobés par le polymère externe qui sera polymérisé à son tour lors du passage dans la seconde lampe UV.

La clive d’une fibre gainée avec les deux polymères est observée en microscopie optique comme illustré en Figure V.11b.

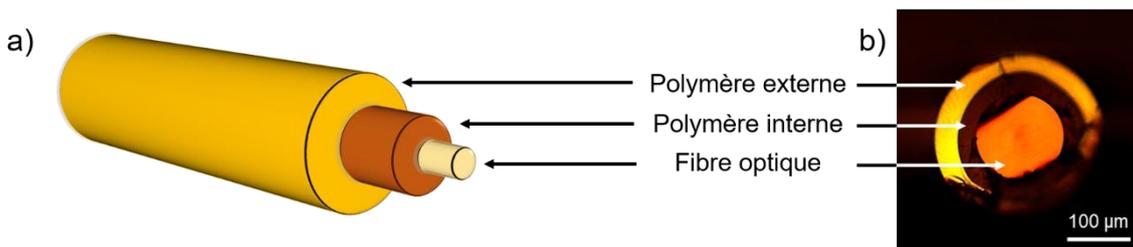


Figure V.11 – (a) Schéma d’une fibre optique avec un revêtement en deux couches et (b) photo en microscopie optique à transmission d’une section de fibre tellurite avec les deux polymères.

D’après les fiches techniques des produits fournies par le fabricant, les résines photopolymérisables employées sont de type acrylate. Ce type de résine est réputé pour sa facilité de mise en œuvre et son temps de polymérisation très court sous un éclairage important [24]. Ces résines comportent des monomères (ou des oligomères) téléchéliques dont une formule générique est donnée en Figure V.12. Les doubles liaisons réactives CH=CH₂ situées aux extrémités des oligomères vont former des nœuds de réticulation au moment de la photopolymérisation. Les résines ont été analysées avant leur utilisation à l’aide d’un spectromètre IR-TF Nicolet iS10 en mode ATR (Réflectance Totale Atténuée), confirmant la famille du polymère : il s’agit bien de résines de type acrylate car leurs spectres (non reportés ici) présentent chacun une bande centrée à 1725 cm⁻¹ relative au groupement ester. Le groupement R central (Figure V.12) est probablement un groupement court, constitué d’un cycle aromatique, laissant donc assez peu de mobilité à la macromolécule entre les nœuds de réticulation et rendant ainsi le polymère rigide. De plus, il est précisé dans la fiche technique des produits que la formulation comprend également des monomères multifonctionnels (avec un nombre de doubles liaisons supérieur à deux), complexifiant davantage le réseau réticulé.

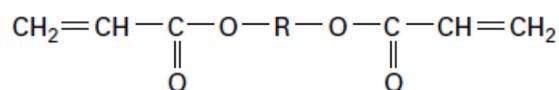


Figure V.12 - Formule semi-développée générique d’un oligomère téléchélique.

Des tests ont été réalisés dans le cadre d’une caractérisation mécanique sur fibres. Pour cela, plusieurs caractéristiques ont été mesurées :

- La résistance à la fibre en traction est définie par la contrainte à la rupture σ en MPa. Une plateforme multifonction Vytran GPX3000, utilisée notamment pour souder deux fibres optiques bout à bout, est utilisée. Celle-ci dispose, en outre, de deux chariots, dotés de

capteurs de force, dont la position peut être contrôlée. Vingt tronçons de longueur identique sont testés pour chaque catégorie de fibres : « fibre seule », « fibre + polymère externe » et « fibre + polymères interne & externe ». Pour chaque test, la tension (en grammes) à la rupture et le diamètre de la fibre considérée seront relevés pour déterminer la valeur de la contrainte à la rupture.

Le module de Weibull est déterminé à partir des mesures précédentes. Dans le modèle développé par W. Weibull, un verre est composé, selon une supposition de A.A. Griffith (ingénieur Anglais du début du XX^e siècle) d'une multitude de défauts à sa surface. Ces défauts (qui peuvent naturellement être de tailles différentes) seraient responsables, après s'être agrandis au cours du test en tension, de la rupture critique de la fibre. Weibull s'est inspiré de l'image d'une chaîne constituée de maillons en série pour exprimer la relation entre la dimension d'une éprouvette et sa résistance mécanique. La probabilité de rupture P_f du matériau soumis à une contrainte σ s'exprime, à partir de la loi de Poisson, de la façon suivante [25,26]:

$$P_f = 1 - \exp\left(-V\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (V. 3)$$

Avec σ_u la contrainte seuil en-dessous de laquelle la probabilité de rupture est nulle (généralement prise égale à 0), σ_0 un facteur de normalisation (sans signification physique) et m le module de Weibull (qui décrit la dispersion en taille des défauts).

La relation (IV.3) est ensuite linéarisée (à l'aide du logarithme népérien) pour extraire le module de Weibull m [25,26] :

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P_f}\right)\right) = m \ln(V) + m \ln(\sigma) + m \ln(\sigma_0) \quad (V. 4)$$

Pour estimer P_f expérimentalement, les valeurs de contraintes obtenues à partir des couples tension/diamètre collectés lors des $N=20$ essais de chaque série sont classées dans l'ordre croissant. Chaque test est ensuite indexé par un nombre i (compris entre 1 et 20) :

$$P_f = \frac{i}{N+1} \quad (V. 5)$$

En traçant $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P_f}\right)\right)$ en fonction de $\ln(\sigma)$, le module de Weibull m est alors défini comme la pente de la courbe obtenue. Il est à noter qu'une valeur élevée de m correspond à une population de défauts dont les tailles sont peu dispersées [27].

- Le rayon de courbure est mesuré manuellement : il s'agit simplement de réaliser une boucle avec la fibre, puis de tirer sur une extrémité afin réduire le périmètre de la boucle. Inévitablement, le diamètre (et donc le rayon de la boucle) diminue. Il suffit de lire sur le régllet le diamètre de la fibre au moment où celle-ci cède pour en obtenir le rayon de courbure (en divisant simplement par 2). Cette méthode est évidemment peu précise (incertitude de l'ordre de 6 mm sur le diamètre), dépend du mode de réalisation, mais permet de comparer qualitativement les différentes fibres gainées. Dans sa thèse, G. Delaizir [28] présente une méthode du rayon de courbure utilisant une machine de compression et deux petits mords rainurés pour tenir la fibre. Dans ce cas, la fibre ne fait pas un tour complet mais seulement un demi-tour. À l'aide de la distance entre les mords à la rupture, il est possible de remonter au rayon de courbure critique en prenant en compte que, lors de ces tests, la fibre plie plutôt sous une forme parabolique que circulaire. Faute de moyens matériels, cette méthode n'a pas été mise en place à l'ICB.

Les différents résultats des mesures effectuées sont répertoriés dans le Tableau V.3. Il est à noter que les trois types de tronçons étudiés (fibre seule, fibre + polymère externe, fibre + polymères interne & externe) sont issus d'un seul et unique fibrage. La fibre de verre est une fibre monoindice de composition TZL 65-30-5 (i.e. composition de gaine) avec un diamètre valant entre 150 et 180 μm .

Tableau V.3 - Mesure des propriétés mécaniques de trois profils de fibres.

Contrainte à la rupture (MPa)		Module de Weibull	Rayon de courbure (mm ± 3 mm)
En considérant la surface totale	En considérant la surface de la fibre de verre uniquement		
Fibre seule ($\phi \sim 150$ à $180 \mu\text{m}$)			
55 (ec = 18,2)		3,1	25
Fibre + Polymère externe ($\phi \sim 275 \mu\text{m}$)			
46 (ec = 5,7)	109 (ec = 13,7)	7,7	16
Fibre + Polymères interne & externe ($\phi \sim 285$ à $300 \mu\text{m}$)			
51 (ec = 5,5)	96 (ec = 6,5)	19,4	27

ec : écart-type

Il a été constaté expérimentalement lors des essais en traction que, dans le cas où deux couches polymères (interne et externe) sont appliquées, seule la fibre de verre se rompra au centre du revêtement, ce dernier restant intact. Au contraire, dans le cas où seul le polymère externe est appliqué, l’ensemble ‘fibre + polymère’ se rompt. Bien que peu d’informations soient fournies par le fabricant sur le polymère interne, il est envisageable que les chaînes de ses oligomères soient plus longues et moins riches en cycles aromatiques, laissant plus de liberté à la résine polymérisée et expliquant ainsi sa souplesse. Concernant la fibre gainée avec le polymère externe seul, ce dernier présente une raideur telle qu’il ne peut pas supporter la contrainte appliquée et la fracture est obtenue (à la fois au niveau du verre et du polymère) pour une plus faible valeur que pour la fibre de verre seule (46 MPa contre 55 MPa).

Bien que dans un cas, seule la fibre se rompt (fibre avec les deux polymères) et que dans l’autre cas, la fibre et son polymère unique se fracturent en traction (fibre + polymère externe), il est difficile de comparer des valeurs de contraintes en considérant uniquement la surface de la partie qui se rompt. D’autant plus que nous ne connaissons pas la répartition de la contrainte entre les différents matériaux. La valeur de la contrainte à la rupture est donc, dans un premier temps, déterminée pour la surface totale ‘fibre + polymère(s)’. On remarque donc dans la première colonne du Tableau V.3 que la valeur de contrainte à la rupture de la fibre avec les deux couches de polymères est faiblement supérieure à celle obtenue avec le polymère externe uniquement (51 MPa contre 46 MPa). Au regard des valeurs des écarts-types, les valeurs sont cependant assez similaires pour les trois configurations (la fibre seule semble même présenter la meilleure résistance à la traction : 55 MPa). Cependant, en ramenant la valeur de la tension appliquée uniquement au diamètre de la fibre de verre, sans prendre en considération l’épaisseur de polymère(s) appliquée, on remarque dans la deuxième colonne du Tableau V.3, que les polymères présents autour de cette dernière offrent toutefois un soutien mécanique à cette dernière. En effet, en considérant uniquement le diamètre de la fibre pour la détermination de la contrainte à la rupture, l’application de polymère(s) semble permettre à la fibre de verre d’augmenter sa résistance à la traction de 55 MPa à 109 MPa pour la fibre avec le polymère externe et à 96 MPa avec les deux polymères. En considérant les écarts-types associés à ces valeurs, les valeurs des contraintes à la rupture, pour des fibres avec uniquement le polymère externe ou bien avec les deux polymères, sont quasi-similaires. Pourtant, quelle que soit la configuration adoptée pour déterminer la valeur de la contrainte à la rupture, l’écart-type est bien plus élevé pour la fibre nue (18,2 MPa) que pour la fibre avec le polymère externe ou les deux polymères (respectivement 13,7/5,7 MPa et 6,5/5,5 MPa). Cela laisse supposer que le gainage uniformise la fibre et gomme d’éventuels défauts de surface ponctuels pouvant affecter certains tronçons étudiés contrairement à d’autres. Cette hypothèse tend à être confirmée avec la détermination du module de Weibull (voir Figure V.13 ci-dessous) : pour la fibre de verre seule, la valeur du module est faible (3,1), indiquant une grande distribution de la taille des défauts. La valeur du module augmente lorsque la fibre est gainée avec le

polymère externe uniquement (7,7), puis avec les deux polymères (19,4), laissant penser que le gainage uniformise la fibre en diminuant la distribution de taille des défauts.

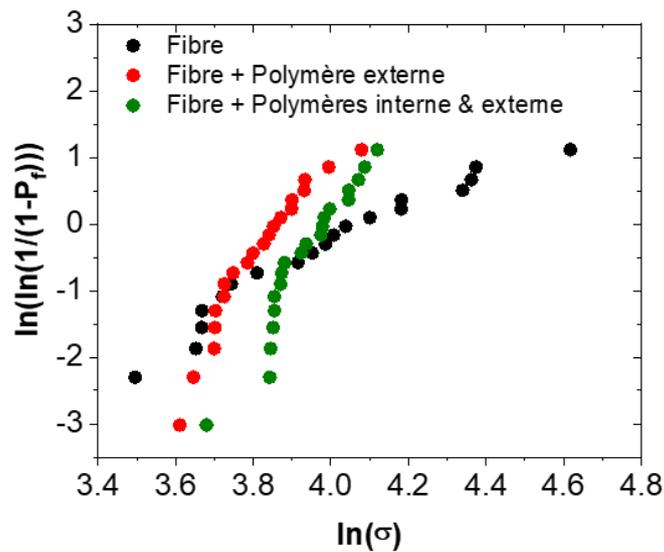


Figure V.13 - Représentation graphique de l'équation de probabilité linéaire pour les trois profils de fibres.

Concernant les résultats de la mesure du rayon de courbure des fibres, on observe que, bien que le diamètre total soit plus important, la résine externe améliore la résistance de la fibre en flexion comparée à la fibre seule. Cependant, une fibre avec les deux polymères semble redevenir aussi fragile en flexion qu'une fibre nue : lors des tests, seule la partie vitreuse de la fibre gainée avec les deux polymères se rompt, comme cela a déjà été observé lors des tests en tension. Le polymère secondaire améliore, quant à lui, indéniablement le rayon de courbure critique de la fibre. Une hypothèse pour expliquer cette différence est que dans le cas d'un gainage avec uniquement le polymère externe, ce dernier étant rigide et collé à la fibre, des forces de traction et de compression peuvent interagir et se compenser, comme illustré en Figure V.14. Aux interfaces verre-polymère, les forces mises en jeu sont opposées sur chacun des matériaux : sur la partie supérieure de la courbure, à l'interface verre/polymère, le verre sera en traction alors que le polymère sera en compression (on considère la partie concave de la courbure). Cette interaction n'a sans doute pas lieu (ou est fortement atténuée) dans le cas d'une fibre gainée avec les deux polymères, car le polymère interne « absorbe » les forces mises en jeu, ne leur permettant pas de se compenser l'une et l'autre.

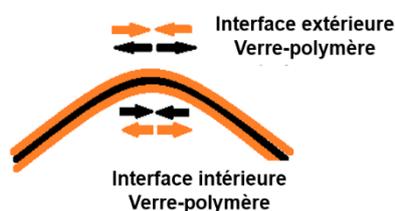


Figure V.14 - Forces mises en jeu aux interfaces verre-polymère lors d'un test de courbure.

Il pourrait être intéressant de tenter d'améliorer les propriétés mécaniques en faisant varier les épaisseurs des différents polymères appliqués à la fibre. Cependant, ne disposant pas d'autres diamètres de filières que ceux utilisés, cet aspect ne sera pas étudié.

Une alternative aux deux couches de polymères appliquées pourrait être de trouver une résine polymère qui regroupe les avantages des deux polymères ici exposés : l'aptitude au dégainage du polymère interne et la facilité de manipulation du polymère externe (sans l'effet collant induit après l'application du polymère interne). Nous avons effectivement pu constater que le polymère externe,

comme mentionné au début de cette partie, ne se dégainé pas correctement. En effet, on observe en Figure V.15a que la fibre gainée uniquement avec ce polymère n'a pu être dégainée qu'à certains endroits, probablement sur des défauts locaux et ce, sous la forme de cassures. Cela rend donc son utilisation, en tant que polymère unique, impossible. C'est pourquoi, il est nécessaire de disposer, en complément de ce polymère externe, d'un polymère interne qui se relaxe plus facilement et permet donc le dégainage de la fibre (Figure V.15b). Le principal avantage du polymère interne réside donc dans son aptitude à permettre le dégainage, car il ne présente qu'un intérêt limité d'un point de vue mécanique (et uniquement dans le cas de la résistance à la traction selon le diamètre considéré pour le calcul de la contrainte à la rupture).

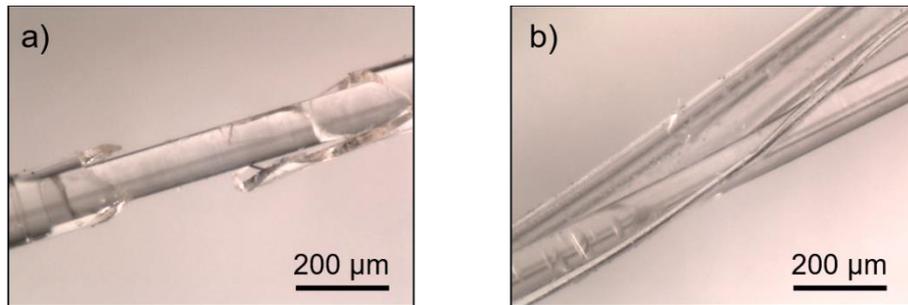


Figure V.15 - Observation à la loupe binoculaire du dégainage (a) d'une fibre avec seulement la couche externe et (b) d'une fibre avec deux couches de polymères (interne et externe).

L'utilisation de polymères sous la forme de résines à appliquer lors du fibrage ne présente finalement que peu d'avantages du point de vue de la résistance mécanique. De plus, si ces résines sont appliquées à une fibre de verre dans laquelle sont insérées des électrodes métalliques, cela n'en facilite pas l'accès. C'est pourquoi, afin de s'affranchir à la fois des problématiques de gainage/dégainage des couches de polymères appliquées autour de la fibre ainsi que de la fragilité de cette dernière lorsque les électrodes sont directement insérées dans le verre, une autre méthode sera privilégiée.

3.3. Fibres hybrides polymère-métal

Une alternative consiste à disposer les électrodes directement dans un tube de polymère destiné à être fibré, avant d'y insérer (après le fibrage) une fibre optique multimode en verre de tellurite. Il s'agit ici d'utiliser les avantages de mise en forme des polymères pour la fabrication de fibres « robustes » à partir desquelles il sera relativement aisé de réaliser la connexion à l'électrode. Il s'agit ici de procéder à deux fibrages en parallèle : fibrage d'un tube creux en polyéthersulfone (PES) et fibrage d'une fibre multimode tellurite. Cet aspect des fibres hybrides est directement mis en pratique à partir des travaux réalisés par Strutynski *et al.* [29] à l'ICMCB (Bordeaux) avec une fibre multimode en silice insérée dans une fibre en PES creuse dans laquelle sont insérées deux électrodes en étain. L'objectif de ce dispositif fibré est de réaliser de la spectroscopie de plasma dans le visible et l'infrarouge en générant un arc électrique à une extrémité de la fibre en PES et en collectant le signal lumineux avec la fibre tellurite.

3.3.1. Fabrication de la préforme et fibrage

Un barreau de 19 mm de diamètre en PES a été percé au centre selon un diamètre de 5 mm. Ce trou central est entouré de deux trous de 1,5 mm. Des fils d'étain ont été introduits dans les deux trous de 1,5 mm de diamètre, alors que celui du centre reste vide. Le PES a été sélectionné car il présente une T_g élevée pour un polymère (225°C), permettant ainsi d'être co-fibré avec l'étain, ce dernier disposant d'une température de fusion de 232°C, rendant ainsi un fibrage à 300°C réalisable. Le diamètre de la fibre a été minutieusement contrôlé lors de l'étirage afin que le diamètre du trou central soit d'environ 150 μm , soit un diamètre extérieur de 620 μm . Les électrodes sont séparées entre elles d'environ 300 μm (distance centre à centre). La T_g du PES lui permet de supporter, dans une

certaines mesures, des effets thermiques induits par la génération d'un plasma (pour lequel une tension de l'ordre du kilovolt sera appliquée) à hauteur de la clive, entre les deux électrodes. L'étain est d'ailleurs un matériau offrant une valeur de conductivité électrique de $8,6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ [30], alors que le PES présente quant à lui une rigidité diélectrique d'environ $15,5 \text{ kV.mm}^{-1}$ [31] lui permettant de supporter la haute tension qui sera appliquée.

La robustesse mécanique de la fibre PES (schématisée en Figure V.16a) ainsi que sa transparence dans le visible permettent d'éroder de façon relativement aisée le polymère manuellement (à l'aide d'un scalpel) afin de mettre à jour les électrodes, tel qu'illustré en Figure V.16b sur environ 1 mm de long. Après avoir mis à nu les électrodes, les contacts sont pris à l'aide de laque d'argent et d'un fil de cuivre de $120 \mu\text{m}$ de diamètre entortillé à leur niveau autour de la fibre PES.

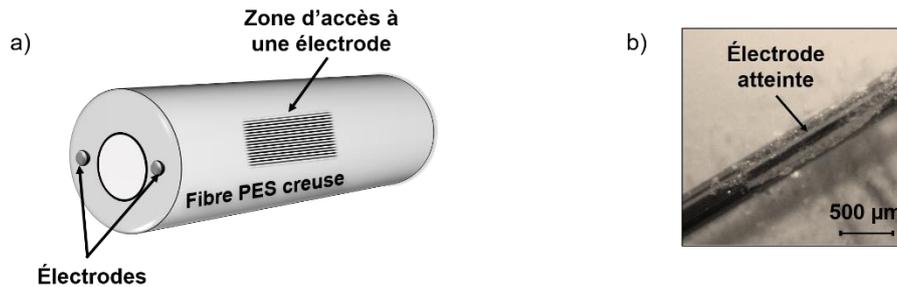


Figure V.16 – (a) Schéma de la fibre PES creuse et (b) photo d'une des électrodes mise à jour.

3.3.2. Dispositif de génération d'arcs et premières caractérisations

La Figure V.17a illustre, en microscopie optique, la clive d'une fibre PES (ici, sans fibre tellurite insérée dans la partie centrale) avant l'essai de génération d'arcs. Comme mentionné précédemment, il s'agit ici de générer, à l'extrémité du dispositif fibré, une décharge lumineuse par claquage dans un gaz en courant continu. Une différence de potentiel supérieure à la tension de claquage du gaz (ici l'air) est appliquée entre les deux électrodes de la fibre. Un arc est alors généré et un signal lumineux est émis, principalement dans le visible et le proche infrarouge. Ce signal est dû à des excitations-désexcitations issues des différentes espèces constituant le plasma (atomes, ions, électrons). Les raies d'émission sont donc caractéristiques du gaz présent entre les deux électrodes. En pratique, lorsque le claquage a lieu, la tension chute en dessous de la limite de claquage dans l'air, ce qui met un terme à la décharge. Cependant, comme l'alimentation impose en continu la différence de potentiel, la tension entre les deux électrodes augmente à nouveau pour dépasser la limite de claquage dans l'air, provoquant une nouvelle décharge, et ainsi de suite. On observe donc une succession d'arcs électriques cadencés à quelques dizaines de Hertz. Pour réaliser cette expérience, une alimentation électrique de la marque Elektro-Automatik, modèle EA-PS 2042-20B (courant continu : CC) est utilisée puis raccordée en sortie à un module de haute tension (convertisseur CC-CC) de la marque Brandenburg, modèle 4479. Ce modèle de module haute tension dispose d'une puissance de 2W, et est capable de délivrer une tension en sortie de 0 à 2 kV. Un potentiomètre externe permet de faire croître progressivement la tension jusqu'à atteindre une valeur seuil à partir de laquelle l'arc électrique sera déclenché. Le déclenchement de l'arc est observé, dans cette configuration, pour une tension située entre 1,2 et 1,3 kV. La Figure V.17b illustre, en microscopie optique, l'endommagement de la clive, noircie à cause de la chaleur. Cette même clive est observée au MEB (Figure V.17c et d). L'analyse EDX (Énergie Dispersive de Rayons X) réalisée montre un « pont » de carbone (issu du PES) entre les deux orifices des électrodes [32] qui peut être dû à un effet dit « de décharge superficielle » (ou de contournement, c'est-à-dire un claquage ayant lieu, ici, dans l'air) liée à un courant trop important [33]. D'après la littérature, ce type de décharge est assez agressif et induit une dégradation chimique, ainsi qu'une érosion par bombardement ionique de l'environnement des électrodes. En effet, la dégradation des matériaux proches de l'arc (tels que le polymère ici) ne doit pas former un dépôt conducteur, au risque d'induire des nouvelles conductivités menant à la formation de décharges

parasites [34] et dégradant encore davantage la clive, stoppant l’arc. De plus, on peut distinguer sur la Figure V.17d que l’électrode en étain située à droite n’est plus visible sur le plan de la clive. Cette observation est confirmée en Figure V.17e, par une vue latérale de la fibre PES en microscopie optique. Il est possible de distinguer que l’électrode en question a été fortement endommagée sur plus de 500 μm .

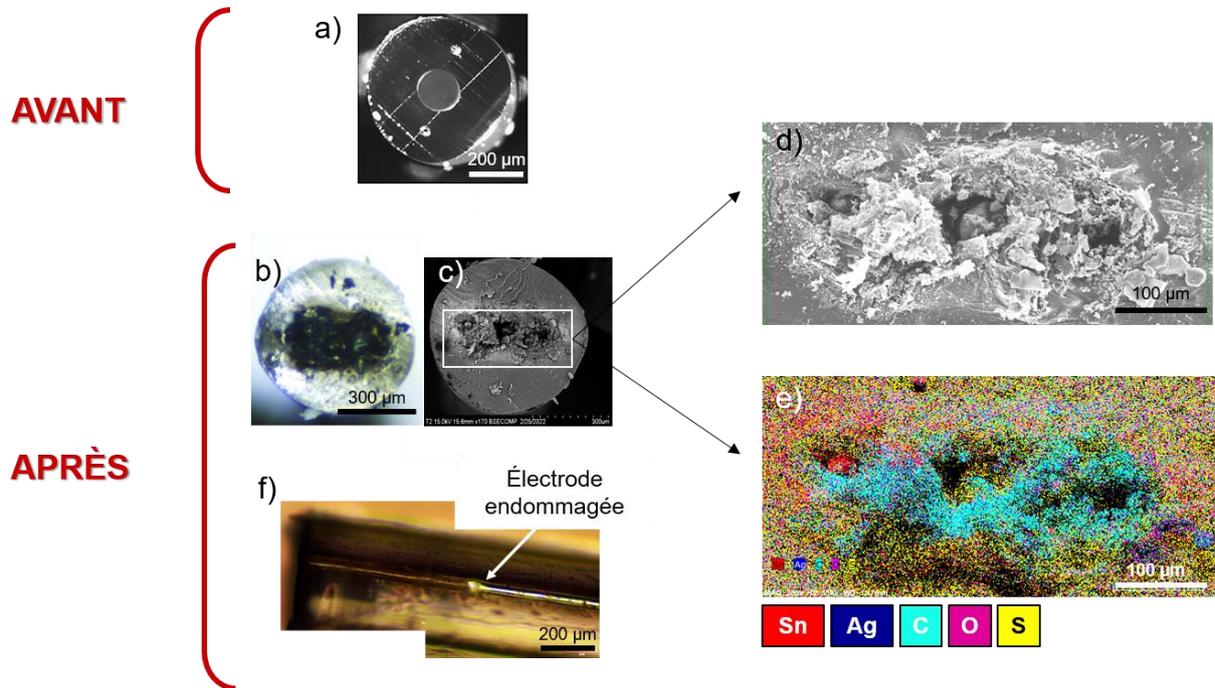


Figure V.17 - (a) Photo de la clive de la fibre PES avant l’essai en microscopie optique. (b) Photo de la clive de la fibre PES après l’essai en microscopie optique, (c) au MEB, (d) grossissement sur la partie centrale de la clive, (e) analyse par EDX et (f) illustration au microscope optique de l’électrode vue latéralement.

Il paraît donc important, à la vue des précédentes observations, de limiter le courant, c’est-à-dire le flux des porteurs de charge, dans le circuit. En effet, l’arc électrique ayant ici été amorcé pour une tension comprise entre 1,2 et 1,3 kV, le courant associé était de 1,5 à 1,7 mA. L’objectif du montage suivant est donc de réduire ce courant sous 1,5 mA.

3.3.3. Amélioration du dispositif et première acquisition spectrale

Afin de limiter le courant, un second dispositif a été mis en place utilisant une alimentation en courant continu Heinzinger LNG 50-2 auquel est relié un module d’amplification dont la puissance d’alimentation est ici d’environ 0,14 W. La fibre est raccordée de la même façon que précédemment. La différence de potentielle appliquée avec ce module au moment de la génération de la décharge électrique est relevée à environ 1,4 kV. Ainsi, le courant impliqué dans l’arc est, quant à lui, estimé inférieur d’un ordre de grandeur à celui observé précédemment. De plus, la succession d’arcs générée est durable dans le temps (tenue de plusieurs minutes).

Une fibre tellurite multimode $T_{70L_{0,75}/T_{65}}$ dont le cœur est purifié (obtenue par Built-in Casting, fibre fabriquée et exploitée dans le Chapitre 4) est donc insérée dans la fibre PES afin de pouvoir collecter le spectre de l’arc électrique dans l’air. Le diamètre de la fibre tellurite a été contrôlé durant le fibrage pour être d’environ 120-130 μm , afin de pouvoir l’introduire dans le creux de 150 μm de diamètre de la fibre PES comme illustré en Figure V.18. À 800 nm, l’ouverture numérique de cette fibre tellurite est de 0,23.

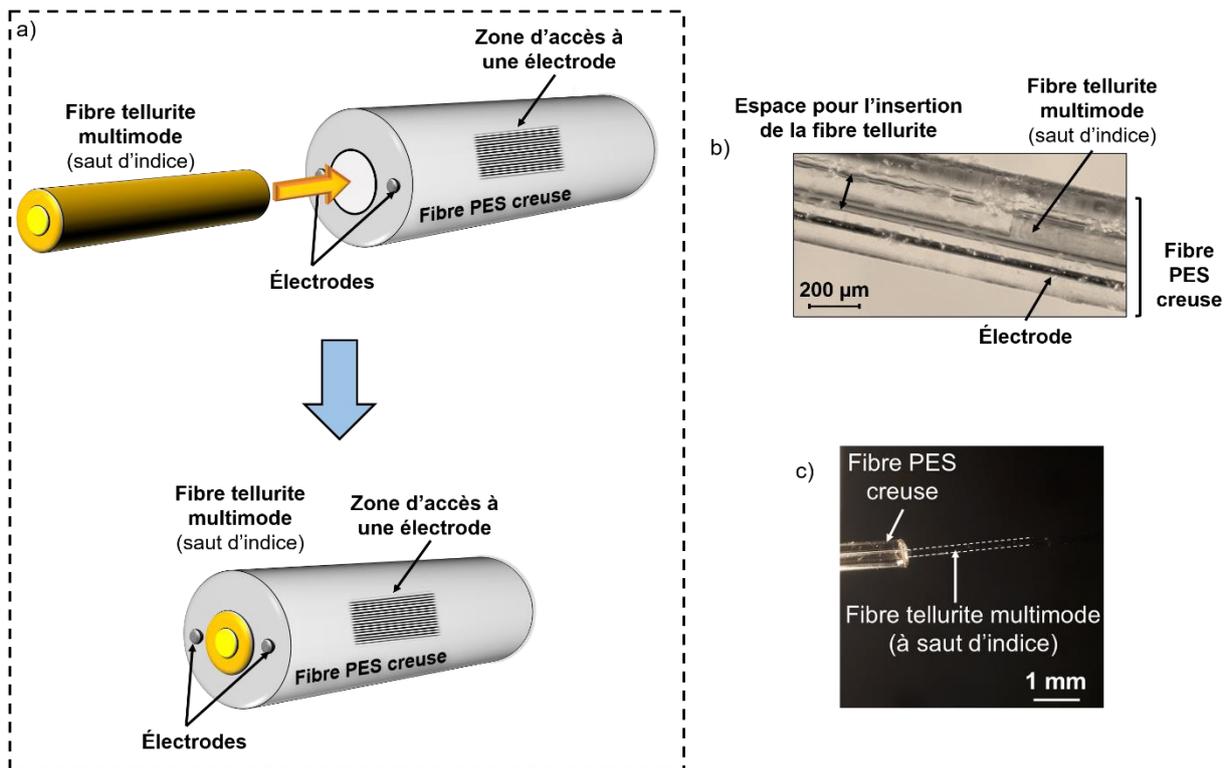


Figure V.18 – (a) Schéma de l’insertion d’une fibre tellurite multimode dans la fibre PES creuse et résultat final, (b et c) photos obtenues à l’aide d’une loupe binoculaire illustrant l’insertion.

Une succession d’arcs électriques (ou plasma) est générée dans l’air en extrémité de fibre PES entre les deux électrodes en étain, à l’entrée de la fibre tellurite multimode. Cette dernière va collecter le signal lumineux et le transmettre à un spectromètre SpectroVio II (dont la gamme spectrale s’étale de 470 à 900 nm). Le dispositif est schématisé en Figure V.19a. Afin de générer l’arc à l’extrémité souhaitée, une des électrodes est sectionnée, en amont, à une des extrémités. La courbe d’atténuation de la fibre tellurite (tracée à partir des données acquises par la méthode du Cut-Back avec ce même spectromètre) est reportée en Figure V.19b pour une fenêtre allant de 590 à 900 nm, et le spectre collecté (pour la même gamme de longueurs d’ondes) via la succession d’arcs électriques générés dans l’air en Figure V.19c. De façon à collecter suffisamment de signal, l’acquisition est effectuée pendant plusieurs dizaines de secondes. Le spectre mesuré est donc une moyenne des spectres accumulés sur un nombre important de décharges successives.

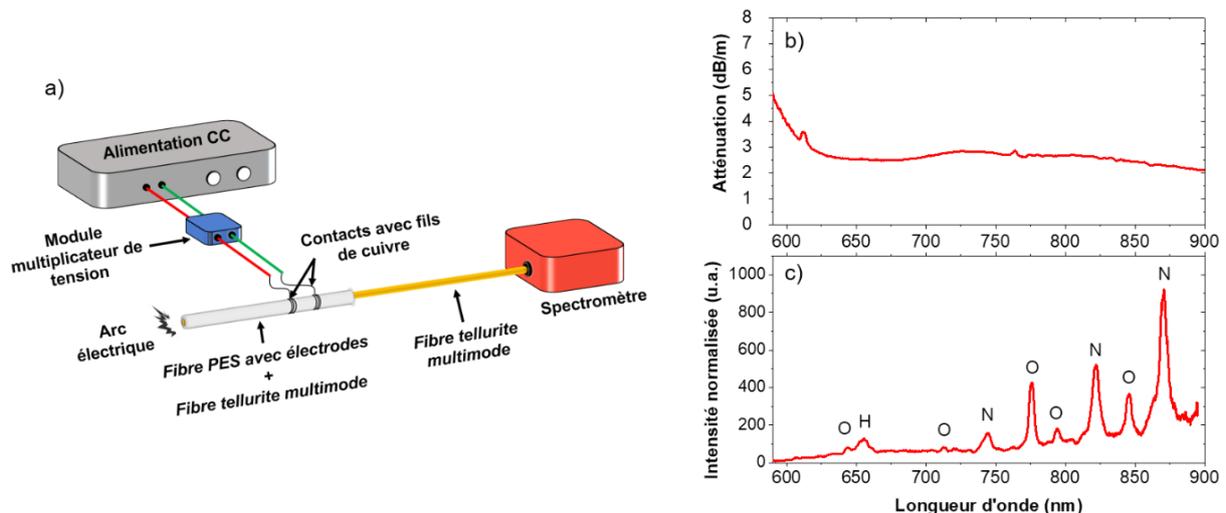


Figure V.19 – (a) Dispositif de génération d’arcs et de collection du signal, (b) spectre des pertes optiques de la fibre tellurite employée pour la détection et (c) spectre enregistré dans l’air.

La courbe d’atténuation de la fibre tellurite, reportée en Figure V.19b, montre une valeur de fond continu d’environ 2,5 à 3 dB/m. Pour des longueurs d’ondes inférieures à 625 nm, les pertes optiques augmentent, dues au Band-Gap du verre. Toutefois, au-delà de 625 nm, le spectre montre distinctement (grâce au diamètre de cœur important, facilitant la détection) des pics d’émission pouvant être reliés, grâce aux données disponibles dans la littérature, à l’hydrogène, l’oxygène et l’azote [35], éléments présents dans l’air ambiant.

Des améliorations ou modifications portant sur la géométrie de la fibre peuvent encore être apportées telles que la modification de la géométrie des électrodes, leur nombre ou la distance les séparant, notamment en s’appuyant sur la loi de Paschen. Cette loi traduit la variation de la tension de claquage en fonction du produit de la pression du gaz environnant et de la distance entre les électrodes. La courbe résultante est une courbe dite « en V ». Ainsi, à pression constante, seule la distance inter-électrode sera déterminante dans la valeur de tension minimale à appliquer pour permettre le déclenchement d’un arc. De plus, des acquisitions de spectres réalisées à partir d’autres espèces gazeuses peuvent être envisagées, afin d’exploiter la fenêtre de transparence de cette fibre couvrant le proche IR et une partie du moyen-IR (se reporter au Chapitre 4, Figure IV.21b). Cette application est envisageable car le plasma émet, lui-même, également dans l’IR [36].

Toutefois, la spectroscopie d’un gaz (ici, l’air ambiant) n’est pas la seule analyse pouvant être réalisée à partir des fibres tellurites. Comme mentionné ci-dessus, leur gamme de transparence couvre aussi une partie du domaine IR. Elles peuvent donc être exploitées pour des longueurs d’ondes, plus élevées, notamment pour la génération d’un supercontinuum dans le proche IR qui servira de source lumineuse pour réaliser de l’imagerie multimodale.

4. FIBRES OPTIQUES POUR L’IMAGERIE MULTIMODALE

Selon la définition donnée par Zeineldin *et al.* [37], l’imagerie multimodale fait référence à l’acquisition d’images par la combinaison de plusieurs signaux issus de différentes techniques. Cela permet de compléter les informations obtenues et d’en améliorer la qualité (imagerie par résonance magnétique, spectroscopies Raman, fluorescence [38], signaux de seconde harmonique, etc.). Ce type d’imagerie dans les fibres s’est considérablement développé dans les vingt dernières années avec l’essor des fibres optiques microstructurées [39] très utilisées pour la génération de supercontinuum [40]. Des supercontinua dans des fibres microstructurées en silice dont le spectre couvrait le domaine du visible, jusqu’à 1,6 μm ont été générés [41] : les faisceaux polychromatiques monomodes obtenus ont été employés pour réaliser de l’imagerie linéaire et non-linéaire à partir d’impulsions

femtosecondes, picosecondes ou subnanosecondes [42,43]. Plus récemment, les fibres optiques multimodes ont aussi été exploitées pour réaliser de l'imagerie dans le domaine du visible et du proche infrarouge [44], en utilisant notamment la fluorescence, via l'absorption d'un ou de plusieurs photons. L'utilisation d'une fibre multimode est toutefois à double tranchant : en effet, si cela présente l'avantage de faciliter le couplage du faisceau dans le cœur de la fibre, l'inconvénient est, qu'en sortie de fibre, le signal présente une certaine déformation, à la fois spatiale et temporelle, limitant ainsi la résolution de l'image obtenue. Des techniques peuvent être mises en œuvre (deep-learning et modulateurs spatiaux de lumière) pour essayer de solutionner ce problème [45]. Il est aussi possible de se servir d'effets non-linéaires tels que l'auto-nettoyage de mode, dont l'utilisation a déjà été reportée dans la littérature pour des fibres à gradient d'indice en silice [46] ainsi que pour des matériaux autres que la silice [47], afin d'obtenir en sortie d'une fibre multimode un faisceau quasi-monomode, permettant d'obtenir des images de haute résolution. Cependant, dans le cas de la silice, le large diamètre du cœur implique l'utilisation d'une grande longueur de fibre (plusieurs mètres) pour obtenir un élargissement spectral suffisant, à cause de la très faible non-linéarité de la silice. Ainsi, les dispersions modale et chromatique vont induire un étalement des impulsions, avec une diminution de l'intensité. L'utilisation de fibres multimodes fabriquées à partir de verres hautement non-linéaires (tels que les tellurites) semble donc être une solution. Ces fibres permettraient d'obtenir un élargissement spectral significatif à partir de quelques dizaines de centimètres (des segments de fibre relativement courts peuvent donc être utilisés), réduisant ainsi l'impact de la dispersion sur le signal de sortie.

Ici, une fibre tellurite multimode à saut d'indice de sections de cœur et de gaine rectangulaires est fabriquée pour générer un supercontinuum. Comme mentionné précédemment, la haute non-linéarité des tellurites fait de cette fibre multimode un candidat très intéressant pour la génération de supercontinuum (SCG) à partir de courtes longueurs de fibres avec un faible impact de la dispersion sur le signal. Le SC est ensuite utilisé pour imager les cellules d'un échantillon en excitant les différents fluorochromes présents à sa surface par l'absorption de deux ou trois photons. Il s'agit ici d'exploiter la susceptibilité de troisième ordre des tellurites dans de courts segments de fibres optiques pour réaliser de l'imagerie non-linéaire avec une résolution spatiale tout à fait acceptable pour l'exploitation d'un faisceau multimode.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'Institut de Recherche XLIM de Limoges (UMR 7252).

4.1. Fabrication de fibres tellurites à cœur rectangulaire et SCG

Il a été démontré dans la littérature que la géométrie rectangulaire offre des fonctions intéressantes telles qu'une biréfringence plus élevée ou une meilleure gestion des effets thermiques que des fibres au profil plus conventionnel (circulaire). En effet, dans le cas d'une géométrie rectangulaire, le côté le plus long permet de faciliter l'évacuation de la chaleur (le rapport surface/volume est plus favorable) [48,49]. Ainsi, il est possible, par la limitation des effets thermiques, pour une surface identique d'injecter davantage de puissance dans un cœur de section rectangulaire que circulaire. De plus, la section rectangulaire du cœur de la fibres induit que les modes guidés subissent une dispersion chromatique différente qui permet d'obtenir des processus d'accord de phase pour un mélange atypique à quatre ondes permettant ainsi d'obtenir des supercontinua avec des enveloppes spectrales différentes. Il faut aussi noter que, pour pouvoir imager un échantillon, une certaine puissance est requise dans le supercontinuum généré. En effet, bien que l'imagerie par fluorescence non-linéaire soit possible avec un microscope pour de faibles puissances, d'autres configurations (à distance) nécessiteraient une densité de puissance spectrale plus élevée, justifiant ainsi l'utilisation d'une fibre multimode. De plus, le profil multimode d'une fibre présente l'avantage de faciliter le couplage de la lumière dans son cœur.

4.1.1. Fabrication de la préforme et fibrage

La fabrication de la préforme est réalisée selon la méthode de Stack-and-Draw (SaD), déjà mentionnée dans les chapitres 1 et 4. Il a déjà été démontré, dans la littérature, que cette méthode peut être utilisée pour la fabrication de fibres à la géométrie autre que circulaire : pour des architectures « spéciales » fibrées entièrement vitreuses ou multimatériaux [21].

Les verres de cœur et de gaine sont de mêmes compositions que ceux précédemment utilisés et dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau V.2 : TZL 70-25-5 (cœur) et TZL 65-30-5 (gaine). Comme cela a déjà été démontré, ces matériaux présentent une compatibilité leur permettant d'être co-fibrés. Ainsi, ils sont employés pour la fabrication de fibres multimodes de section (cœur et gaine) rectangulaire. Un barreau en verre de cœur et quatre plaques en verre de gaine sont synthétisés puis assemblés de façon à former la préforme (Figure V.20a-I) :

- un barreau en verre de cœur de dimensions 4 × 6 × 40 mm (largeur × épaisseur × longueur) ;
- deux plaques en verre de gaine (pour former les parties supérieure et inférieure de la préforme) de dimensions 10 × 3 × 40 mm ;
- deux plaques en verre de gaine (pour former les côtés de la préforme) de dimensions 3 × 6 × 40 mm.

Ces barreaux sont polis à l'aide d'une polisseuse ESCIL ESC200 GTL et de disques en carbure de silicium en diminuant la taille des grains jusqu'à atteindre 10 à 15 μm . Il ne s'agit pas ici d'obtenir un poli « miroir » mais d'améliorer l'état de surface des plaques afin d'optimiser les contacts entre elles lors de l'assemblage en limitant la présence de défauts à leurs surfaces. Une consolidation thermique est ensuite réalisée (Figure V.20a-II), avant le fibrage : la préforme est enveloppée dans un feuillet en platine afin de limiter la contamination de la préforme (par les éléments réfractaires du four servant de support et par la pièce en laiton déposée par-dessus), puis chauffée sous contrainte mécanique (≈ 1.2 kPa) pendant 6h à 420 °C ($T_{g(\text{gaine})}+45^\circ\text{C}$). Cette procédure de consolidation est issue de la méthode de « Direct-Bonding » [50] qui consiste à faire adhérer entre eux, par des liaisons hydrogènes ou des liaisons de Van Der Waals, deux matériaux solides dont les surfaces sont planes, lisses et de bonne qualité. Cette méthode a, jusqu'à maintenant, été principalement employée pour faire adhérer des wafers de silicium entre eux, mais des travaux ont démontré que des films de tellurite pouvaient être liés à des substrats en silice par cette technique [51]. Des liaisons hydrogènes (à condition de disposer d'une humidité relative suffisante) ou des liaisons Te-O (avec l'atome d'oxygène issu de la silice, pour des taux d'humidité moins importants) sont formées. Ici, dans le cas de la fabrication d'une préforme en verres de tellurite, l'objectif de la consolidation est d'améliorer l'adhésion entre les différentes parties en formant des liaisons Te-O-Te aux différentes interfaces, à partir de groupements Te-OH de surface (de façon comparable à la recombinaison des groupements Si-OH en Si-O-Si) [51]. Cette étape permet d'obtenir la cohésion nécessaire au sein de la préforme afin de pouvoir l'étirer sans craindre un détachement des différentes parties (Figure V.20a-III).

La Figure V.20b illustre, quant à elle, la dépendance de la géométrie de la section de la fibre à la contrainte qui lui est appliquée lors du fibrage. La contrainte de fibrage est directement liée à la température à laquelle la préforme est soumise dans le four, car elle a une incidence directe sur la viscosité du verre. On constate ici que pour maintenir la géométrie rectangulaire, il est nécessaire d'appliquer une certaine contrainte (et donc d'abaisser la température en conséquence). En effet, au début du fibrage, la faible contrainte (≤ 1 MPa) ne permet pas la conservation de la section rectangulaire : la structure a tendance à se déformer, sous l'influence d'une tension de surface à l'interface air-verre, vers une forme cylindrique. La géométrie rectangulaire est reconnaissable pour une contrainte valant entre 3,5 et 7 MPa, bien que quelques déformations subsistent (bords arrondis et légères déformations au niveau des interfaces cœur-gaine). La géométrie est maintenue pour des valeurs de contrainte supérieures à 9 MPa. On remarque d'ailleurs que la géométrie du cœur n'est pas parfaitement rectangulaire, mais trapézoïdale. Ce défaut de géométrie n'est pas dû au fibrage mais

provient plutôt de l’étape de polissage lors de la préparation de la préforme. Le fibrage étant un procédé homothétique, la forme trapézoïdale du cœur est donc reportée sur la fibre. De même, le ratio hauteur/largeur est conservé entre la préforme et la fibre : le ratio à l’état de préforme était de 1,20 et est approximativement de 1,18 pour la fibre.

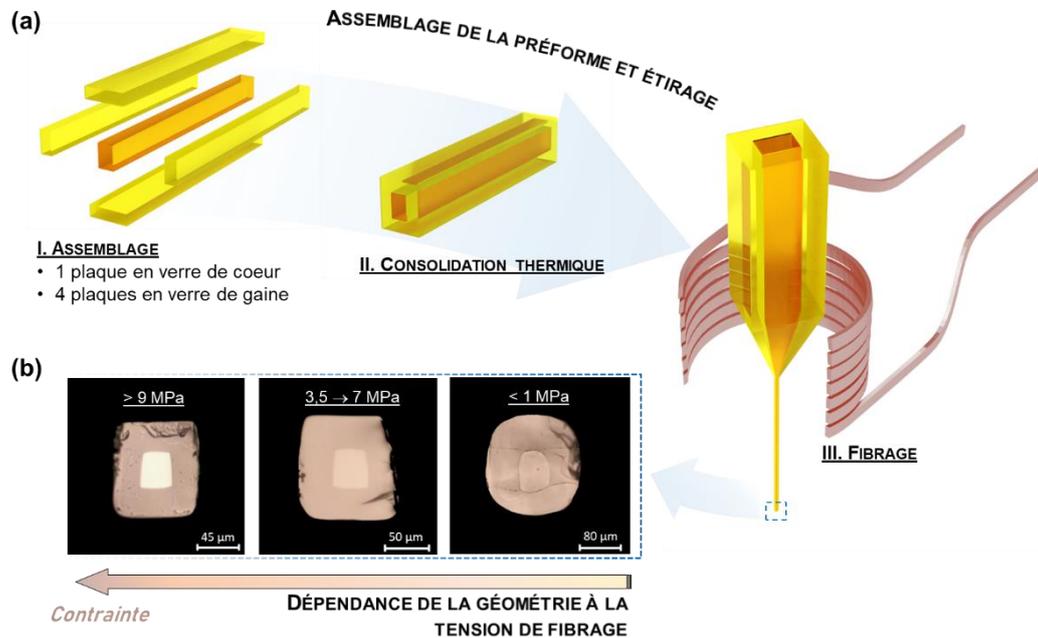


Figure V.20 - (a) Schéma des étapes de la méthode Stack-and-Draw pour obtenir une fibre de section rectangulaire et (b) évolution de la géométrie de la section de la fibre en fonction la contrainte exercée pendant le fibrage.

Les pertes optiques ont été mesurées sur cette fibre multimode pour une longueur d’onde de 1030 nm (avec un laser Diadem de Spark Lasers) à partir d’un tronçon de quelques dizaines de centimètres de longueur : elles ont été évaluées à environ 15 dB/m. Cette valeur est relativement commune pour des fibres tellurites préparées sans précautions particulières (atmosphère contrôlée, précurseurs fluorés, etc.) [52,53]. De plus, bien que les étapes de polissage et de consolidation thermique aient permis d’améliorer les interfaces cœur-gaine, certaines imperfections (bulles, etc.) demeurent, impactant la transmission du signal lumineux. Cette valeur d’atténuation pourrait éventuellement être réduite en utilisant notamment des verres purifiés (tels que les compositions testées en Chapitre 4). De plus, un polissage plus approfondi pourrait éventuellement permettre d’améliorer davantage les interfaces, sans pour autant atteindre des interfaces sans aucun défaut. Une découpe avec des outils de haute précision (dont les axes peuvent atteindre une précision inférieure à 10 μm) pourrait également être une solution afin d’obtenir un état de surface permettant un contact optimal entre les différentes parties de la préforme. Un fibrage à plus haute température pourrait permettre d’améliorer les contacts entre les verres de cœur et de gaine, mais au détriment de la conservation de la géométrie comme démontré précédemment. L’application d’une dépression lors de l’étape de consolidation thermique ou du fibrage peut aussi être envisagée afin d’éliminer les bulles présentes au sein de la structure. Une solution éventuelle pourrait être de mettre en place un assemblage avec moins d’interfaces, tel que qu’une préforme dont le cœur est suspendu par les sommets, ou bien de considérer d’autres méthodes de fabrication de préforme (extrusion ou impression 3D) afin de s’affranchir de l’étape d’assemblage.

4.1.2. Génération d’un supercontinuum

La génération d’un supercontinuum est désormais étudiée à partir d’un tronçon de fibre mesurant 33 cm de long et présentant des dimensions extérieures de 90 × 110 μm et un cœur de 30 × 35 μm. Le laser employé en tant que pompe est un laser Spark Diadem dont la longueur d’onde est de 1030 nm. La durée des impulsions varie entre 300 fs et 3 ps, et le taux de répétition est de 30 kHz. La

puissance moyenne disponible est de 55 mW, ce qui représente une puissance crête de plus de 6,1 MW pour une impulsion de 300 fs. Le diamètre initial du faisceau est de 20 μm (largeur à mi-hauteur sur le spectre). Étant en régime de dispersion normal à 1030 nm, l’élargissement du faisceau est principalement gouverné par l’auto-modulation de phase, combinée au gain Raman, formant ainsi un spectre asymétrique (Figure V.21). L’importance du gain Raman dans les tellurites (plus intense que celui de la silice, voir estimation réalisée dans le Chapitre 3) ainsi que son profil (couvrant plus de 800 cm^{-1}), contribuent à développer l’élargissement vers les hautes longueurs d’ondes.

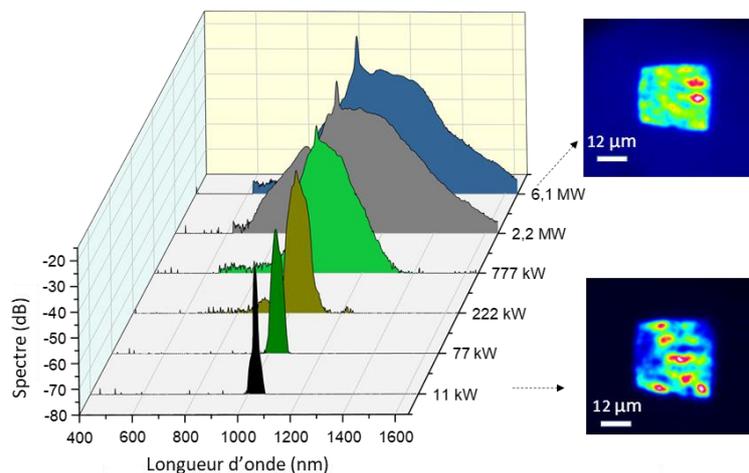


Figure V.21 – Génération d’un supercontinuum pour différentes puissances de pompe (Taux de répétition : 30 kHz).

On peut noter, sur la Figure V.21, que le spectre évolue assez peu entre 2,2 et 6,1 MW de puissance crête. Le supercontinuum obtenu couvre une fenêtre spectrale allant de 700 nm à 1650 nm lorsque la puissance crête est maximale (6,1 MW). La répartition spatiale d’énergie en sortie de fibre présente un profil granulaire, variable selon la puissance crête imposée en entrée comme l’illustrent les inserts en Figure V.21. L’enveloppe du supercontinuum demeure inchangée lorsque la durée d’impulsion est comprise entre 300 fs et 3 ps, avec une puissance crête constante, mais évoluera lorsque la fréquence de répétition et la durée d’impulsion seront modifiées en simultanément (de 0 à 2 MHz et de 300 fs à 100 ps). Cependant, pour une puissance crête de 6,1 MW et en prenant en compte les pertes de Fresnel à l’entrée de la fibre, une densité de puissance maximale est estimée à $1,4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Après quelques centimètres de propagation, une détérioration progressive de la fibre est observée, nécessitant ainsi de réduire la durée de l’expérience. À titre de comparaison, la formation d’un plasma auto-généré a été observé 9 à 10 mm après la face d’entrée d’une fibre silice pour une densité de puissance d’entre de $1,5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [54].

Le début de l’élargissement spectral au sein de la fibre a aussi été simulé numériquement à partir de l’équation non-linéaire généralisée de Schrödinger prenant en compte la diffraction du faisceau, l’évolution de l’indice de réfraction avec la longueur d’onde, la contribution du guide d’onde, la réponse non-linéaire Raman (instantanée et décalée) obtenue à partir des mesures de gain Raman réalisées et présentées en Chapitre 3. La Figure V.22 illustre les résultats des simulations réalisées en prenant en compte un faisceau de 18 μm de diamètre, une durée d’impulsion de 300 fs et une intensité crête de 136 GW/cm^2 . L’élargissement simulé numériquement présente une forme initialement symétrique, due à l’auto-modulation de phase, comme cela a été expérimentalement observé. Après 1 cm de fibre, le spectre s’élargit de façon asymétrique vers les hautes longueurs d’onde, couvrant plus de 800 nm dans le proche IR (Figure V.22b) : cela est en accord avec les résultats expérimentaux montrant que lorsque la puissance crête est augmentée au-delà de 200 kW, le gain Raman entre en jeu, donnant alors cette forme asymétrique au spectre de l’élargissement. De plus, malgré les dimensions importantes du cœur, l’intensité du faisceau est suffisamment importante pour générer

un spectre plutôt homogène avec un motif granulaire à l’issue de la longueur de fibre parcourue (1 cm) (Figure V.22c). Il est également important de noter qu’en raison de l’indice non-linéaire des tellurites (bien plus élevé que pour la silice), l’élargissement spectral se fait principalement dans les premiers centimètres de la propagation (Figure V.22a). Le faisceau en sortie est bel et bien multimode avec une valeur de M^2 proche de 2 (M^2 est un facteur désignant la détérioration du faisceau comparée au mode fondamental ; pour un faisceau monomode : $M^2 = 1$).

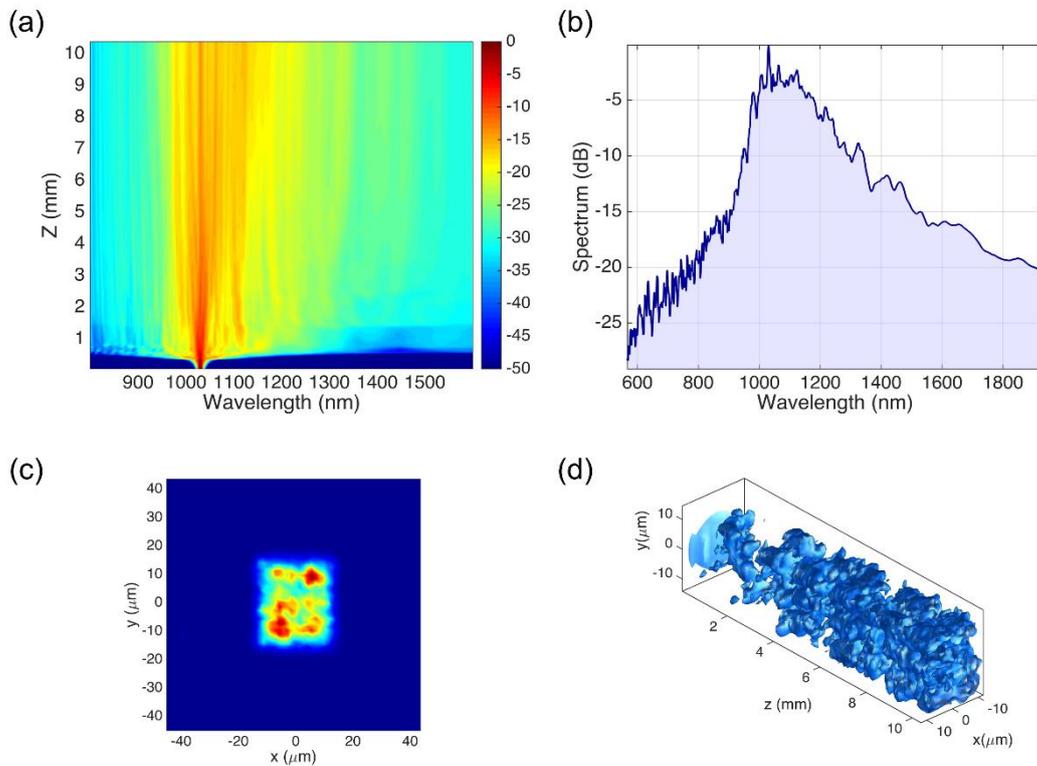


Figure V.22 – Simulations numériques d’un élargissement spectral dans une fibre à cœur rectangulaire. (a) Évolution de l’élargissement non-linéaire selon la longueur de propagation pour une puissance crête en entrée de 0,5 MW, (b) exemple d’un élargissement spectral obtenu après 1 cm de propagation (densité de puissance de 136 GW/cm²), (c) exemple d’illustration de la distribution spatiale du faisceau après 1 cm de propagation et (d) évolution de la distribution énergétique dans le premier centimètre de propagation.

Le supercontinuum obtenu expérimentalement va ensuite être utilisé comme source lumineuse à partir de laquelle de l’imagerie de fluorescence par absorption multiphoton (ou imagerie multiphoton) va être réalisée sur un échantillon contenant des cellules animales.

4.2. Imagerie multiphoton sur un échantillon cellulaire

L’imagerie (ou microscopie) multiphoton a été inventée par Maria Goeppert-Mayer en 1931 [55]. Cela lui a permis d’obtenir le prix Nobel de physique en 1963. Aujourd’hui, la microscopie multiphoton fait partie des techniques de référence pour l’imagerie de tissus biologiques en neurobiologie, embryologie, etc. à l’échelle micrométrique [55,56]. Ce type d’imagerie, dont l’avantage principal est de ne pas créer de marquage sur la zone balayée, fait appel à deux phénomènes détaillés ci-dessous qui sont l’absorption multiphoton et la fluorescence.

4.2.1. Principe de la fluorescence

La fluorescence consiste en l’aptitude d’une molécule à absorber une onde lumineuse de fréquence spécifique (excitation) puis à émettre à une fréquence plus courte (émission), dans le cas d’un déplacement Stokes. La Figure V.23 illustre le spectre en longueurs d’ondes des excitations et des émissions de trois molécules fluorescentes (i.e. fluorophores) avec lesquelles ont été marquées des cellules de rein de souris disposées sur une lame de microscope. Lorsqu’un fluorochrome est excité

pour une longueur d’onde correspondant au maximum d’absorption, alors le fluorochrome émettra avec une intensité maximisée sur tout le spectre d’émission. S’il est excité pour une longueur d’onde comprise dans son spectre d’excitation mais ne correspondant pas au maximum d’excitation, alors l’intensité sera plus faible (mais l’émission se fera tout de même sur toute la largeur du spectre) [57].

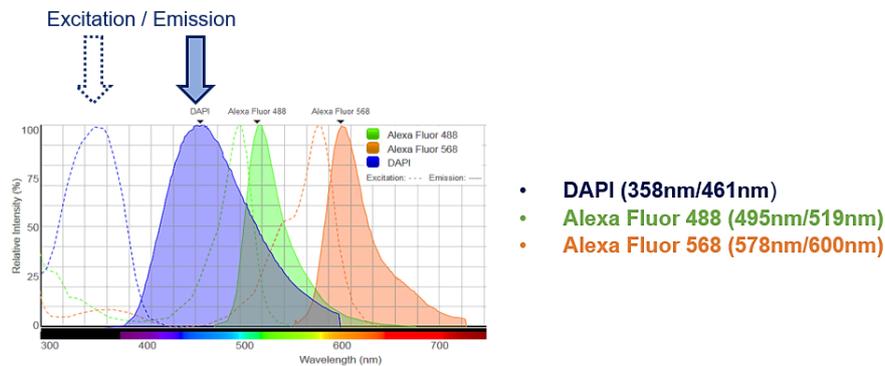


Figure V.23 – Lame « Invitrogen FluoCells n°3 F24630 » contenant des cellules de rein de souris marquées.

La fluorescence a une origine similaire au Raman : suite à l’interaction avec un photon incident, un électron va passer d’un état fondamental à un état électronique supérieur. Si dans le cas du Raman, l’électron atteint un état virtuel avant de se désexciter, dans le cas de la fluorescence, pour une fréquence particulière, son énergie va être totalement absorbée, le propulsant au-delà d’un niveau virtuel, dans un état excité. Il va ensuite subir une faible perte d’énergie vibrationnelle, avant de se désexciter et de redescendre à l’état fondamental induisant donc une émission lumineuse qui sera la fluorescence [57–59].

La fluorescence est un phénomène déjà reporté comme pouvant représenter une aide au diagnostic dans le cas d’une suspicion de cancer du sein, par exemple [60]. En effet, dans le cas où un nodule est suspecté d’être cancéreux, une « aiguille fibrée » (i.e. une aiguille dans laquelle est insérée une fibre optique multimode à saut d’indice) peut être introduite à l’intérieur du nodule en question. Une excitation est réalisée (ici à une longueur d’onde de 405 nm) et le spectre de fluorescence est collecté, puis analysé : la luminescence observée dépendra alors du caractère du nodule examiné (cancéreux ou sain).

4.2.2. Principe des absorptions monophoton et multiphoton

Cependant, afin de pouvoir provoquer le phénomène de fluorescence décrit ci-dessus, il est nécessaire de pouvoir exciter les fluorophores aux longueurs d’ondes requises. Le phénomène de fluorescence a été précédemment présenté dans le cas d’une absorption monophoton (Figure V.24a). Cependant, il est possible de créer une excitation à partir de plusieurs photons de même énergie arrivant quasi-simultanément (laps de temps entre les photons de l’ordre de la femtoseconde) [61]. Ainsi, la longueur d’onde étant inversement proportionnelle à l’énergie, une excitation réalisée à partir de deux photons (Figure V.24b) équivaudra à l’absorption d’un photon de longueur d’onde $\lambda/2$. Dans le cas où la somme de leur l’énergie le permet : trois photons pourront être absorbés, équivalant à l’absorption d’un photon de longueur d’onde $\lambda/3$.

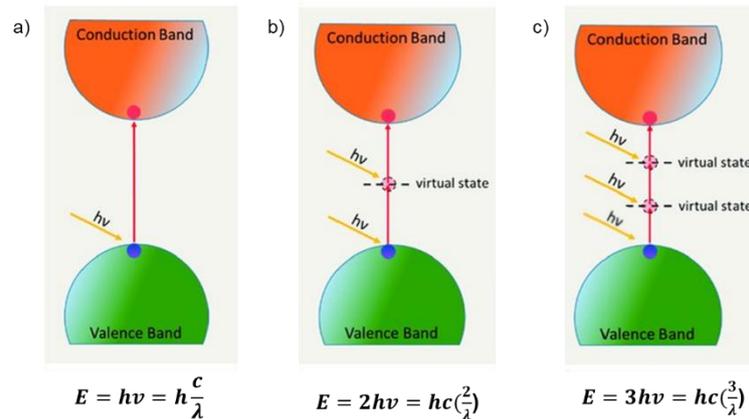


Figure V.24 – (a) Absorption monophoton et absorption multiphoton avec (b) deux photons et (c) trois photons.

Toutefois, la probabilité d’absorber plusieurs photons en simultané est très faible. Afin de rendre cela possible, des lasers pulsés avec une puissance élevée sont utilisés afin d’augmenter la probabilité d’absorption en simultané de plusieurs photons (Ti : Saphir par exemple). Cette absorption aura lieu préférentiellement au niveau du point focal, puisque c’est à cet endroit que le diamètre du faisceau est le plus faible et donc que la densité de photons est la plus importante, maximisant ainsi la probabilité d’absorber plusieurs photons en simultané [62]. Cela permet également à la spectroscopie par absorption multiphoton de disposer d’une résolution spatiale améliorée par rapport à la spectroscopie par absorption monophoton, cette dernière pouvant avoir lieu en dehors du point focal.

4.2.3. Dispositif d’imagerie mis en place

Le dispositif mis en place afin d’imager les cellules de rein de souris déposées sur la lame de verre utilise différents phénomènes optiques parmi lesquels le supercontinuum précédemment généré, l’absorption multiphoton et la fluorescence.

Comme mentionné précédemment, le diamètre important du cœur de la fibre permet de faciliter le couplage du laser (pour générer le supercontinuum qui est ensuite utilisé pour la microscopie multiphoton), et donc de faciliter l’imagerie ainsi que la collecte des données. De plus, la géométrie rectangulaire du cœur, présentant comme avantage une meilleure gestion des effets thermiques, permet d’injecter davantage de puissance dans le supercontinuum, facilitant également l’imagerie.

Le dispositif est schématisé en Figure V.25. Après la génération du SC dans la fibre tellurite multimode rectangulaire précédemment mentionnée (33 cm de longueur, cœur de 30 × 35 μm), le faisceau polychromatique en sortie de fibre est collimaté à l’aide d’une lentille convergente (L2 - focale de 15 mm). Un filtre à densité neutre (F) est positionné devant l’entrée du microscope pour limiter la puissance envoyée sur l’échantillon. Un filtre passe-haut FELH1100 de Thorlabs est utilisé afin de sélectionner les bandes de longueurs d’ondes d’intérêt entre 1070 et 1700 nm pour l’absorption multiphoton, menant à l’excitation des fluorophores (Figure V.26a).

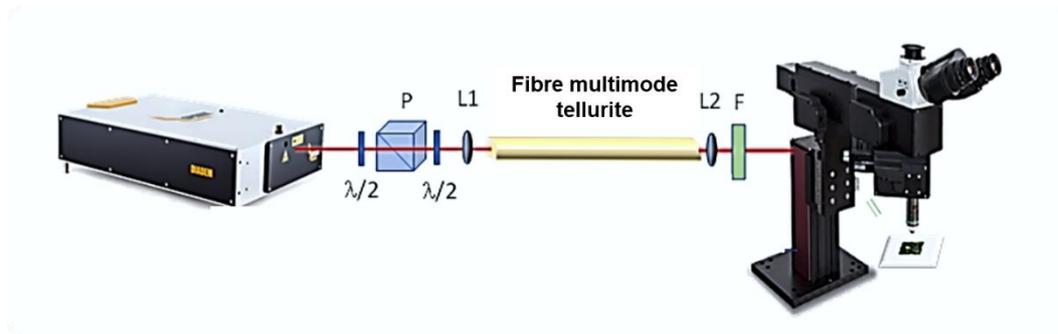


Figure V.25 – Montage mis en place pour l'obtention d'imagerie par microscopie multiphoton.

Le faisceau filtré est ensuite envoyé dans un microscope multiphoton de la marque Bergamo-Thorlabs, disposant de scanners galvanométriques (systèmes composés de plusieurs miroirs de balayage) et de deux photomultiplicateurs. Un objectif Olympus XLUMPLFN20XW permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Des filtres passe-bande positionnés devant les photomultiplicateurs permettent de sélectionner la fluorescence émise. Les images obtenues sont de dimensions 1024×1024 pixels (px) avec un temps d'acquisition de $5 \mu\text{s}/\text{px}$ avec vingt balayages.

4.2.4. Résultats obtenus

L'échantillon est donc imagé par microscopie multiphoton : il s'agit d'une lame « *Invitrogen FluoCells n°3 F24630* » sur laquelle sont déposées des cellules de rein de souris marquées avec des fluorochromes, dont les spectres (excitation/émission) des marqueurs sont présentés en Figure V.23. Les noyaux sont labélisés avec le marqueur DAPI (358 nm/461 nm), les tubules avec le marqueur Alexa 488 (495 nm/519 nm) et l'actine avec le marqueur Alexa 568 (578 nm/600 nm). Les images des tubules et de l'actine sont obtenues à partir de l'absorption de deux-photons pour des longueurs d'ondes comprises entre 1070 et 1700 nm (Figure V.26b). L'image des noyaux ne peut, quant à elle, être obtenue qu'à partir de la pompe résiduelle (1030 nm) via l'absorption de trois photons (Figure V.26c). Des filtres de la marque Semrock permettent de sélectionner les fluorescences des différents marqueurs (Semrock 469/35 pour DAPI, Semrock 509/22 pour Alexa 488 et Semrock 607/70 pour Alexa 568).

Ainsi à partir de ces configurations, il est possible, en illuminant un échantillon à partir d'un faisceau polychromatique multimode pour réaliser de la fluorescence par absorption multiphoton, d'atteindre une résolution de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, en distinguant clairement des détails dont la taille est de $1,2 \mu\text{m}$. Dans cette étude, la résolution en réalité n'est que deux fois plus faible que pour une acquisition réalisée à partir d'une fluorescence induite par une absorption multiphoton mais avec un faisceau polychromatique monomode, dont le résultat est reporté dans la littérature [44].

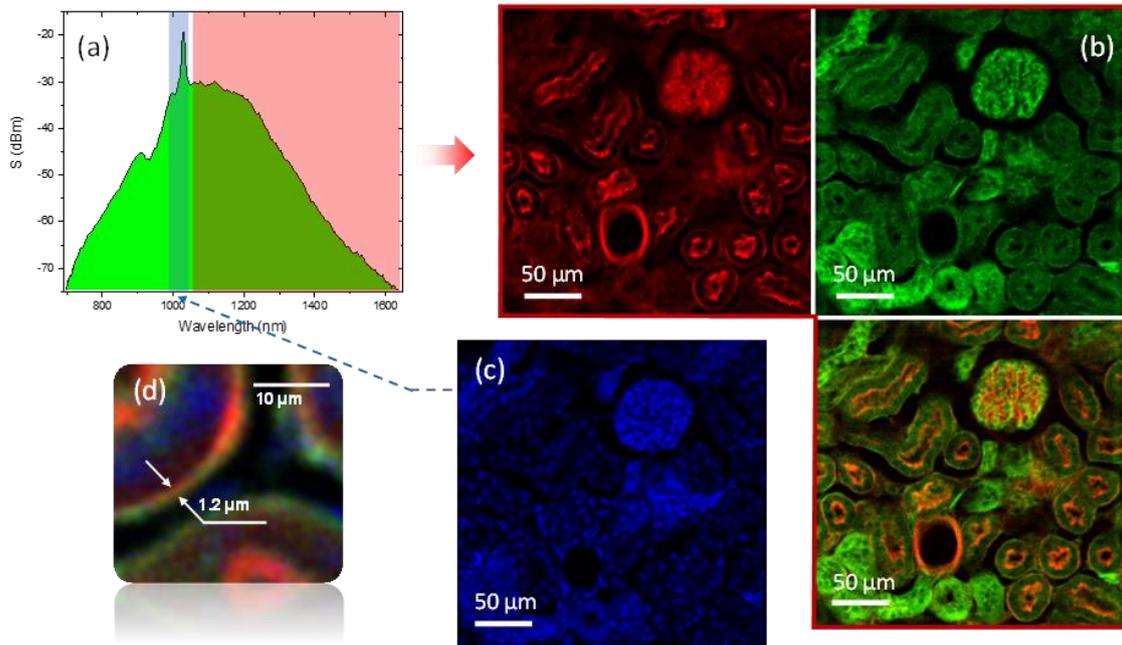


Figure V.26 – (a) Élargissement spectral utilisé pour l’imagerie non-linéaire par fluorescence avec les deux parties filtrées exploitées. (b) Images par absorption de deux photons d’actine (rouge), de tubules (vert) et combinaison des deux images. (c) Images par absorption de trois photons des nuclei excités avec le faisceau de pompe résiduel (1030 nm). (d) Évaluation de la résolution du système en observant les plus petits éléments clairement visibles.

En effet, une façon d’améliorer la résolution spatiale des images acquises serait de pouvoir réaliser un auto-nettoyage de mode du faisceau afin de le faire converger d’un état multimode vers un profil quasi-monomode [44].

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, la facilité de mise en forme des tellurites a été démontrée par la fabrication de guides d’ondes massifs, de fibres multimatériaux et de fibres à profil non-circulaires.

Des échantillons massifs en verre de tellurite ont été synthétisés afin de répondre à un cahier des charges précis. Des critères portant sur l’état de surface, la planéité et la tenue mécanique des échantillons en vue de leur usinage ont nécessité la sélection d’un wafer, en tant que support plan, et une adaptation du protocole de fabrication par fusion-trempe pour obtenir des échantillons plus robustes (i.e. qui ne clivent pas lors de l’usinage par découpe de précision) pour réaliser des guides d’ondes. Ceux-ci ont été réalisés dans le cadre d’applications de sources lasers cohérentes et compactes reposant sur la haute non-linéarité des tellurite permettant de générer du gain Brillouin sur de courtes distances.

Des fibres multimatériaux ont également été fabriquées. Des préformes tellurites dans lesquelles ont été insérées des électrodes par Rod-in-Tube ont été fibrées. Or l’accès aux électrodes est problématique, principalement à cause de la fragilité du verre. L’application d’une double-couche de polymère lors du fibrage a également montré l’amélioration de la tenue mécanique des fibres en traction. Cependant, la courbure des fibres avec ces couches de polymères reste limitée. Une autre configuration a été mise en œuvre à partir de travaux précédents reportés dans la littérature concernant la fabrication d’une fibre polymère (ici du PES) avec deux électrodes métalliques (en étain) et une cavité centrale pour ensuite y insérer une fibre optique. Ce type de préforme permet de s’affranchir de la fragilité du verre pour réaliser les contacts électriques avec les électrodes. Un dispositif adapté a permis la formation d’un arc électrique suffisamment stable, dans l’air ambiant, pour pouvoir collecter son spectre dans le domaine du visible à l’aide d’une fibre tellurite. La fenêtre

de transmission des tellurites permet d'envisager de reproduire ce type d'expérimentation dans le proche ou le moyen-IR pour des espèces (gazeuses) présentant des raies d'émission dans cette gamme spectrale. De plus, ce type de dispositif fibré ouvre des perspectives telles que des applications pour la modulation électro-optique ou exploitant la spectroscopie électro-CARS [63].

Dans un dernier temps, les tellurites ont été employées afin de réaliser de l'imagerie de fluorescence par absorption multiphoton de cellules de rein de souris. Un supercontinuum a été généré au sein d'une fibre multimode, dont les sections du cœur et de la gaine sont rectangulaires. Celui-ci est ensuite filtré afin de sélectionner les longueurs d'ondes nécessaires pour exciter par absorptions à deux ou trois photons des fluorochromes déposés sur les différentes parties des cellules de rein de souris disposées sur une lame de microscope. La résolution spatiale des images obtenues ($\sim 1,2 \mu\text{m}$) n'est que deux fois inférieure à celle obtenue lors de l'acquisition d'images réalisée à partir d'un faisceau monomode, dont les résultats sont reportés dans la littérature. Cette résolution est donc entièrement acceptable pour des images obtenues avec un faisceau multimode en sortie de fibre optique. Des progrès peuvent toutefois être réalisés afin d'augmenter la résolution spatiale de l'image avec notamment une amélioration dans la fabrication de la fibre (moins de défauts aux interfaces), l'utilisation d'un auto-nettoyage de mode pour obtenir un profil quasi-monomode en sortie de fibre, etc.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Maldonado, A., Evrard, M., Serrano, E., Crochetet, A., Désévéday, F., Jules, J. C., Gadret, G., Brachais, C. H., Strutynski, C., Ledemi, Y., Messaddeq, Y., and Smektala, F. "TeO₂-ZnO-La₂O₃ Tellurite Glass System Investigation for Mid-Infrared Robust Optical Fibers Manufacturing." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 867, 2021, p. 159042. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159042>.
- [2] Li, J., Lee, H., Chen, T., and Vahala, K. J. "Characterization of a High Coherence, Brillouin Microcavity Laser on Silicon." *Optics Express*, Vol. 20, No. 18, 2012, p. 20170. <https://doi.org/10.1364/OE.20.020170>.
- [3] Deroh, K. M. K. *Interactions Brillouin et Kerr Dans de Nouvelles Fibres Optiques Adaptées à Des Applications Dans l'infrarouge Proche et Moyen*. Université de Franche-Comté, Besançon, 4 Décembre 20.
- [4] Scies circulaires de précision pour la découpe de puces DISCO (DAD 321 et DAD 3350). *FEMTO-ST*. <https://www.femto-st.fr/fr/Centrale-de-technologie-MIMENTO/Centrale-de-technologie-MIMENTO/Ressources-disponibles/Connectique-et-packaging/scie-circulaire-de-precision-pour-la-decoupe-de-puces-disco-dad-441>. Accessed Nov. 23, 2022.
- [5] Courjal, N., Guichardaz, B., Ulliac, G., Rauch, J.-Y., Sadani, B., Lu, H.-H., and Bernal, M.-P. "High Aspect Ratio Lithium Niobate Ridge Waveguides Fabricated by Optical Grade Dicing." *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 44, No. 30, 2011, p. 305101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/30/305101>.
- [6] Chauvet, M., Henrot, F., Bassignot, F., Devaux, F., Gauthier-Manuel, L., Pêcheur, V., Maillotte, H., and Dahmani, B. "High Efficiency Frequency Doubling in Fully Diced LiNbO₃ Ridge Waveguides on Silicon." *Journal of Optics*, Vol. 18, No. 8, 2016, p. 085503. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/8/085503>.
- [7] Madden, S. J., and Vu, K. T. "Very Low Loss Reactively Ion Etched Tellurium Dioxide Planar Rib Waveguides for Linear and Non-Linear Optics." *Optics Express*, Vol. 17, No. 20, 2009, p. 17645. <https://doi.org/10.1364/OE.17.017645>.
- [8] Frankis, H. C., Kiani, K. M., Su, D., Mateman, R., Leinse, A., and Bradley, J. D. B. "High-Q Tellurium-Oxide-Coated Silicon Nitride Microring Resonators." *Optics Letters*, Vol. 44, No. 1, 2019, p. 118. <https://doi.org/10.1364/OL.44.000118>.
- [9] Frankis, H. C., Kiani, K. M., Bonneville, D. B., Zhang, C., Norris, S., Mateman, R., Leinse, A., Bassim, N. D., Knights, A. P., and Bradley, J. D. B. "Low-Loss TeO₂-Coated Si₃N₄ Waveguides for Application in Photonic Integrated Circuits." *Optics Express*, Vol. 27, No. 9, 2019, p. 12529. <https://doi.org/10.1364/OE.27.012529>.
- [10] Hagart-Alexander, C. Chapter 21 - Temperature Measurement. In *Instrumentation Reference Book (Fourth Edition)*, Elsevier, 2010, pp. 269–326.
- [11] Deng, B., Shi, Y., and Yuan, F. "Investigation on the Structural Origin of Low Thermal Expansion Coefficient of Fused Silica." *Materialia*, Vol. 12, 2020, p. 100752. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100752>.
- [12] Eggleton, B. J., Poulton, C. G., Rakich, P. T., Steel, Michael J., and Bahl, G. "Brillouin Integrated Photonics." *Nature Photonics*, Vol. 13, No. 10, 2019, pp. 664–677. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0498-z>.
- [13] Sandercock, J. R. "Structure in the Brillouin Spectra of Thin Films." *Physical Review Letters*, Vol. 29, No. 26, 1972, pp. 1735–1738. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.29.1735>.
- [14] Vialla, R. Spectromètre de haute résolution, fort contraste, haute précision. In *Optique instrumentale*, No. 5, La Londe les Maures, France, 1997, pp. 281–283.
- [15] Chakraborty, S., Singh, L. H., Sharma, G. K., and Ravindran, T. R. "Understanding Alkali Oxide Induced Structural Modification at Different Length-Scales in Tellurite Glasses for Improved Optical Properties." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 853, 2021, p. 156990. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156990>.

- [16] Agrawal, G. P. *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, London, United Kingdom; San Diego, CA, United States, 2019.
- [17] Beugnot, J.-C., and Laude, V. “Electrostriction and Guidance of Acoustic Phonons in Optical Fibers.” *Physical Review B*, Vol. 86, No. 22, 2012, p. 224304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.224304>.
- [18] Maldonado, A. *Élaboration de fibres optiques multimatériaux aux fonctionnalités électro-optiques*. Université de Bourgogne-Franche-Comté (France) et Université de Laval (Québec), Dijon (France), 2022.
- [19] Strutynski, C., Desevedavy, F., Lemièrre, A., Jules, J.-C., Gadret, G., Cardinal, T., Smektala, F., and Danto, S. “Tellurite-Based Core-Clad Dual-Electrodes Composite Fibers.” *Optical Materials Express*, Vol. 7, No. 5, 2017, p. 1503. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001503>.
- [20] Collin, G. *Thermochimie : Chapitre XI - Les Diagrammes de Phase - Les Systèmes Binaires. Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)*. http://www.uqac.ca/chimie_ens/Thermochimie/Chap_hm/CHAP_11.html. Accessed Sep. 29, 2022.
- [21] Strutynski, C., Meza, R. A., Teulé-Gay, L., El-Dib, G., Poulon-Quintin, A., Salvetat, J., Vellutini, L., Dussauze, M., Cardinal, T., and Danto, S. “Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles.” *Advanced Functional Materials*, Vol. 31, No. 22, 2021, p. 2011063. <https://doi.org/10.1002/adfm.202011063>.
- [22] GoodFellow - French Home. *GoodFellow*. <https://www.goodfellow.com/fr/fr>. Accessed Nov. 14, 2022.
- [23] Guo, K., He, J., and Wang, Y. Fabrication of Side-Polished Fiber Bragg Grating for Refractive Index Sensor. Presented at the Advanced Sensor Systems and Applications VIII, Beijing, China, 2018.
- [24] Decker, C. “Polymérisation sous rayonnement UV.” *Techniques de l’ingénieur*, 2000, p. 19.
- [25] Redjel, B. Utilisation du modèle probabiliste de Weibull à la caractérisation de l’aspect aléatoire de la rupture en traction de panneaux en bois à lamelles orientées OSB. Presented at the 23^e Congrès Français de Mécanique, Lille, 2017.
- [26] Redjel, B., and Achouri, S. “Etude Expérimentale et Analyse Probabiliste du Comportement à la Rupture en Traction de Composites Verre-Perlon-Acrylique à Usage Orthopédique.” *Synthèse : Revue des Sciences et de la Technologie*, No. 29, 2014, pp. 59–76. <https://doi.org/10.12816/0027882>.
- [27] Barton, J., and Guillemet, C. *Le verre, science et technologie*. EDP sciences, Les Ulis, 2005.
- [28] Delaizir, G. *Nanoporous Glass-Ceramics Transparent in Infrared Range to Be Used as Optical Sensor: Mechanical and Viscoelastic Properties of the TAS (Te-As-Se) Glass*. University of Arizona, 2007.
- [29] Strutynski, C., Teulé-Gay, L., Danto, S., and Cardinal, T. “Optical Emission Detector Based on Plasma Discharge Generation at the Tip of a Multimaterial Fiber.” *Sensors*, Vol. 20, No. 8, 2020, p. 2353. <https://doi.org/10.3390/s20082353>.
- [30] Gale, W. F., and Totemeier, T. C. *Smithells Metals Reference Book - 8th Edition*. Elsevier, Oxford (GB) - Burlington (USA), 2003.
- [31] Drobny, J. Properties of Polyethersulfone. In *Numerical data and functional relationships in science and technology - Specialty Thermoplastics*, USA, 2015, pp. 98–102.
- [32] Wypych, G. *Atlas of Material Damage - 3rd Edition*. ChemTec Publishing, Canada, 2022.
- [33] Bureau, J.-M. “Propriétés diélectriques des polymères.” *Plastiques et composites*, 2016. <https://doi.org/10.51257/a-v4-e1850>.
- [34] Coulibaly, M. L. *Caractérisation des décharges électriques se propageant aux interfaces gaz/solide – Relation entre propriétés des matériaux et dimension fractale*. École Centrale de Lyon, Lyon, 2009.
- [35] Pearse, R. W. B. *The Identification of Molecular Spectra - 4th Edition*. Chapman and Hall, London, UK - New-York, USA, 1974.

- [36] Packan, D., Laux, C. O., Gessman, R. J., Pierrot, L., and Kruger, C. H. “Measurement and Modeling of OH, NO, and CO Infrared Radiation at 3400 K.” *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 17, No. 4, 2003, pp. 450–456. <https://doi.org/10.2514/2.6803>.
- [37] Zeineldin, R. Nanotechnology for Cancer Screening and Diagnosis. In *Biomaterials for Cancer Therapeutics - Diagnosis, Prevention and Therapy*, 2013, pp. 137–164.
- [38] Henry, A.-I., Sharma, B., Cardinal, M. F., Kurouski, D., and Van Duyne, R. P. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Biosensing: *In Vivo* Diagnostics and Multimodal Imaging.” *Analytical Chemistry*, Vol. 88, No. 13, 2016, pp. 6638–6647. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01597>.
- [39] Kerbage, C., and Eggleton, B. J. “Microstructured Optical Fibers.” *Optics and Photonics News*, Vol. 13, No. 9, 2002, pp. 38–42.
- [40] Dudley, J. M., Genty, G., and Coen, S. “Supercontinuum Generation in Photonic Crystal Fiber.” *Reviews of Modern Physics*, Vol. 78, No. 4, 2006, pp. 1135–1184. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.1135>.
- [41] Ranka, J. K., Windeler, R. S., and Stentz, A. J. “Visible Continuum Generation in Air–Silica Microstructure Optical Fibers with Anomalous Dispersion at 800 nm.” *Optics Letters*, Vol. 25, No. 1, 2000, p. 25. <https://doi.org/10.1364/OL.25.000025>.
- [42] Poudel, C., and Kaminski, C. F. “Supercontinuum Radiation in Fluorescence Microscopy and Biomedical Imaging Applications.” *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 36, No. 2, 2019, p. A139. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.00A139>.
- [43] Grant, D. M., Elson, D. S., Schimpf, D., Dunsby, C., Requejo-Isidro, J., Aukorius, E., Munro, I., Neil, M. A. A., French, P. M. W., Nye, E., Stamp, G., and Courtney, P. “Optically Sectioned Fluorescence Lifetime Imaging Using a Nipkow Disk Microscope and a Tunable Ultrafast Continuum Excitation Source.” *Optics Letters*, Vol. 30, No. 24, 2005, p. 3353. <https://doi.org/10.1364/OL.30.003353>.
- [44] Moussa, N. O., Mansuryan, T., Hage, C.-H., Fabert, M., Krupa, K., Tonello, A., Ferraro, M., Leggio, L., Zitelli, M., Mangini, F., Niang, A., Millot, G., Papi, M., Wabnitz, S., and Couderc, V. “Spatiotemporal Beam Self-Cleaning for High-Resolution Nonlinear Fluorescence Imaging with Multimode Fiber.” *Scientific Reports*, Vol. 11, No. 1, 2021, p. 18240. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96753-2>.
- [45] Kakkava, E., Rahmani, B., Borhani, N., Teğin, U., Loterie, D., Konstantinou, G., Moser, C., and Psaltis, D. “Imaging through Multimode Fibers Using Deep Learning: The Effects of Intensity versus Holographic Recording of the Speckle Pattern.” *Optical Fiber Technology*, Vol. 52, 2019, p. 101985. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2019.101985>.
- [46] Krupa, K., Tonello, A., Shalaby, B. M., Fabert, M., Barthélémy, A., Millot, G., Wabnitz, S., and Couderc, V. “Spatial Beam Self-Cleaning in Multimode Fibres.” *Nature Photonics*, Vol. 11, No. 4, 2017, pp. 237–241. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.32>.
- [47] Eslami, Z., Salmela, L., Filipkowski, A., Pysz, D., Klimczak, M., Buczynski, R., Dudley, J. M., and Genty, G. “Two Octave Supercontinuum Generation in a Non-Silica Graded-Index Multimode Fiber.” *Nature Communications*, Vol. 13, No. 1, 2022, p. 2126.
- [48] Li, W., Chen, D., Zhou, Q., and Hu, L. “Watt-Level Output Rectangular-Core Neodymium-Doped Silicate Glass Fiber Laser.” *Chinese Optics Letters*, Vol. 14, No. 1, 2016, pp. 011402–011404. <https://doi.org/10.3788/COL201614.011402>.
- [49] Bullington, A. L., Pax, P. H., Sridharan, A. K., Heebner, J. E., Messerly, M. J., and Dawson, J. W. “Mode Conversion in Rectangular-Core Optical Fibers.” *Applied Optics*, Vol. 51, No. 1, 2012, p. 84. <https://doi.org/10.1364/AO.51.000084>.
- [50] Plößl, A. “Wafer Direct Bonding: Tailoring Adhesion between Brittle Materials.” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 25, Nos. 1–2, 1999, pp. 1–88. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(98\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00017-5).
- [51] Jeng, R., Kishi, T., Matsushita, N., and Yano, T. “Optical Bonding of Tellurite Glass Film on Silicate Glass.” *International Journal of Applied Glass Science*, Vol. 10, 2019, pp. 248–258. <https://doi.org/10.1111/ijag.13094>.

- [52] Savelii, I., Jules, J. C., Gadret, G., Kibler, B., Fatome, J., El-Amraoui, M., Manikandan, N., Zheng, X., Désévéday, F., Dudley, J. M., Troles, J., Brilland, L., Renversez, G., and Smektala, F. "Suspended Core Tellurite Glass Optical Fibers for Infrared Supercontinuum Generation." *Optical Materials*, Vol. 33, No. 11, 2011, pp. 1661–1666. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.05.010>.
- [53] Shen, X., Cheng, G., Zhang, L., and Wei, W. "Fabrication of a Hybrid-Cladding Tellurite Glass Fiber Doped with Tm^{3+} and Ho^{3+} ." *Journal of Luminescence*, Vol. 227, 2020, p. 117540. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117540>.
- [54] Cho, S.-H., Kumagai, H., Yokota, I., Midorikawa, K., and Obara, M. "Observation of Self-Channeled Plasma Formation and Bulk Modification in Optical Fibers Using High-Intensity Femtosecond Laser." *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. Part 2, No. 6B, 1998, pp. L737–L739. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.L737>.
- [55] Diaspro, A., Bianchini, P., Vicidomini, G., Faretta, M., Ramoino, P., and Usai, C. "Multi-Photon Excitation Microscopy." *BioMedical Engineering OnLine*, Vol. 5, No. 1, 2006, p. 36. <https://doi.org/10.1186/1475-925X-5-36>.
- [56] Schanne-Klein, M.-C. "L'imagerie multiphoton des peaux naturelles et synthétiques. Un nouvel outil pour l'évaluation des produits cosmétiques." *Photoniques*, No. 88, 2017, pp. 21–24. <https://doi.org/10.1051/photon/20178821>.
- [57] Le Ru, A. Bases de la fluorescence. CNRS, 2014.
- [58] Jean, M. *Étude comportementale du cuivre dans les verres fluorozirconates et fluoroindates*. Université de Laval, Québec, 2016, p. 96.
- [59] Mauchien, P. "Spectrofluorimétrie moléculaire et spectrométrie de fluorescence atomique." *Techniques de l'ingénieur*, 1990, p. 15.
- [60] Farcy, R., Benoit, C., Moustie, R., Eyrignoux, T., Beaumel, P., Toullec, A., and Fontaine-Aupart, M. P. "Aiguille fibrée pour l'aide au diagnostic du cancer du sein par fluorescence endogène." *Photoniques*, No. 79, 2015, pp. 22–25. <https://doi.org/10.1051/photon/20157922>.
- [61] Cochard, P. La microscopie multiphotonique : l'imagerie dans l'infra-rouge. CNRS, 2014.
- [62] Denk, W., Strickler, J., and Webb, W. "Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy." *Science*, Vol. 248, No. 4951, 1990, pp. 73–76. <https://doi.org/10.1126/science.2321027>.
- [63] Capitaine, E., Ould Moussa, N., Louot, C., Lefort, C., Pagnoux, D., Duclère, J.-R., Kaneyasu, J. F., Kano, H., Duponchel, L., Couderc, V., and Leproux, P. "Coherent Anti-Stokes Raman Scattering under Electric Field Stimulation." *Physical Review B*, Vol. 94, No. 24, 2016, p. 245136. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.245136>.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, les verres de tellurite ont été employés pour la fabrication de guides d'ondes destinés à des applications dans le proche et le moyen-infrarouge. Les travaux menés ont été réalisés à partir de verres de tellurite TZL ($\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$). Le choix de travailler avec ces verres a été motivé par l'absence d'oxydes alcalins dans la matrice vitreuse. En effet, leur absence permet de limiter le nombre d'oxygènes non-pontants dans la matrice, réduisant ainsi la basicité du verre à l'état fondu, le rendant donc moins réactif avec l'eau. Ainsi, ces verres sont moins aptes à être contaminés par des groupements OH, responsables de bandes d'absorption dans la fenêtre de transparence des verres de tellurite.

Afin d'en apprendre davantage sur les verres TZL, d'essayer de comprendre voire de prévoir leur comportement, une étude structurale par spectroscopie Raman a été menée sur ces compositions. Dans un premier temps, une étude à température ambiante a été menée sur deux séries de verres TZL (à taux de La_2O_3 fixe à 5%mol. et à taux de TeO_2 fixe à 70%mol.). Pour la série à taux de La_2O_3 fixe, la dépolymérisation du réseau s'opère en augmentant la quantité de ZnO. Ce dernier s'insère dans la matrice selon deux régimes différents en fonction de la quantité introduite (octaèdres ZnO_6 entre les chaînes Te-O-Te jusqu'à environ 20%mol. et insertion de tétraèdres ZnO_4 dans les chaînes pour former des ponts Zn-O-Te au-delà). Dans la seconde série (taux de TeO_2 fixe, donc La_2O_3 et ZnO variables), la dépolymérisation a lieu quant à elle avec l'augmentation de La_2O_3 (et donc la diminution de ZnO) puisque l'atome de lanthane présente un rayon ionique bien plus important que celui de zinc. Cette étude a ainsi permis de montrer que le lanthane tient un rôle prépondérant dans la matrice car c'est principalement lui qui impose la modification du réseau tellurite. L'évolution en température de la fréquence du pic Boson a ensuite été étudiée et corrélée à l'aptitude au fibrage. Un verre présentant une évolution rapide de la fréquence du pic Boson dispose en effet d'une certaine aptitude, du point de vue de sa matrice, à se réorganiser lorsqu'il est soumis à une contrainte thermique par exemple. Des préformes ont été fabriquées à partir des verres de la première série de compositions (à taux de La_2O_3 fixe) puis étirées sous la forme de fibres optiques. Le comportement au fibrage a été observé afin de vérifier si une correspondance pouvait être établie entre les données Raman et l'aptitude d'un verre à être étiré thermiquement. Les résultats obtenus sont très encourageants car, pour les verres contenant entre 65 et 90%mol. d'oxyde de tellure, les compositions non adaptées au fibrage (cristallisation du verre lors du fibrage) ont pu être écartées des autres. Cependant, les compositions TZL contenant une fraction molaire en TeO_2 inférieure ou égale à 60% présentent une trop faible intensité du pic Boson ce qui ne permet pas d'anticiper de manière fiable leur comportement au fibrage, limitant ainsi l'aspect prédictif du modèle pour ces formulations en bordure de domaine vitreux (TZL 55-40-5 et TZL 60-35-5). Le gain Raman a également été estimé pour ces compositions en utilisant un échantillon de silice en tant que référence. Les courbes de gain obtenues montrent une largeur spectrale bien plus importante que pour la silice et un gain maximal obtenu environ 45 fois plus élevé que la silice pour une excitation à 532 nm et 23 à 24 fois plus élevé pour une longueur d'onde de pompe de 785 nm. Il en résulte que si les valeurs de gain ne sont pas aussi importantes que pour d'autres verres de tellurite contenant par exemple de l'oxyde de tungstène, les verres TZL présentent toutefois des avantages non négligeables par rapport à ces compositions tels qu'une coupure multiphonon à de plus hautes longueurs d'onde ainsi qu'une toxicité moindre. De plus, les verres TZL présentent une facilité de mise en forme, notamment concernant l'aptitude au fibrage, ainsi qu'une robustesse mécanique et une stabilité thermique qui ne sont pas nécessairement acquises pour ces autres compositions. L'ensemble de ces propriétés combinées fait donc des TZL des compositions d'intérêt pour des applications en optique non-linéaire fibrées dans le proche et le moyen-infrarouge.

Cependant, comme cela est reporté dans la littérature et a pu être observé expérimentalement, ces verres d'oxydes lourds sont très sensibles à l'adsorption de groupements OH. Comme mentionné précédemment, la présence de ces groupements OH se traduit par la présence de bandes d'absorption dans leur fenêtre de transparence (entre 3 et 5 μm), limitant ainsi la gamme

CONCLUSION GÉNÉRALE

spectrale exploitable à des longueurs d'onde inférieures à 2,8 μm . Les premiers travaux réalisés ont donc porté sur la purification des verres TZL, afin de permettre une transmission du signal optique (sur fibre) jusqu'à 4 μm et au-delà. Des préformes purifiées ont été fabriquées dans une boîte à gants dont l'atmosphère est contrôlée (air sec) et en introduisant des agents fluorés dans les verres afin de les déshydrater davantage. Les essais de purification ont été effectués sur deux verres, plus tard utilisés comme gaine (TZL 65-30-5) ou comme cœur (TZL 70-25-5), à partir de deux précurseurs fluorés : ZnF_2 et LaF_3 , exprimé sous la forme La_2F_6 afin de conserver un nombre de cations constants dans le verre. En effet, les précurseurs fluorés ont été introduits par substitution partielle de leur équivalent oxyde (ZnO a été partiellement substitué par ZnF_2 et La_2O_3 par La_2F_6). Ces agents fluorés réagissent avec les groupements OH pour former HF (gazeux), ce qui permet leur évacuation hors de la matrice vitreuse. Toutefois, les premières mesures réalisées sur les verres obtenus (T_g , indice de réfraction, etc.) montrent une altération des propriétés pour les verres purifiés. Ce phénomène est connu et répertorié dans la littérature pour les verres purifiés. Il est attribué à la présence de fluor résiduel dans le verre, même si ce dernier devrait avoir complètement été éliminé de la matrice vitreuse par réaction avec les groupements OH. C'est pourquoi la fraction massique de fluor dans les verres après la synthèse a ici été mesurée afin de relier ces écarts de propriétés à la présence de fluor résiduel. Il a été démontré que la fraction massique de fluor dans le verre final peut varier de 744 à 4216 ppm, en fonction de la nature du précurseur et de la quantité introduite. Il a aussi été vérifié que les diminutions de la T_g et de l'indice de réfraction sont bien corrélées au taux de fluor (baisses maximales observées de 21°C et de 0,007 pour respectivement la T_g et l'indice). Des préformes purifiées ont ensuite pu être étirées sous la forme de fibres optiques. Les mesures de transmission optique sur des échantillons massifs ainsi que d'atténuation optique réalisées sur ces fibres monoindices ont mis en évidence l'importance de travailler en atmosphère sèche ainsi que d'employer des agents fluorés. En effet, les bandes d'absorption liées aux groupements OH ont été très fortement réduites (jusqu'à atteindre une absorption sur échantillon massif de 0,025 cm^{-1}) et la transmission sur fibres est étendue au-delà de 4 μm , permettant ainsi de calculer à partir des valeurs d'atténuation optique la fraction massique en groupements OH dont la plus faible valeur est de seulement 0,22 ppm. À l'issue de ces mesures, trois combinaisons de verres ont été retenues pour la fabrication de fibres à saut d'indice multimodes. Des pertes minimisées à moins de 0,5 dB/m de fond continu et d'environ 3,0 dB/m et 7,0 dB/m à 3,3 μm et 4,0 μm respectivement ont été relevées sur une fibre multimode à saut d'indice dont la composition du verre de cœur a été purifiée avec 0,75%mol. de La_2F_6 ($T_{70L_{0,75}}$) et dont le verre de gaine n'a pas été purifié (T_{65}), bien que synthétisé en boîte à gants. Il s'agit d'un résultat à l'état de l'art international puisqu'une seule autre étude à notre connaissance reporte la fabrication de fibres optiques en verre de tellurite présentant des pertes inférieures à 10 dB/m sur un spectre s'étalant entre 1 et 4 μm . Des capillaires ont pu être fabriqués à partir de cette combinaison par Built-in Casting et permettre la réalisation d'une fibre au profil quasi-monomode (par la méthode du Rod-in-Tube) dont le guidage dans l'infrarouge a pu être vérifié. Des simulations numériques réalisées à partir des caractéristiques de cette fibre (très faible différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine : $\Delta n \sim 0,012$) ont permis de comparer la dispersion du mode fondamental à celle de fibres TZNF/TNaGZ ($\Delta n \sim 0,12$). Si la valeur du zéro de dispersion (ZDW) diminue avec le diamètre de cœur pour la fibre TZNF/TNaGZ, l'évolution opposée est constatée pour la fibre $T_{70L_{0,75}}/T_{65}$. Ainsi, il est possible à partir de ces deux fibres de disposer d'une valeur de ZDW ajustable (pour une composition et un diamètre de cœur donné) entre 2,1 et 2,6 μm afin notamment de répondre à des problématiques de traitement des signaux optiques. De plus, par rapport à une fibre silice standard SMF par exemple, les fibres $T_{70L_{0,75}}/T_{65}$ présentent un certain potentiel pour des applications de compensation de la dispersion par exemple.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté différents guides optiques sur lesquels nous avons travaillé. Il a été montré qu'il était possible de fabriquer des guides d'ondes en verres de tellurite TZL 65-30-5 (composition pour laquelle un spectre Brillouin a été acquis à 532 nm) par usinage mécanique de précision pouvant atteindre une largeur minimale de 2 μm pour 100 μm de profondeur, à condition d'adapter la méthode de fabrication des échantillons massifs afin de répondre aux

CONCLUSION GÉNÉRALE

exigences techniques requises (planéité, rugosité et tenue mécanique) par le procédé. Dans un second temps, la combinaison de diverses fonctionnalités (optiques, électriques, etc.) au sein d'un même objet à fait l'objet de travaux, menant donc à la fabrication de différents guides multimatériaux fibrés. D'abord, des électrodes en alliage métallique ont été introduites dans la préforme selon la technique du Rod-in Tube, avant que l'ensemble ne soit co-fibré pour produire une fibre verre-métal. Cependant, il a été constaté que la fragilité du verre ne permet pas d'accéder aux électrodes afin de prendre des contacts électriques sur ces dernières. Afin de résoudre ce problème, l'application lors du fibrage de deux résines polymères autour de la fibre (pouvant être retirées si besoin) a également été testée. Cependant, peu d'avantages mécaniques ont été mis en évidence, l'accès aux électrodes ne s'en trouvait donc pas facilité. Au final, en s'inspirant de travaux issus de la littérature, une préforme en polymère thermoplastique (PES) creuse avec des électrodes en étain a été étirée pour produire un manchon fibré fonctionnel. Une fibre multimode $T_{70L_{0,75}/T_{65}}$ (fibrée séparément) a ensuite été introduite dans la partie centrale creuse du manchon PES/Sn. La présence des électrodes dans le polymère, et non dans le verre, facilite ici grandement l'accès à ces dernières. Des contacts ont donc pu être pris et des essais de génération d'arcs électriques par application d'une différence de potentiel ont ensuite pu être réalisés. Des expérimentations en spectroscopie de plasma déportée ont été menées et de premiers résultats (spectre de l'air ambiant acquis dans le visible) ont pu être collectés. Les bandes présentes sur le spectre d'émission ont pu être reliées aux éléments présents (hydrogène, oxygène et azote) à partir de données issues de la littérature, démontrant le potentiel d'un tel dispositif pour la détection de gaz. Enfin, les verres TZL ont été utilisés pour fabriquer une fibre multimode à saut d'indice de section rectangulaire en combinant les méthodes de Stack-and-Draw et de Direct-Bonding. Des élargissements spectraux ont été générés à partir de cette fibre puis exploités afin de pouvoir observer des cellules de reins de souris par imagerie multimodale. À cet effet, le supercontinuum généré est filtré et envoyé sur l'échantillon pour exciter, par absorption à deux ou trois photons, des fluorochromes marquant les cellules provoquant ainsi un phénomène d'émission pour chacun des marqueurs. Les images collectées lors de ces expérimentations présentent une résolution très encourageante. En effet, cette résolution (de l'ordre de $1,2 \mu\text{m}$) est un résultat très satisfaisant pour des travaux réalisés à partir d'un faisceau multimode en sortie de fibre optique. D'après la littérature, un faisceau monomode permet d'obtenir une résolution deux fois plus importante. C'est pourquoi il peut être dorénavant intéressant de réaliser un auto-nettoyage de mode du faisceau afin d'accroître la résolution et de pouvoir observer des détails d'une plus grande finesse.

Toute l'étude matériau réalisée ici a permis d'aboutir à une bonne maîtrise des verres issus du diagramme ternaire TZL. Les évolutions structurales sont désormais connues pour ce système, ainsi que l'évolution des propriétés optiques (parmi lesquelles l'indice de réfraction ou encore le gain Raman) ou thermomécaniques (viscosité, coefficient de dilatation). La possibilité de fabriquer des fibres optiques de haute pureté (en particulier vis-à-vis des groupements OH induisant des bandes d'absorption dans la fenêtre de transmission), ainsi que de fabriquer des fibres à géométrie variable ^{et/ou} multimatériaux, permet d'envisager de nombreuses applications en lien avec l'infrarouge fibré. De premiers résultats très prometteurs ont d'ailleurs déjà été obtenus à ce stade, tels que la spectroscopie d'arc ou encore l'imagerie multimodale de cellules de rein de souris.

Titre : Étude de nouveaux verres de tellurite du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) pour la fabrication de fibres optiques multimatériaux et de guides d'ondes spéciaux pour le moyen-infrarouge

Mots clés : tellurites, fibre optiques, infrarouge, guides d'ondes multimatériaux, imagerie multimodale

Résumé : Ces travaux de thèse ont été réalisés à partir de verres de tellurite issus du diagramme ternaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) pour la fabrication de fibres optiques. Le choix de travailler avec ce système est motivé par la volonté d'améliorer la transmission de signaux optiques au sein de verres d'oxydes pour lesquels des bandes d'absorption liées aux groupements OH sont présentes dans la fenêtre de transparence. Une étude structurale par spectroscopie Raman est d'abord menée sur ces verres afin de comprendre l'influence de la composition sur les différentes propriétés physico-chimiques, en particulier optiques et thermiques, mais également afin d'estimer l'aptitude d'une matrice vitreuse à se réorganiser face à une contrainte thermique telle que celle observée lors de l'étirage d'une préforme en fibre optique. Par ailleurs, bien que moins sensibles aux OH que d'autres verres de

tellurite, les compositions TZL doivent néanmoins être purifiées afin de permettre la transmission sur fibre jusqu'à $4,5 \mu\text{m}$. L'impact des agents fluorés introduits à cet effet dans la matrice vitreuse est notamment évalué et l'atténuation optique mesurée sur fibres met en évidence une amélioration des résultats par rapport aux travaux antérieurs. De plus, la facilité de mise en forme des TZL a permis d'envisager au cours de ces travaux diverses applications. Parmi elles, figurent la fabrication par usinage mécanique de haute précision de guides d'ondes pour l'optique intégrée, le co-étirage de plusieurs matériaux dans une fibre « hybride » combinant simultanément diverses fonctionnalités, ou encore la fabrication d'une fibre multimode à saut d'indice de section rectangulaire pour réaliser de l'imagerie de cellules animales, ouvrant ainsi la voie à des applications d'ordre biomédical.

Title: Study of new tellurite glasses in the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) system for the manufacturing of mid-infrared multimaterial optical fibers and specialty optical waveguides

Keywords: tellurites, optical fibers, infrared, multimaterial waveguides, multimodal imagery

Abstract: This thesis work was carried out using tellurite glasses from the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (TZL) ternary diagram for optical fibers manufacturing. The choice to use this system is motivated by the ambition to improve the transmission of optical signals within oxide glasses for which absorption bands related to OH groups are present in the transparency window. A structural study is first carried out on these glasses by Raman spectroscopy in order to understand the influence of the composition on physicochemical properties (especially on optical and thermal properties) but also to estimate the ability of a vitreous matrix to reorganize when subjected to a thermal solicitation such as the preform-to-fiber drawing process. Then, although TZL are less sensitive to OH than other tellurite glasses, their purification has to be considered to

extend fiber transmission up to $4.5 \mu\text{m}$. The impact of fluorinated agents introduced for this purpose into the vitreous matrix is evaluated and the optical attenuation measured on fibers is improved in comparison to previous works. In addition, the good shaping ability of TZL glasses makes it possible to envisage several applications for those compositions. Among them, we describe in this work the manufacturing of waveguides for integrated optics by high-precision mechanical machining, the co-drawing of different materials into a single "hybrid" fiber combining several functionalities, as well as the fabrication of step-index multimode fibers with a rectangular cross-section used to perform animal cell imaging, thus opening the way to biomedical applications.