



Fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure pour la détection d'espèces chimiques et la conversion de longueurs d'onde

Perrine Toupin

► To cite this version:

Perrine Toupin. Fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure pour la détection d'espèces chimiques et la conversion de longueurs d'onde. Autre. Université Rennes 1, 2013. Français. NNT : 2013REN1S062 . tel-00934871

HAL Id: tel-00934871

<https://theses.hal.science/tel-00934871>

Submitted on 22 Jan 2014

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

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des Matériaux

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Perrine Toupin

Préparée à l'unité de recherche 6226 ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Fibres optiques
microstructurées en
verre de
chalcogénure pour la
détection d'espèces
chimiques et la
conversion de
longueurs d'onde**

**Thèse soutenue à Rennes
le 26 Septembre 2013**

devant le jury composé de :

Philippe THOMAS

Directeur de Recherche, Université de Limoges /
rapporteur

Bernard DUSSARDIER

Directeur de Recherche, Université de Nice / *rapporteur*

Thierry CHARTIER

Maître de Conférences, ENSSAT Lannion /
examineur

Philippe ADAM

Responsable du domaine photonique, DGA /
examineur

Xiang-Hua ZHANG

Directeur de Recherche, Université de Rennes1 /
examineur, président du jury

Johann TROLES

Professeur, Université de Rennes1 / *directeur de thèse*

Laurent BRILLAND

Ingénieur, PERFOS plateforme R&D de Photonics
Bretagne / *membre invité*

Remerciements

L'accomplissement d'un tel projet est enclin à des moments de doutes ainsi qu'à du stress, l'entourage représente alors une aide cruciale. Je tiens donc à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont épaulée de près ou de loin au cours de ces trois années de thèse.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Equipe Verres et Céramiques de l'institut des Sciences Chimiques de Rennes dirigée par X. H. Zhang. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein de son équipe durant ces trois années de thèse.

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie Philippe THOMAS, directeur de recherche de l'Université de Limoges et Bernard DUSSARDIER, directeur de recherche de l'Université de Nice, pour tout l'intérêt qu'ils ont montré à mes travaux en acceptant d'être rapporteurs. Je remercie également Thierry CHARTIER, Maître de conférences à l'ENSSAT de Lannion et Philippe ADAM, Responsable du domaine Photonique de la DGA, d'avoir examiné ces travaux. Enfin, je remercie X. H. Zhang d'avoir présidé le jury de thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai collaboré au cours de cette thèse. Je remercie ainsi Mathieu DUHANT et Guillaume CANAT pour les travaux concernant la réalisation de supercontinums, Sy Dat LE, Duc Minh NGUYEN et Thierry CHARTIER pour les travaux sur le traitement du signal tout-optique à 1,55 μ m, Kenny HEW TOW et Pascal BESNARD pour les travaux dédiés à la réalisation d'un laser Brillouin à fibre et Gilles RENVERSEZ pour ses modélisations sur les pertes théoriques et sur la dispersion des fibres.

Je remercie également Laurent BRILLAND, un chercheur à 2000 idées/s, qui m'a aiguillée sur l'ensemble de ces travaux. Je lui suis très reconnaissante pour tout ce qu'il a pu m'apprendre, mais aussi pour ses conseils avisés, sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur permanente. J'espère que ses recherches continueront de faire FLEURIR de nombreux articles !

Un grand merci également à mon directeur de thèse, Johann TROLES qui a su me montrer le côté lumineux de la force en toutes circonstances! Je le remercie également pour sa disponibilité, sa gentillesse, pour ses explications imagées par de pertinentes métaphores et pour ses encouragements incessants. Trois ans c'était long mais on y est arrivé !

J'exprime également toute ma gratitude et mon admiration à Thierry PAIN, sans ses talents de souffleur de verre aucune fibre microstructurée ne pourrait être obtenue. Je le remercie du soin qu'il a apporté pour confectionner chaque montage et pour ses idées et son analyse notamment pour la réalisation des moules microstructurés en silice.

Je tiens également à remercier Thierry JOUAN, pour son assistance quotidienne, sa réactivité lors des innombrables pannes de fours et de pompes et pour son souci vis-à-vis de ma santé !

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des permanents (scientifiques ou non) de l'équipe qui ont toujours répondu présent lorsque j'ai eu besoin de leur aide. Je les remercie également pour la bonne ambiance qu'ils ont instaurée dans l'Equipe et grâce à laquelle on vient travailler tous les matins avec le sourire. Un merci particulier à Laurent CALVEZ qui m'a fait découvrir la chimie inorganique en L3, c'est donc en partie grâce à lui que je n'ai pas fini dans la soupe !

Un grand merci également à Catherine BOUSSARD-PLEDEL, alias Tata KATE ! Ce surnom est tout à fait adéquat du fait de l'intérêt porté au bien-être des doctorants de l'équipe. Je la remercie pour sa gentillesse et sa générosité, ça a été un grand plaisir pour moi de partager le même bureau.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des post-doctorants, doctorants, anciens ou actuels, que j'ai côtoyé au cours des ces trois années. Merci pour les bons moments de partage, depuis le goût métallique dans la bouche jusqu'aux superbes buffets de Riri, Fifi et Loulou !

Un merci particulier à Céline DOT, collègue réalisatrice, pour m'avoir embarquée dans l'aventure des TCM, ce fut une expérience très enrichissante. J'en profite pour saluer à nouveau les magnifiques prestations de DOC et de SUPER-VERRE, merci de nous avoir fait rire aux éclats !

Une spéciale dédicace à Fred, qui a été présent tout au long de ces trois années et même plus. Je le remercie de m'avoir formée à mes débuts, de m'avoir soutenue notamment lors de mon difficile apprentissage du clivage de fibres et surtout pour la fantaisie qu'il a apportée à mon séjour au sein de l'EVC !

Merci à toute ma famille, à ma belle famille et à mes amis pour leurs encouragements, leur écoute et leur soutien extérieur. Je remercie notamment mes parents d'avoir financé mes études. Je les remercie également ainsi que ma grand mère d'avoir fait le déplacement jusqu'à Rennes pour découvrir mon activité.

Enfin, mon ultime remerciement ira à Julien qui m'épaula au quotidien depuis notre aventure norvégienne. Il a été mon meilleur supporter et a toujours trouvé les mots justes pour m'encourager et me reconforter. Je le remercie pour tout ce qu'il m'apporte.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités et état de l'art des fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure

I. 1 INTRODUCTION	5
I. 2 AVENEMENT DE LA FIBRE OPTIQUE	6
I. 3 PRINCIPE DE PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS LES FIBRES OPTIQUES.....	7
I. 3.1 INDICE DE REFRACTION ET REFLEXION TOTALE INTERNE	7
I. 3.2 CONDITIONS DE PROPAGATION DANS LES FIBRES	8
I. 3.3 CARACTERE MONOMODE/MULTIMODE	11
I. 3.4 DISPERSION	13
I. 4 ETAT DE L'ART DES FIBRES OPTIQUES MICROSTRUCTUREES EN VERRE DE CHALCOGENURE.....	16
I. 4.1 LES PREMIERES FIBRES MICROSTRUCTUREES : LA SILICE	16
I. 4.2 LES DIFFERENTES METHODES DE FABRICATION DES FIBRES MICROSTRUCTUREES EN VERRE DE CHALCOGENURE	18
I. 4.3 PERTES OPTIQUES	25
I. 4.4 FIBRES MONOMODES	26
I. 4.5 FIBRES POUR L'OPTIQUE PASSIVE.....	27
I. 4.6 FIBRES POUR L'OPTIQUE ACTIVE	30
I. 5 CONCLUSION	36
I. 6 REFERENCES.....	38

Chapitre II : Matériaux et méthodes d'élaboration des fibres

II. 1 INTRODUCTION	46
II. 2 PROPRIETES DES VERRES	47
II. 2.1 L'ETAT VITREUX ET SES PARTICULARITES	47
II. 2.2 PROPRIETES DES VERRES DE CHALCOGENURE ETUDIES	51
II. 3 METHODE D'ELABORATION DES FIBRES MICROSTRUCTUREES	54
II. 3.1 SYNTHESE DES VERRES DE CHALCOGENURE	54
II. 3.2 MISE EN FORME	55
II. 4 DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES GEOMETRIES DE FIBRE.....	61
II. 4.1 FIBRE « TOUT SOLIDE »	61
II. 4.2 FIBRE MONOMODE A PETITS DIAMETRES DE CŒUR	64
II. 5 CONCLUSION	70
II. 6 REFERENCES.....	71

Chapitre III : Obtention de fibres à faibles pertes optiques et évolution de ces pertes dans le temps

III. 1	INTRODUCTION	74
III. 2	ORIGINE DES PERTES OPTIQUES DANS LES FIBRES	75
III. 2.1	LES PERTES INTRINSEQUES AU MATERIAU.....	75
III. 2.2	LES PERTES EXTRINSEQUES AU MATERIAU	78
III. 2.3	PERTES DE COUPLAGE.....	80
III. 3	MESURE D'ATTENUATION	81
III. 4	OBTENTION DE FIBRES A TRES FAIBLES PERTES OPTIQUES	81
III. 4.1	ORIGINE DES IMPURETES.....	81
III. 4.2	METHODES DE PURIFICATION DES VERRES DE CHALCOGENURE	82
III. 4.3	PERTES OPTIQUES ATTEINTES POUR LES DIFFERENTES COMPOSITIONS DE VERRES	84
III. 5	ETUDES DE L'EVOLUTION DANS LE TEMPS DE LA TRANSMISSION DES FIBRES MICROSTRUCTUREES DE DIFFERENTES COMPOSITIONS.....	96
III. 5.1	PROCEDURE EXPERIMENTALE	96
III. 5.2	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION D'UNE FIBRE DE COMPOSITION $Te_{20}As_{30}Se_{50}$	97
III. 5.3	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION DE FIBRES DE COMPOSITION $As_{38}Se_{62}$	98
III. 5.4	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION DE FIBRES DE COMPOSITION $As_{40}S_{60}$	100
III. 5.5	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION D'UNE FIBRE DE COMPOSITION $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$	104
III. 6	CONCLUSION	107
III. 7	CONCLUSION	109

Chapitre IV : Elaboration d'un capteur d'espèces chimiques

IV. 1	INTRODUCTION	112
IV. 2	PRINCIPE DE LA DETECTION D'UNE SUBSTANCE.....	113
IV. 2.1	LA METHODE FEWS (FIBER EVANESCENT WAVE SPECTROSCOPY).....	113
IV. 2.2	PARAMETRES IMPORTANTS POUR UNE FIBRE DEDIEE A LA DETECTION	114
IV. 3	ELABORATION D'UN CAPTEUR EN UTILISANT UNE MOF A 6 TROUS SUR-GONFLES.....	116
IV. 3.1	PRINCIPE	116
IV. 3.2	ELIMINATION DE LA GAINÉ PAR ATTAQUE CHIMIQUE	116
IV. 3.3	ELIMINATION DE LA GAINÉ PAR ABRASION MECANIQUE	117
IV. 4	ELABORATION D'UNE FIBRE FENDUE PAR MOULAGE.....	119
IV. 4.1	PRINCIPE	119
IV. 4.2	PREMIERE CONFIGURATION : 5 CAPILLAIRES SUR LA PREMIERE COURONNE.....	119
IV. 4.3	DEUXIEME CONFIGURATION : 6 CAPILLAIRES SUR LA PREMIERE COURONNE DE TROUS ET 11 SUR LA DEUXIEME.....	121
IV. 4.4	TROISIEME CONFIGURATION : 1 CAPILLAIRE SUR LA PREMIERE COURONNE ET 11 SUR LA DEUXIEME.....	122
IV. 5	ESSAIS DE DETECTION DE LIQUIDES.....	124
IV. 5.1	PROCEDURE EXPERIMENTALE	124
IV. 5.2	RESULTATS DE DETECTION	124
IV. 6	CONCLUSION.....	126
IV. 7	REFERENCE.....	128

Chapitre V : Observation d'effets non-linéaires dans les fibres optiques microstructurées élaborées

V. 1	INTRODUCTION	130
V. 2	INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON-LINEAIRE.....	132
V. 2.1	ORIGINE DE LA NON-LINEARITE OPTIQUE	132
V. 2.2	EFFETS NON-LINEAIRES DU TROISIEME ORDRE.....	133
V. 3	GENERATION DE SUPERCONTINUUM	138
V. 3.1	CONDITIONS D'OBTENTION D'UN SUPERCONTINUUM.....	138
V. 3.2	CHOIX DU MATERIAU.....	139
V. 3.3	CHOIX DE LA GEOMETRIE.....	140
V. 3.4	DISPOSITIF DE CARACTERISATION DES FIBRES.....	142
V. 3.5	RESULTATS OBTENUS AVEC LA COMPOSITION $As_{38}Se_{62}$	143
V. 3.6	RESULTATS OBTENUS EN REGIME PICOSECONDE AVEC LA COMPOSITION $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$	146
V. 3.7	BILAN DES ESSAIS POUR LA GENERATION DE SUPERCONTINUUM	147
V. 4	TRAITEMENT DE SIGNAUX TOUT-OPTIQUE	148
V. 4.1	MOYENS D'EVALUER LA QUALITE DES SIGNAUX	148
V. 4.2	CHOIX DU MATERIAU ET DE LA GEOMETRIE DE LA FIBRE	149
V. 4.3	CONVERSION DE LONGUEURS D'ONDE	150
V. 4.4	DEMULTIPLEXAGE.....	154
V. 4.5	BILAN SUR LES EXPERIENCES DE TRAITEMENT DU SIGNAL TOUT-OPTIQUE A $1,55\mu m$	155
V. 5	LASER BRILLOUIN A FIBRE.....	156
V. 5.1	CONTEXTE DE L'ETUDE.....	156
V. 5.2	CHOIX DU MATERIAU ET DE LA GEOMETRIE	156
V. 5.3	LE DISPOSITIF.....	157
V. 5.4	SEUIL LASER	157
V. 5.5	ONDES STOKES D'ORDRES SUPERIEURS	159
V. 6	CONCLUSION	160
V. 7	REFERENCES.....	161
	CONCLUSION GENERALE	163

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les premières fibres optiques ont fait leur apparition dans les années 1970. Cette technologie exploite les propriétés de propagation de la lumière pour transmettre des données le long de fils de verre ou de polymère. L'avènement d'Internet est le parfait exemple pour illustrer l'essor de la fibre optique. Cette technologie a en effet rapidement concurrencé le câble en cuivre. A la différence de ce dernier, la fibre optique gaspille très peu d'énergie, elle n'est pas soumise aux interférences avec les ondes électromagnétiques rendant donc le transfert plus efficace. De plus, elle permet des transmissions de données avec des débits bien supérieurs aux transmissions électriques/électroniques.

Les fibres classiques utilisées pour les communications à longues distances sont élaborées à partir de silice ultra-pure. C'est en effet le verre qui présente la meilleure transmission connue, il permet d'atteindre des pertes optiques de l'ordre de 0,2dB/km. Ces fibres sont constituées d'un cœur et d'une gaine. Le cœur est dopé au germanium afin d'augmenter l'indice de réfraction et de permettre le confinement de la lumière dans le cœur. Dans les années 1970 Kaiser propose une nouvelle configuration de fibres: les fibres optiques microstructurées. Cependant, ce n'est qu'à la suite des travaux de l'Université de Bath dans les années 1990 que cette configuration suscite un fort intérêt de la communauté scientifique.

Les fibres à trous, aussi appelées fibres à cristaux photoniques ou fibres optiques microstructurées, sont constituées d'un arrangement périodique de trous d'air s'étalant le long de l'axe de la fibre. L'inclusion de trous d'air permet d'abaisser localement l'indice de réfraction ce qui rend possible le confinement de la lumière au sein du guide d'onde. Cette géométrie présente plusieurs avantages, tout d'abord ces fibres ne sont constituées que d'un seul matériau ce qui permet de s'affranchir de la gestion des indices de réfraction et des coefficients de dilatation. Cette configuration est également intéressante pour les applications non-linéaires. En effet, la réalisation de fibres à petit diamètre de cœur permet d'exacerber les effets non-linéaires. Par ailleurs, cette configuration offre une multitude de géométries possibles en jouant sur le nombre, la dimension et le positionnement des trous d'air. Les alternatives géométriques permettent par exemple, en faisant varier la taille des inclusions d'air et le diamètre du cœur de la fibre, de gérer la dispersion chromatique.

Dans un premier temps les fibres optiques microstructurées ont été développées à partir de silice ultra-pure, plus connue et mieux maîtrisée. Cependant, depuis la fin des années 1990, cette technologie s'est étendue à d'autres classes de matériaux tels que les polymères, les silicates ou encore à d'autres familles de verres telles que les tellurites, les fluorures et les chalcogénures. Dans ces travaux de thèse nous nous intéresserons aux fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure. Les verres de chalcogénure sont dépourvus d'oxygène mais sont constitués d'au moins un élément chalcogène c'est-à-dire de soufre, de sélénium ou de tellure. Ces verres présentent des propriétés optiques originales : ils présentent des fenêtres de transparence comprises entre le visible et le moyen infrarouge, des indices de réfraction élevés ($n > 2$) ainsi qu'une forte non-linéarité du troisième ordre.

Les propriétés intéressantes des verres de chalcogénure combinées avec la possibilité de les étirer sous forme de fibres optiques microstructurées offrent de nombreuses applications potentielles.

En optique passive, des fibres présentant de faibles pertes optiques sont adaptées au transport de faisceaux laser. Par ailleurs, la plupart des molécules organiques absorbent des longueurs d'onde spécifiques appartenant au domaine infrarouge. Elles présentent ainsi une signature spécifique et reconnaissable. Les fibres optiques en verres de chalcogénure peuvent ainsi être utilisées pour la détection d'espèces chimiques à l'état liquide ou gazeux.

Les fibres microstructurées en verre de chalcogénure présentent aussi de nombreuses applications potentielles en optique active. A la longueur d'onde des télécommunications les matériaux non-linéaires présentent un grand intérêt pour la régénération optique, les échangeurs/commutateurs optiques ou encore pour les amplificateurs Raman. Par ailleurs, les effets non-linéaires générés dans de telles fibres peuvent également permettre de concevoir de nouvelles sources par le biais de la génération de supercontinuum, notamment à des longueurs d'onde appartenant au moyen infrarouge. Cette potentialité est l'une des voies les plus prometteuses des fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure. En effet, actuellement peu de sources fibrées sont disponibles au-delà de 2 μ m.

Ce manuscrit présente les différents travaux entrepris pour élaborer des fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure. Les potentialités des fibres conçues sont également exposées. La thèse se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre rappelle les principes de propagation de la lumière au sein de ces guides d'ondes et comporte un état de l'art englobant les recherches effectuées sur les fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure.

Le deuxième chapitre présente tout d'abord des généralités sur les particularités de l'état vitreux. Il comprend ensuite la description des propriétés des quatre compositions de verres sélectionnées pour concevoir les fibres. Enfin, la méthodologie utilisée pour fabriquer ces verres ainsi que pour les mettre en forme est détaillée.

Le troisième chapitre est dédié aux pertes optiques des fibres microstructurées en verre de chalcogénure. Dans un premier temps un inventaire des différents phénomènes qui peuvent être à l'origine de ces pertes optiques est établi. Ensuite, les moyens mis en œuvre pour abaisser au maximum les pertes optiques des fibres sont explicités. Ce chapitre se termine par une étude de l'évolution de la transmission des fibres dans le temps.

Le quatrième chapitre se concentre sur l'élaboration d'une fibre destinée à la détection d'espèces chimiques. Les différentes voies envisagées pour concevoir un tel capteur sont décrites. Le chapitre s'attarde sur le développement d'une fibre dite « à cœur exposé » et sur les premiers essais de détection réalisés sur des solvants.

Le dernier chapitre comporte les observations des effets non-linéaires générés dans les fibres élaborées. Ces travaux ont été réalisés avec des partenaires : PERFOS la plateforme R&D de Photonics Bretagne, l'ONERA à Palaiseau, l'Institut Fresnel de Marseille et le laboratoire FOTON à Lannion. Un travail de collaboration a en effet été entrepris avec PERFOS, l'ONERA et l'institut

Fresnel dans l'objectif de générer un supercontinuum dans la bande 3-5 μ m. Les fibres optiques microstructurées conçues ont également permis deux partenariats avec le laboratoire FOTON et PERFOS pour évaluer le potentiel de ces fibres à la longueur d'onde des télécommunications. L'un des projets est dédié au traitement de signaux tout-optique et l'autre à la réalisation d'un laser Brillouin à fibre.

Chapitre I :

Généralités et état de l'art des fibres optiques
microstructurées en verre de chalcogénure

SOMMAIRE

I. 1	INTRODUCTION	5
I. 2	AVENEMENT DE LA FIBRE OPTIQUE	6
I. 3	PRINCIPE DE PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS LES FIBRES OPTIQUES.....	7
I. 3.1	INDICE DE REFRACTION ET REFLEXION TOTALE INTERNE	7
I. 3.1.1	Indice de réfraction	7
I. 3.1.2	Réflexion totale interne.....	7
I. 3.2	CONDITIONS DE PROPAGATION DANS LES FIBRES	8
I. 3.2.1	Propagation de la lumière dans les fibres à saut d'indice.....	8
I. 3.2.2	Propagation de la lumière dans les fibres optiques microstructurées	9
I. 3.3	CARACTERE MONOMODE/MULTIMODE	11
I. 3.3.1	Cas de fibres à saut d'indice.....	11
I. 3.3.2	Cas des fibres microstructurées	12
I. 3.4	DISPERSION	13
I. 3.4.1	Dispersion intermodale	14
I. 3.4.2	Dispersion chromatique (ou intramodale)	14
I. 3.4.3	Gestion de la dispersion des fibres.....	15
I. 4	ETAT DE L'ART DES FIBRES OPTIQUES MICROSTRUCTUREES EN VERRE DE CHALCOGENURE.....	16
I. 4.1	LES PREMIERES FIBRES MICROSTRUCTUREES : LA SILICE	16
I. 4.2	LES DIFFERENTES METHODES DE FABRICATION DES FIBRES MICROSTRUCTUREES EN VERRE DE CHALCOGENURE	19
I. 4.2.1	Le stack and draw	19
I. 4.2.2	L'extrusion.....	21
I. 4.2.3	Le perçage.....	21
I. 4.2.4	Le moulage.....	22
I. 4.2.5	Fibres composites.....	22
I. 4.3	PERTES OPTIQUES	25
I. 4.4	FIBRES MONOMODES	27
I. 4.5	FIBRES POUR L'OPTIQUE PASSIVE.....	28
I. 4.5.1	Fibres pour la détection	28
I. 4.5.2	Fibres à cœur creux	28
I. 4.6	FIBRES POUR L'OPTIQUE ACTIVE	30
I. 4.6.1	Observation d'effets non-linéaires de type Kerr.....	30
I. 4.6.2	Diffusion Raman et Brillouin	32
I. 4.6.3	Nouvelle source IR et génération de supercontinuum	33
I. 5	CONCLUSION	36
I. 6	REFERENCES.....	38

I. 1 Introduction

Les fibres en silice classiques sont constituées de deux matériaux, l'un constituant le cœur et l'autre, la gaine. La différence entre l'indice de réfraction de ces deux matériaux permet le guidage de la lumière dans le cœur de la fibre par réflexion totale interne. Il existe toutefois d'autres designs de fibre permettant le guidage de la lumière : les fibres à gradient d'indice ou encore les fibres à trous.

Nous nous intéresserons dans ces travaux aux fibres optiques microstructurées ou MOFs (pour Microstructured Optical Fiber). Contrairement aux fibres classiques elles ne sont constituées que d'un seul matériau mais comportent en revanche un arrangement de trous d'air invariant le long de l'axe de la fibre. Le mécanisme de propagation de la lumière dans ces fibres dépend de la géométrie de la microstructure. En effet, les fibres peuvent présenter un guidage par Bande Interdite Photonique (BIP). Dans ce cas, seules certaines longueurs d'onde correspondant à des bandes de fréquences précises sont transmises. Ce type de propagation nécessite que la fibre présente une géométrie bidimensionnelle très régulière, on parle alors de fibres à cristaux photoniques. Les fibres microstructurées peuvent également guider la lumière par réflexion totale interne modifiée. Dans ce cas, le nombre, le diamètre et la forme des trous peuvent varier.

Par ailleurs, hormis la silice, divers matériaux permettent d'élaborer des fibres à trous. On peut citer par exemple, les polymères, les borosilicates, les tellurites, les fluorures et les verres de chalcogénure. C'est cette dernière famille de verres qui a été sélectionnée pour confectionner les fibres microstructurées dans ces travaux.

Dans un premier temps, ce chapitre donne des explications générales sur les fibres optiques. Les différentes avancées ayant conduit à l'avènement de cette technologie seront mentionnées. Les différents mécanismes de propagation de la lumière seront expliqués et la distinction entre fibre monomode et multimode sera établie. Ensuite, un état de l'art des fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure permettra de décrire brièvement les différentes méthodes de fabrication mises en place pour réaliser de telles fibres. L'état de l'art montera également que des MOFs en verre de chalcogénure ont été réalisées pour des applications à la fois en optique passive et en optique active.

I. 2 Avènement de la fibre optique

De nos jours, des millions de kilomètres de fibres optiques parcourent la planète assurant les communications à longues distances. Ceci démontre que la fibre optique a bénéficié d'un essor très important. Le développement de cette technologie est le résultat d'une succession de découvertes et d'inventions entre le 19^{ème} siècle et le 20^{ème} siècle. Ces avancées sont décrites ci-dessous.

La première démonstration scientifique du principe de la réflexion totale interne fut faite par les physiciens Jean-Daniel Colladon et Jacques Babinet à Paris au début des années 1840. L'expérience fut également répétée par John Tyndall devant la Société Royale Britannique en 1854. A l'époque, les scientifiques considéraient que la lumière se propageait uniquement en ligne droite. Courber cette trajectoire était ainsi révolutionnaire. La démonstration des physiciens consistait à guider la lumière dans un jet d'eau généré par un trou au fond d'un réservoir (cf. *Figure I. 1*). La lumière suivant la trajectoire définie par le jet d'eau, la démonstration fut alors faite que la lumière pouvait être déviée de sa trajectoire rectiligne.

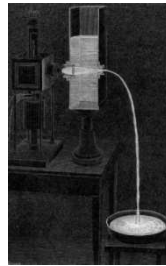


Figure I. 1 : Schéma de principe de la fontaine de lumière de Colladon [1].

En 1880, Alexander Graham Bell breveta le « photophone » un appareil permettant de transmettre la lumière sur une distance de 200 mètres. Ce système représente la première expérience de transmission de données par la lumière. La voix amplifiée par un microphone faisait vibrer un miroir qui réfléchissait la lumière du soleil. A 200 mètres de là, un second miroir captait cette lumière pour activer un cristal de sélénium et reproduire le son voulu. Cette invention fut peu utilisée à cause des conditions climatiques (pluie, neige...) qui empêchaient la transmission du signal.

Dans la première moitié du 20^{ème} siècle plusieurs scientifiques ont tenté d'exploiter la possibilité de transporter la lumière le long de fines fibres de verre. Cependant, la première application fructueuse ne vit le jour qu'en 1950 avec l'invention du fibroscope flexible par Van Heel, Hopkins et Kapany [2]. Cet instrument permettait la transmission d'une image le long de fibres en verre. Le fibroscope fut particulièrement utilisé en endoscopie pour observer l'intérieur du corps humain mais la transmission ne pouvait se faire que sur de courtes distances à cause de la mauvaise qualité de la transmission des fibres utilisées. Au-delà du dispositif en lui-même, l'innovation cruciale réside dans le fait que la fibre n'est pas utilisée à « nu » avec la réflexion totale à l'interface verre-air. En effet, la fibre est recouverte d'un plastique d'indice de réfraction plus bas. A travers l'invention du fibroscope c'est donc la naissance des fibres à double indice de réfraction.

Il faudra attendre l'invention du laser en 1960 par Maiman [3] pour gagner en puissance et donc en distance de transmission. En 1964, Charles Kao décrivit un système de communication à longue distance et à faibles pertes en mettant à profit l'utilisation conjointe du laser et de la fibre optique. Deux ans plus tard, soit en 1966 [4], il démontra expérimentalement, avec la collaboration de Georges Hockman, qu'il était possible de transporter de l'information sur une grande distance sous

forme de lumière grâce à la fibre optique. Il était convaincu que la transmission de la silice pouvait atteindre 20dB/km alors que la transmission des fibres étaient d'environ 1dB/m. C'est cette expérience qui est considérée comme la première transmission de données par fibre optique. Cependant, les trop grandes pertes encourues par un verre de mauvaise qualité constituaient le principal obstacle à l'utilisation courante de la fibre optique ce qui la rendait peu avantageuse par rapport au fil de cuivre traditionnel.

Par la suite, ce sont les travaux des équipes du laboratoire de Recherche et Développement de Corning au début des années 1970 qui ont ouvert la voie au développement des communications optiques en rapportant des pertes en transmission de 20dB/km dans un premier temps puis des pertes de 4dB/km [5-8]. Depuis 1996 les pertes dans les fibres en silice sont de l'ordre de 0,2dB/km.

A présent, le débit des fibres optiques est sans équivoque avec celui des câbles en cuivre traditionnels. Comparées à ces derniers les fibres sont également plus légères, moins encombrantes, insensibles aux perturbations électromagnétiques, inertes chimiquement et résistantes à la corrosion.

I. 3 Principe de propagation de la lumière dans les fibres optiques

I. 3.1 Indice de réfraction et réflexion totale interne

I. 3.1.1 Indice de réfraction

Afin de comprendre la propagation de la lumière dans un matériau diélectrique il est nécessaire de considérer un paramètre caractéristique : l'indice de réfraction du matériau. Ce paramètre noté n est défini par la relation ci-dessous :

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Equation I. 1}$$

Avec c : vitesse de la lumière dans le vide
 v : vitesse de la lumière dans le milieu considéré

La lumière se propage plus lentement dans un milieu dense que dans un milieu qui l'est moins, l'indice de réfraction rend compte de cet effet. Cette différence de célérité s'explique par la théorie électromagnétique où l'on admet que la transmission de l'onde lumineuse dans un corps peu conducteur est régie par la propagation des oscillations du champ électrique. Dans le verre cette propagation est conditionnée par la présence de couples noyau/électron et cation/anion formant des dipôles qui se comportent comme des oscillateurs et créent un champ électrique de sens opposé à celui de l'onde lumineuse. Chacun de ces dipôles est soumis à la fois au champ électrique macroscopique de l'onde lumineuse et aux champs locaux produits par les dipôles qui l'entourent. Plus la polarisabilité et la concentration des dipôles sont grandes et plus l'onde lumineuse est ralentie, c'est-à-dire plus n est grand.

I. 3.1.2 Réflexion totale interne

Lorsqu'un faisceau lumineux heurte la surface qui sépare deux milieux d'indices de réfraction différents, il se sépare en deux : il est partiellement réfléchi et partiellement réfracté (*cf. Figure I.2*). L'angle du faisceau réfléchi fait un angle θ_1 par rapport à la normale et est ainsi égal à l'angle

d'incidence du faisceau. L'angle du faisceau réfracté quant à lui est noté θ_2 et est déterminé par la loi de Snell-Descartes donnée par l'Equation 1. 2.

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad \text{Equation 1.2}$$

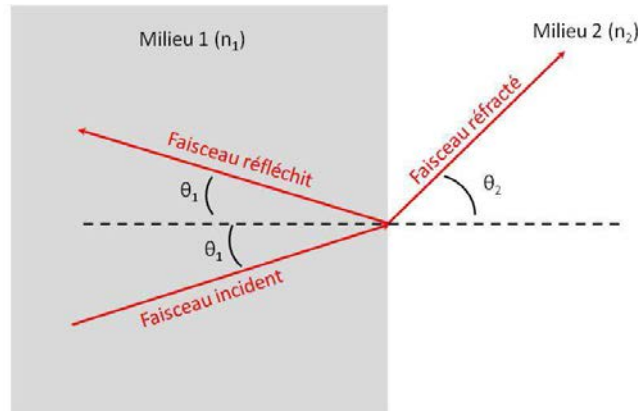


Figure 1. 2 : Réflexion et réfraction d'un faisceau lumineux à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents n_1 et n_2 avec $n_1 > n_2$.

Le rayon incident, provenant du milieu d'indice n_1 , sera totalement réfléchi à la condition que l'angle d'incidence θ_1 soit supérieur à l'angle critique. En effet, pour que le rayon lumineux soit totalement réfléchi il faut que θ_2 soit supérieur ou égal à 90° . La relation définissant l'angle critique θ_c est donnée dans l'équation ci-dessous:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad \text{Equation 1.3}$$

Il y a donc réflexion totale pour tout angle d'incidence supérieur à θ_c . Cette propriété permet de canaliser un faisceau lumineux dans une fibre optique. Une fibre optique est ainsi généralement constituée d'un cœur d'indice de réfraction n_c et d'une gaine d'indice de réfraction n_g avec $n_c > n_g$.

I. 3.2 Conditions de propagation dans les fibres

Comme on vient de le voir, les fibres optiques sont des guides d'onde qui exploitent les propriétés de réfraction des ondes électromagnétiques. Selon leur structure les fibres optiques peuvent être réparties dans trois catégories distinctes : les fibres monoindices constituées d'un seul matériau, les fibres à saut d'indice qui se composent d'un cœur d'indice n_c et d'une gaine d'indice n_g et enfin les fibres optiques microstructurées qui comprennent d'un agencement périodique d'inclusions de bas indice de réfraction (des trous d'air par exemple) qui s'étalent le long de l'axe de la fibre. Les conditions de propagation de la lumière au sein de ces fibres vont dépendre de leur structure.

I. 3.2.1 Propagation de la lumière dans les fibres à saut d'indice

Si on considère une approche simple en optique géométrique, la structure d'une fibre à double indice peut être présentée selon la Figure 1.3. La lumière est guidée dans un cœur d'indice de réfraction n_c par de multiples réflexions à l'interface avec la gaine d'indice n_g tel que $n_c > n_g$.

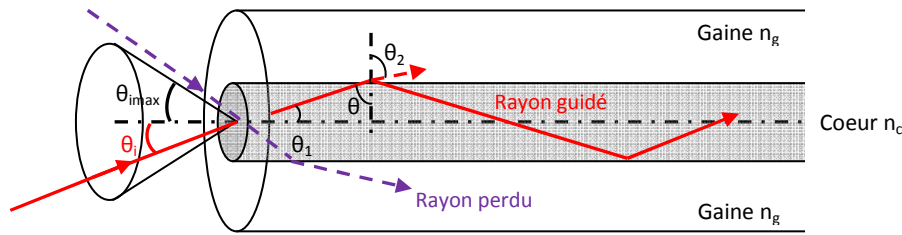


Figure I. 3 : Propagation de la lumière dans une fibre à saut d'indice.

Cependant tous les rayons arrivant à l'entrée du cœur de la fibre ne sont pas guidés. Un rayon est guidé s'il parvient à l'entrée de la fibre dans un cône d'acceptance défini par l'angle θ_{imax} . Cet angle d'acceptance qui dépend des indices de réfraction du cœur et de la gaine de la fibre permet de définir l'ouverture numérique (ON) de la fibre selon l'Equation I.4.

$$ON = \sin(\theta_{imax}) = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad \text{Equation I. 4}$$

Dans le cas des fibres monomodiques, l'air ($n_{air} \approx 1$) fait office de gaine optique. Les indices de réfraction des verres de chalcogénure étant supérieurs à 2, théoriquement tous les rayons lumineux parvenant à l'entrée de ce type de fibre sont guidés.

I. 3.2.2 Propagation de la lumière dans les fibres optiques microstructurées

En ce qui concerne les fibres optiques microstructurées on distingue deux mécanismes de propagation de la lumière : la lumière se propage soit par réflexion totale interne modifiée soit par bande interdite photonique. Dans les deux cas, le guidage est conditionné par la géométrie de la microstructure des fibres et non plus par la différence de composition chimique entre le cœur et la gaine comme c'est le cas pour les fibres à saut d'indice.

I. 3.2.2.1 Guidage par réflexion totale interne modifiée

Les fibres microstructurées à cœur solide se composent d'un arrangement d'inclusions de bas indices (généralement des trous d'air). Cet arrangement est invariant le long de l'axe de la fibre. L'absence d'inclusion dans le centre de la fibre définit le cœur de celle-ci (cf. Figure I.4). Les inclusions autour du cœur abaissent l'indice de réfraction moyen qui est alors compris entre celui de l'air et celui du verre. Ainsi, bien qu'il n'existe pas d'interface clairement définie entre le cœur et la gaine, la lumière est guidée selon le même principe que pour les fibres à saut d'indice : elle se propage dans une zone d'indice élevé (le cœur) entouré d'un milieu d'indice moyen plus faible. On parle alors de guidage par réflexion totale interne modifiée.

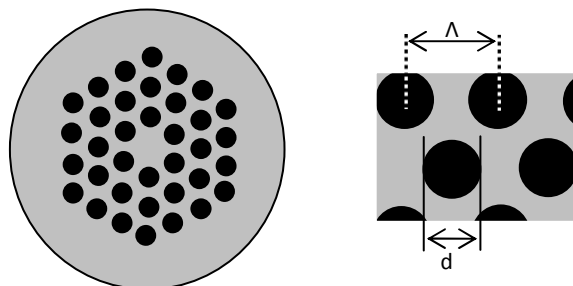


Figure I. 4 : Représentation schématique de la vue en coupe d'une fibre microstructurée à cœur solide faisant apparaître les paramètres d et Λ .

La microstructure est caractérisée par deux paramètres principaux d et Λ , d correspond au diamètre des trous et Λ à la distance entre deux trous adjacents. Ces deux paramètres permettent de définir le rapport d/Λ traduisant la fraction d'air présente dans la fibre.

Dans le cadre de cette thèse les fibres réalisées sont des fibres optiques microstructurées à cœur plein. La propagation de la lumière dans les fibres conçues est gouvernée par la réflexion totale interne modifiée.

1.3.2.2 Guidage par bande interdite photonique

Les cristaux photoniques sont constitués d'un arrangement périodique de matériaux d'indices de réfraction différents. Elle peut être orientée dans une ou plusieurs directions de l'espace (cf. Figure 1.5). Les cristaux photoniques unidimensionnels sont connus sous l'appellation « miroirs de Bragg ».

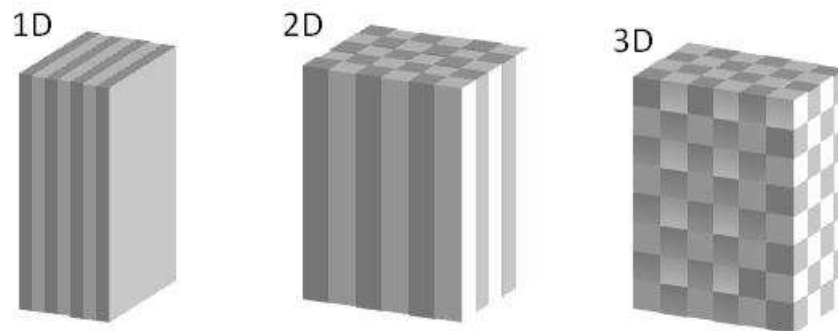


Figure 1.5 : Schéma montrant le principe des arrangements pour les cristaux photoniques unidimensionnels (1D) bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D).

Les fibres à cristaux photoniques ou PCFs (pour Photonic Crystal Fibers) sont constituées d'un réseau de trous invariants selon l'axe de la fibre, ce sont donc des cristaux photoniques 2D. La période du réseau est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. En raison de cette périodicité, il peut exister une bande de longueur d'onde pour laquelle la propagation de la lumière est interdite. On parle alors de bande interdite photonique (BIP). Si on introduit un défaut de périodicité dans le réseau, alors un faisceau lumineux dont la longueur d'onde appartient à la BIP peut être piégé et propagé au niveau du défaut. Dans les fibres, c'est le cœur qui constitue ce défaut. Il peut être solide, comme vu précédemment dans la Figure 1.4, ou bien creux. Dans ce dernier cas, le guidage par BIP permet de réaliser des guides d'onde dont l'indice de réfraction du défaut est inférieur à l'indice environnant ce qui n'est pas possible dans le cas des guides d'onde pour lesquels la propagation est gouvernée par réflexion totale interne modifiée. Le principe de propagation de la lumière au sein d'une fibre à cristaux photoniques est présenté dans la Figure 1.6.

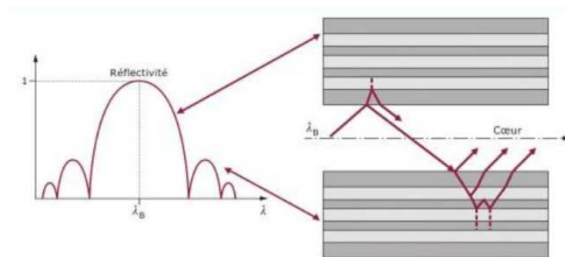


Figure 1.6 : Propagation des rayons lumineux dans une fibre à bande interdite photonique [9].

A l'interface cœur/réseau, l'onde incidente se décompose en une onde réfléchie et une onde réfractée. Le même phénomène se reproduit à chaque interface. Du fait de la périodicité du cristal, les ondes réfléchies présentent un déphasage bien défini les unes par rapport aux autres et interfèrent donc de manière constructive ou destructive selon la valeur du déphasage. Ce déphasage dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence du rayon lumineux. La géométrie de la microstructure (la taille et la répartition des trous) permet de déterminer les longueurs d'onde et les angles d'incidence pour lesquels la lumière est réfléchie. La qualité de la propagation de l'onde lumineuse dépend directement de la régularité du réseau et nécessite donc un contrôle accru des paramètres de fabrication.

I. 3.3 Caractère monomode/multimode

Les modes guidés se propageant au sein d'une fibre sont des champs électromagnétiques en forme d'ondes progressives. Ils correspondent aux solutions de l'équation de Maxwell de propagation de la lumière. Par vulgarisation, on peut voir les modes comme les différents trajets empruntés par le signal traversant la fibre.

En fonction du nombre de modes guidés on distingue deux catégories de fibres : on parle de fibre multimode lorsque plusieurs modes peuvent se propager le long de la fibre, en revanche, une fibre est dite monomode lorsqu'un seul mode se propage.

I. 3.3.1 Cas de fibres à saut d'indice

Pour comprendre la distinction entre ces deux cas (caractère monomode ou multimode) il est nécessaire d'évoquer la condition qui dicte l'apparition du premier mode d'ordre supérieur. Pour cela il faut introduire la fréquence normalisée V (grandeur sans dimension) dont la valeur permet de déterminer quels sont les modes guidés. La valeur $V=2,405$ délimite la frontière entre un guidage monomode et multimode. En effet, une fibre standard est monomode pour une valeur de fréquence normalisée inférieure à 2,405, dans ce cas, seul le mode fondamental se propage au sein de la fibre. L'expression de V est donnée par la l'Equation I.5 :

$$V = kr \sqrt{n_c^2 - n_g^2} = \frac{2\pi r}{\lambda} ON \quad \text{Equation I.5}$$

Où r est le rayon du cœur de la fibre, $k=2\pi/\lambda$ la constante de propagation dans le vide, n_c et n_g les indices de réfraction du cœur et de la gaine respectivement et ON l'ouverture numérique de la fibre qui est définie dans le paragraphe I. 3. 2. 1 de ce chapitre.

A partir de cette relation on peut également définir la longueur d'onde de coupure λ_c en dessous de laquelle le guide devient multimode. Dans cette expression, le paramètre V est supérieur à 2,405 lorsque la longueur d'onde est inférieure à la longueur d'onde de coupure ($\lambda < \lambda_c$) et le guide est alors multimode. En effet, la différence d'indice cœur/gaine dépend peu de la longueur d'onde, l'ouverture numérique est donc quasiment constante et V est inversement proportionnel à la longueur d'onde. La fibre perd donc son caractère monomode lorsque la longueur d'onde diminue.

Ainsi, dans une fibre à saut d'indice, le nombre de modes guidés dépend de plusieurs paramètres : le diamètre du cœur, la variation d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine et la longueur d'onde

de la lumière transmise. A partir de l'Equation 1.6 on détermine le rayon de cœur maximal r_{max} pour lequel une fibre reste monomode à une longueur d'onde λ donnée. Il est exprimé par la relation :

$$r_{max} = \frac{\lambda}{2\pi} \times \frac{2,405}{\sqrt{n_c^2 - n_g^2}} \quad \text{Equation 1.6}$$

Ainsi, la maîtrise de la synthèse de matériaux d'indice de réfraction donnés ainsi que le contrôle de la géométrie de la fibre permettent de concevoir des fibres monomodes qui est un caractère recherché dans de nombreuses applications, notamment dans les télécommunications.

1.3.3.2 Cas des fibres microstructurées

L'Equation 1.7 définissant la fréquence normalisée dans le cas des fibres double indice a été adaptée au cas des fibres à cristaux photoniques [10, 11]. Le paramètre V_{PCF} d'une fibre à cristaux photoniques est ainsi donné par :

$$V_{PCF} = \frac{2\pi\Lambda}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_{g_PCF}^2(\lambda)} \quad \text{Equation 1.7}$$

Avec Λ le pas entre deux trous adjacents, n_c l'indice du cœur et n_{g_PCF} l'indice effectif de la gaine microstructurée, cet indice dépend de la longueur d'onde. Des calculs numériques ont montrés que dans ce cas la limite entre domaine monomode et multimode est atteinte pour une valeur $V_{PCF} = \pi$ [10]. Une fibre est monomode pour une valeur de fréquence normalisée inférieure à π .

Des analyses théoriques s'intéressant aux limites entre caractère monomode et multimode ont mené à des diagrammes de phases qui distinguent 3 régions distinctes en fonction des paramètres de la microstructure : une région multimode, une région monomode et une région dite infiniment monomode. Ces diagrammes appelés « diagramme de phase du second mode » sont élaborés en déterminant l'évolution du rapport λ/Λ en fonction du rapport d/Λ . La Figure 1.7 présente, à titre d'exemple, le diagramme de phase du second mode d'une fibre microstructurée à cœur solide présentant $N_r=7$ couronnes de trous et $N_r=\infty$ [12]. Les modélisations ont été effectuées en prenant différentes valeurs d'indice de réfraction du matériau constituant la fibre.

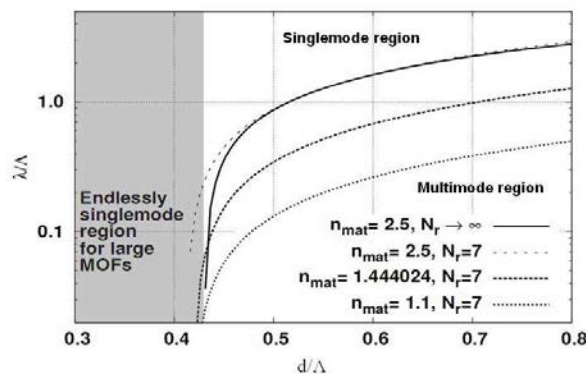


Figure 1.7 : Diagramme de phases du second mode [12].

On constate que lorsque le diamètre des trous est suffisamment petit, de manière à ce que $d/\Lambda < 0,42$, la fibre microstructurée à cœur solide reste monomode quelque soit la longueur d'onde considérée (région grisée sur la figure). Cette région est dite infiniment monomode, le second mode n'est jamais

confiné dans le cœur. Pour $d/\Lambda > 0,42$, le caractère monomode dépend de la longueur d'onde. Il existe un écartement Λ maximum à ne pas dépasser pour rester monomode à une longueur d'onde donnée. En fait, dans ces régions les pertes du second mode sont très importantes par rapport à celles du mode fondamental et on peut donc négliger la présence d'un second mode.

Par ailleurs, on remarque que la valeur du rapport d/Λ qui délimite la région infiniment monomode de la région multimode est indépendante de l'indice de réfraction du verre. Ce rapport constitue ainsi un paramètre géométrique critique pour la coupure du second mode.

La répartition des champs des modes guidés présentée dans la *Figure 1. 8* permet d'illustrer simplement l'origine du déconfinement des modes d'ordres supérieurs par rapport au mode fondamental. En effet, on constate que le mode fondamental, du fait de sa morphologie, ne peut s'échapper du cœur de la fibre : l'écartement Λ est trop petit devant le diamètre du mode (*Figure 1.8 a*). En revanche, en ce qui concerne les modes d'ordres supérieurs (*Figure 1.8 b*) et *c*), leurs lobes sont plus petits, ils peuvent s'insérer dans les intervalles entre les cylindres d'air et donc fuir dans la gaine. On peut assimiler la microstructure de la fibre à un tamis : les trous d'air de la microstructure constituent une barrière tandis que les ponts de matière, existant entre les trous à la périphérie du cœur, représentent des zones par lesquelles l'énergie peut fuir

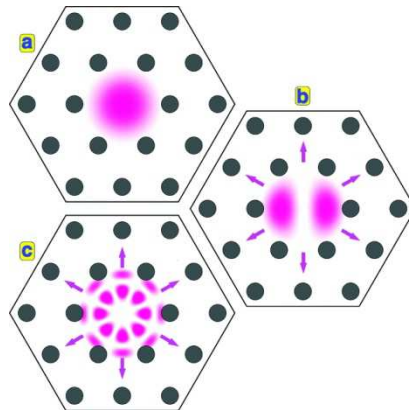


Figure 1. 8 : Répartition des champs des modes guidés dans une fibre microstructurée dans le cas du régime monomode. a) mode fondamental b) et c) modes d'ordres supérieurs [13].

Plus d/Λ grandit et plus il y a des modes piégés dans le cœur de la fibre. On est alors en régime multimode, les lobes des modes de cœurs guidés sont spatialement plus larges que les ponts de matière et sont donc incapables de s'échapper du cœur.

On notera que ces commentaires sont valables pour un nombre suffisant de couronnes de trous.

I. 3.4 Dispersion

L'information transportée le long d'une fibre optique peut être détériorée à cause du phénomène de dispersion. Cette notion doit ainsi être prise en compte avant toute utilisation, il est donc nécessaire d'introduire ce phénomène avant de détailler les diverses applications.

La dispersion évoquée ici concerne l'élargissement d'une impulsion lumineuse transportant l'information qui se propage le long de la fibre. Les conséquences sont une distorsion et une perte d'information. En effet, une dispersion trop importante engendre le recouvrement de signaux

successifs ce qui a pour conséquence d'augmenter le taux d'erreur, ce qui est préjudiciable à la transmission d'informations à haut débits. Cette dispersion est due à 3 phénomènes :

- La dispersion du matériau
- La dispersion du guide
- La dispersion intermodale

I. 3.4.1 Dispersion intermodale

La dispersion intermodale est causée par les différences de temps de propagation des différents modes. Les modes ne se propagent pas à la même vitesse au sein du matériau. Le décalage temporel est dû au fait que les modes n'empruntent pas le même « chemin optique ». Ainsi, en régime purement monomode il n'y a pas de dispersion intermodale.

I. 3.4.2 Dispersion chromatique (ou intramodale)

Le verre est un milieu dispersif, cela signifie que l'indice de réfraction est fonction de la longueur d'onde. A titre d'exemple, l'indice de réfraction du verre de composition $As_{38}Se_{62}$ en fonction de la longueur d'onde est présenté dans la Figure I.9.

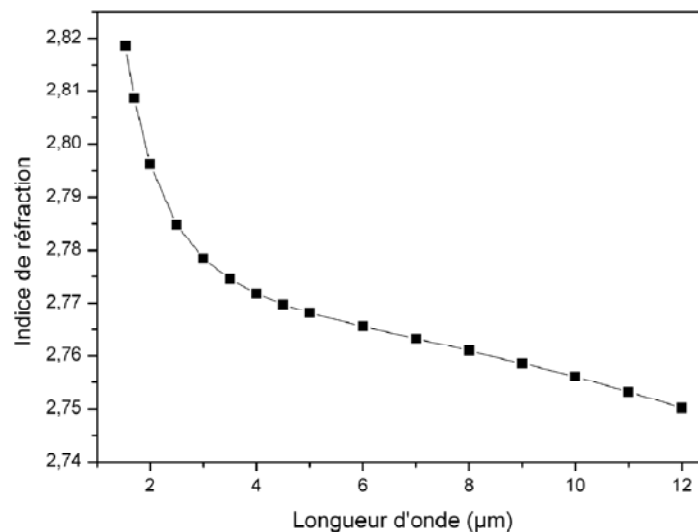


Figure I. 9 : Indice de réfraction du verre $As_{38}Se_{62}$ [14].

Le temps mis par un signal pour parcourir une unité de longueur donnée dépend de l'indice de réfraction du milieu et par conséquent de la longueur d'onde. Les sources optiques injectées dans les fibres ne sont jamais purement monochromatiques, elles émettent sur une certaine largeur spectrale. Ainsi, le signal se propageant le long d'une fibre s'élargit temporellement. Cette dispersion du signal est dite intramodale ou chromatique. Dans la Figure I. 9 on constate que pour les longueurs d'onde inférieures à $2\mu m$ la pente est très forte ce qui implique une importante dispersion chromatique.

Deux phénomènes sont à l'origine de cette dispersion : la dispersion du matériau et la dispersion du guide. La dispersion chromatique étant approximativement la somme des deux (cf. Equation I. 8).

$$D \approx D_{mat} + D_{guide} \quad \text{Equation I. 8}$$

La dispersion chromatique matériau est définie par un coefficient de dispersion D_{mat} , exprimé en $ps.nm^{-1}.km^{-1}$, donné par l'Equation I. 9.

$$D_{mat}(\lambda) = -\frac{\lambda}{c} \cdot \frac{d^2 n_{eff}}{d\lambda^2} \quad \text{Equation I. 9}$$

La longueur d'onde pour laquelle la valeur de la dispersion chromatique est nulle est appelée longueur d'onde de zéro de dispersion (Zero Dispersion Wavelength en anglais) et est ainsi notée ZDW. Elle correspond au point d'inflexion de la courbe $\lambda=f(n)$. La zone telle que $\lambda < \text{ZDW}$ correspond au régime de dispersion normale et la zone pour laquelle $\lambda > \text{ZDW}$ correspond au régime de dispersion anormale.

I. 3.4.3 Gestion de la dispersion des fibres

La dispersion de la fibre dépend donc de sa géométrie et du matériau qui la constitue (cf. Equation I. 8). Il est donc possible de jouer sur ces paramètres afin de décaler la longueur d'onde du zéro de dispersion.

Par exemple, dans le cas de la silice le ZDW du matériau est égal à $1,27\mu\text{m}$, en revanche celui des fibres standards est légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde, $\text{ZDW} \approx 1,31\mu\text{m}$ [15]. La modification des paramètres de la fibre tels que le rayon du cœur et la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine permet d'ajuster la valeur de la longueur d'onde du zéro de dispersion. Des fibres silice présentant un ZDW à la longueur d'onde des télécommunications $1,55\mu\text{m}$ ont ainsi été obtenues [16]. De telles fibres sont dites DSF pour Dispersion-Shifted Fibers.

La géométrie des MOFs à cœur solide permet de faire varier la courbe de dispersion sur une plus grande plage de longueurs d'onde et d'ajuster le ZDW à une longueur d'onde plus faible que celui du matériau. Dans ce cas, la variation de la courbe de dispersion dépend de la taille du cœur et de la fraction d'air l'entourant. La Figure I. 10 présente, à titre d'exemple, la dispersion du verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ ainsi que la dispersion d'une fibre optique microstructurée conçue à partir de ce verre. La fibre présente 3 couronnes de trous (ou $N_r=3$), un diamètre de cœur de $8\mu\text{m}$, un pas $\Lambda=5\mu\text{m}$ et un rapport $d/\Lambda=0,42$.

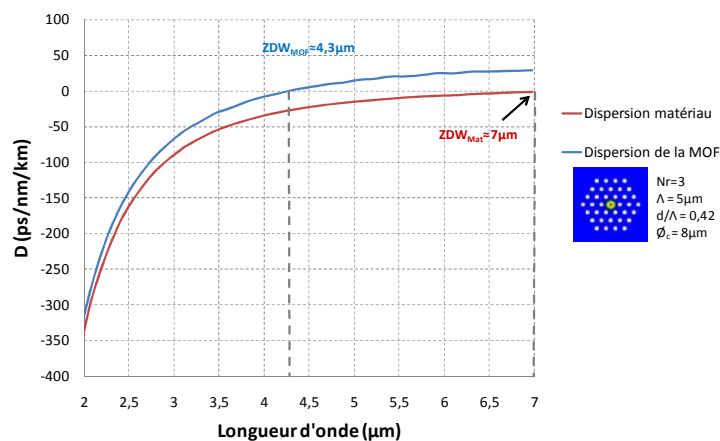


Figure I. 10 : Comparaison entre dispersion matériau du verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et dispersion d'une MOF en verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ (Données PERFOS, plateforme R&D de Photonics Bretagne).

On constate que la dispersion du guide permet de décaler le ZDW de la fibre de $2,95\mu\text{m}$ vers les courtes longueurs d'onde passant ainsi d'un ZDW de $7,25\mu\text{m}$ pour le matériau à un ZDW de $4,3\mu\text{m}$ pour la fibre microstructurée.

Par ailleurs, comparé à la silice, le verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, qui appartient à la famille des verres de chalcogénure, présente une longueur d'onde de zéro de dispersion beaucoup plus loin dans le domaine infrarouge : $\text{ZDW}=7,25\mu\text{m}$. La dispersion matériau peut donc différer grandement d'une composition de verre à une autre.

I. 4 Etat de l'art des fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure

I. 4.1 Les premières fibres microstructurées : la silice

Les premières fibres optiques microstructurées¹ ont été élaborées par Kaiser et al. dès 1973 [17]. La géométrie de ces fibres, présentée dans la *Figure I.11*, consistait en un cœur de silice suspendu par deux ponts en silice.

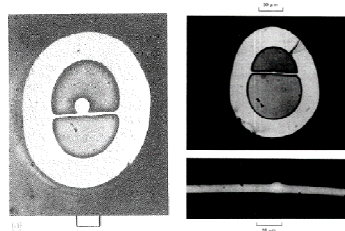


Figure I. 11 : Vue en coupe des premières fibres microstructurées en silice. Fibre multimode présentant un cœur de 15 μm (à gauche) et fibre monomode avec un grossissement sur la région du cœur (à droite) [17].

L'année suivante, ce même auteur rapporta de nouvelles géométries [18] : une fibre monomode composée d'un cœur suspendu par quatre ponts de silice ainsi qu'une fibre présentant plusieurs cœurs. Les sections transverses de ces microstructures sont présentées dans la *Figure I.12*.

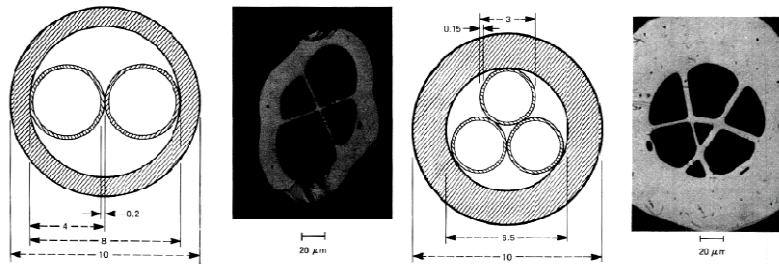


Figure I. 12 : Dimensions des préformes (en mm) et photographies des fibres microstructurées en silice obtenues en 1974 [18].

L'objectif de ces travaux était d'aboutir à des fibres optiques à faibles pertes mais le succès de la conception des fibres silice par la technologie dite CVD pour « Chemical Vapor Deposition » fut telle que malgré les bons résultats obtenus, cette approche fut logiquement abandonnée.

Le retour aux fibres microstructurées est venu de la volonté de transposer certaines propriétés des matériaux semi-conducteurs au domaine de l'optique. Dans ces matériaux l'énergie des électrons ne peut prendre que des valeurs de la bande de conduction ou de la bande de valence. Ces deux bandes sont séparées par un gap énergétique nommé bande interdite. Comme les électrons, les photons peuvent être étudiés des points de vue corpusculaire et ondulatoire. Ces deux entités sont régies par

¹ Il est important de noter que la section transverse des fibres à cristaux photoniques n'est pas périodique au sens strict (la structure est de dimension finie et contient un défaut en son centre). C'est pour cette raison que certains auteurs choisissent l'appellation « fibres microstructurées ». Ce terme prend également en compte qu'éventuellement les inclusions sont de tailles et de formes différentes.

des lois présentant de grandes similitudes. Pour cette raison, les scientifiques se sont intéressés à la possibilité de concevoir des structures qui seraient pour les photons ce que sont les semi-conducteurs pour l'électron. On obtiendrait alors des matériaux à réflectivité variable en fonction de la longueur d'onde de travail.

Ainsi, en 1987 Eli Yablonovitch [19] et Sajeev John [20] cherchent à mettre au point une structure périodique tridimensionnelle dans laquelle des photons ne peuvent se propager. Une onde électromagnétique envoyée sur cette structure appelée « cristal » doit en voir la périodicité sous n'importe quelle incidence. Dans la structure l'énergie des photons ne peut prendre que certaines valeurs. La structure se comporte donc comme un matériau à BIP appelé également cristal photonique. Une première réalisation en 1991 d'une structure périodique 3D, basée sur la maille cristalline du diamant, a validé le principe théorique pour une onde électromagnétique de 2cm [21, 22].

Pour des applications dans le visible ou le proche infrarouge la réalisation de structures tridimensionnelles devient délicate du fait de la petitesse des motifs à concevoir. De nombreux scientifiques ont alors cherché à réaliser des structures non plus tri mais bidimensionnelles qui présenteraient les mêmes propriétés de réflectivité [23].

En 1995 la démonstration théorique est faite que des structures périodiques 2D peuvent présenter de véritables bandes interdites photoniques dépendant de la périodicité du cristal [24].

En 1997, la première fibre fabriquée dans le but d'obtenir un guidage par BIP au sein d'un cristal air/silice est obtenue par le groupe d'Optoélectronique de l'Université de Bath [25, 26]. Cette fibre était constituée d'un barreau de silice entouré de petits trous d'air de diamètres inégaux (de 0,2 à 1 μ m) espacés d'environ 2,3 μ m (cf. Figure I.13). Ainsi la proportion d'air dans la fibre était relativement faible.

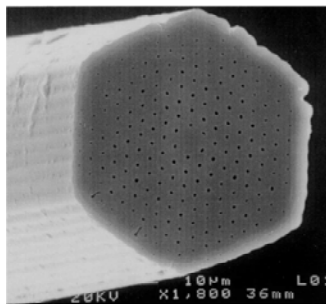


Figure I. 13 : Section transverse de la première fibre microstructurée présentant une périodicité bidimensionnelle [26].

La caractérisation de la fibre a montré que le mécanisme de propagation de la lumière ne reposait pas sur l'effet BIP mais sur le phénomène de réflexion totale interne modifiée, notamment à cause de la trop faible proportion d'air dans la gaine. Cependant cette fibre présentait une géométrie adaptée à l'obtention d'une propagation monomode sur un domaine spectral s'étendant de 337 à 1550 nm [11].

C'est un an plus tard, soit en 1998, que la première fibre présentant un guidage par bande interdite photonique voit le jour [27]. La fibre, dont une image de la section transverse est présentée dans la

Figure I.14, présentait une symétrie hexagonale. Cette fibre guidait la lumière entre 458 et 528nm dans un anneau de verre entourant le trou central de diamètre 0,8nm.

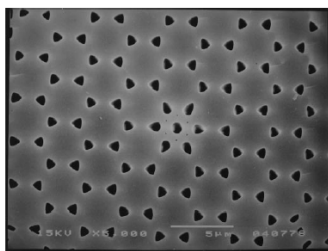


Figure I. 14 : Vue en coupe de la première fibre à cristaux photoniques présentant un guidage par bande interdite photonique [27].

En 1999 une nouvelle géométrie apparaît : les fibres à cœur creux [28]. Une première réalisation a permis d'obtenir une fibre de diamètre 105μm (longueur entre deux côtés plats opposés) présentant un cœur creux de 14,8μm et une microstructure de symétrie triangulaire (cf. Figure I.15 a) et b)).

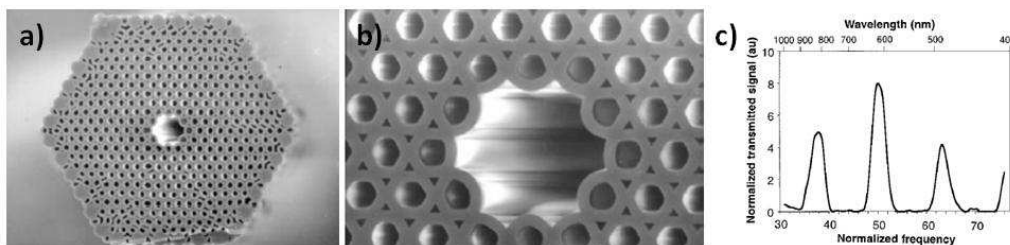


Figure I. 15 : Première fibre à cœur creux a) section transverse de la fibre b) agrandissement de la région du cœur et c) spectre d'intensité de la lumière transmise dans le cœur [28].

Comme on peut le voir sur la Figure I. 15 c), seule certaines longueurs d'onde correspondant à des bandes de fréquences spécifiques sont guidées dans le cœur creux. Cela indique que la propagation de la lumière a lieu par effet de bandes interdites photoniques.

Depuis lors, l'engouement pour ces composants n'a cessé de croître se concrétisant par des milliers d'articles depuis 1996. Les scientifiques ont ensuite étendu la technologie à d'autres matériaux permettant ainsi un élargissement des champs d'applications. Ainsi, les années 2000 voient émerger de nouvelles catégories de fibres microstructurées parmi lesquelles on citera les fibres AgCl-AgBr [29-31], en polymères [32-34], en silicate de plomb [35, 36] ou de bismuth [37], en tellurites [38-41], en verre de fluorure [42, 43] ou encore les fibres en verre de chalcogénure. Ces matériaux présentent des températures de ramollissement bien inférieures à celles de la silice et sont généralement mentionnés sous le terme de « soft materials ».

Les MOFs permettent d'obtenir des guides d'ondes constitués d'un seul matériau. Ceci représente un avantage comparé aux fibres à saut d'indice car cela permet de s'affranchir de la compatibilité des propriétés thermo-mécaniques (viscosité, coefficient de dilatation...) et de la gestion des deux indices de réfraction. Cette gestion est délicate notamment pour les « soft materials ».

I. 4.2 Les différentes méthodes de fabrication des fibres microstructurées en verre de chalcogénure

Lors du développement des fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure, plusieurs méthodes de fabrication sont apparues. Pour la conception des premières fibres, les scientifiques ont repris la technique employée pour la conception des fibres à cristaux photoniques en silice : le « stack and draw » c'est-à-dire empilement et étirage en anglais. Puis d'autres méthodes ont été développées. L'ensemble de ces techniques est décrit ici.

I. 4.2.1 Le stack and draw

Le stack and draw est une méthode qui consiste à empiler des capillaires de verre obtenus par l'étirage d'un tube (le tube peut être fabriqué à partir de différentes méthodes : le perçage, l'extrusion ou le rotational casting). L'arrangement des capillaires est ensuite placé dans un tube manchon et l'ensemble est étiré sur une tour de fibrage (cf. Figure I. 16). Pour la réalisation de fibres à cœur solide on remplace le capillaire central par un cylindre de verre appelé baguette. En revanche les fibres à cœur creux, dites « hollow core » dans la littérature, peuvent être conçues en enlevant 1 ou plusieurs capillaires centraux. Lors du fibrage, un gaz neutre tel que l'hélium est injecté dans les trous. Le contrôle de la pression de ce gaz et une dépression autour du stack permettent un meilleur contrôle de la géométrie [44].

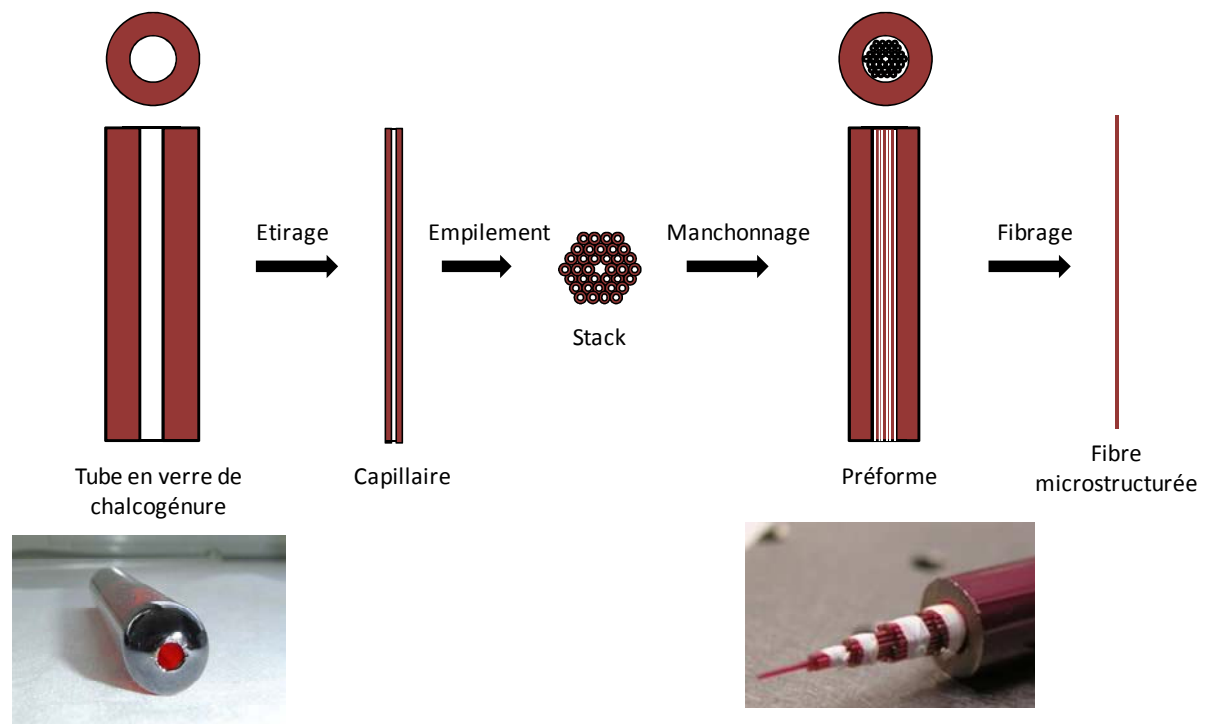


Figure I. 16 : Etapes de fabrication d'une fibre microstructurée par la méthode du stack and draw.

Comme mentionné précédemment, le stack and draw est la technique utilisée pour la conception des fibres en silice. C'est donc en toute logique que dans un premier temps les scientifiques aient transposé cette méthode aux verres de chalcogénure. La conception de la première fibre microstructurée en verre de chalcogénure est publiée par T. M. Monro et al. en 2000 [45]. Une photographie de la tranche de la fibre obtenue est présentée dans la Figure I. 17. On peut voir que la

structure de la fibre n'est pas régulière : l'épaisseur et la forme des capillaires est variable et le cœur de la fibre ne jouxte qu'un seul des trous de la microstructure. Cette fibre de composition $65\text{Ga}_2\text{S}_3-32\text{La}_2\text{S}_3-3\text{La}_2\text{O}_3$ (GLS) ne guidait pas la lumière. Néanmoins ce travail a permis de démontrer la faisabilité de concevoir des fibres microstructurées en verre de chalcogénure.

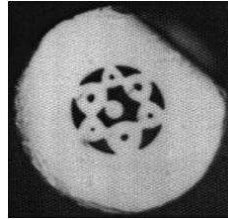


Figure I. 17 : Vue en coupe de la première fibre microstructurée en verre de chalcogénure [45].

Le perfectionnement du procédé stack and draw a permis d'aboutir, à partir de 2005, à des fibres présentant des structures plus régulières permettant le guidage de la lumière [44, 46, 47]. Des exemples de géométries sont présentés dans la Figure I.18.

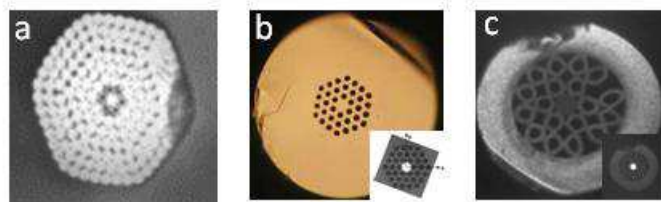


Figure I. 18 : Premières fibres microstructurées en verre de chalcogénure présentant un guidage de la lumière a) Fibre AsSe à cœur solide [46] b) et c) Fibres GaGeSbS à cœur solide [44, 47].

Cependant, les limites de cette méthode pour la fabrication de MOFs en verre de chalcogénure sont démontrées en 2008 par Brilland et al. [48]. En effet, il est alors montré que les interfaces verre-verre formées entre les différents capillaires conduisent à des pertes optiques. De plus, des bulles d'air se retrouvent également piégées au niveau de ces interfaces et conduisent à d'importantes pertes par diffusion (cf. Figure I.19).

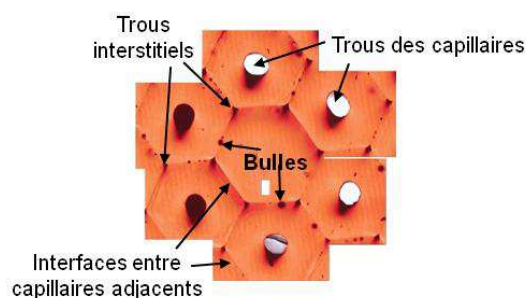


Figure I. 19 : Zone centrale d'une préforme GeSbS : mise en évidence des problèmes d'interfaces [48].

Les auteurs observent par exemple sur une fibre de composition $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS) présentant des trous interstitiels importants, une transmission de 6dB/m à $9,3\mu\text{m}$ tandis que lorsque ces trous sont entièrement « collapsés » les pertes optiques sont supérieures à 20dB/m. Les auteurs démontrent ainsi que la diminution des pertes n'est possible qu'en limitant les interfaces entre les capillaires adjacents.

Par la suite, trois nouvelles méthodes de fabrication de MOFs en verre de chalcogénure sont apparues : l'extrusion, le perçage et le moulage. Ces nouvelles techniques de mise en forme permettent de s'affranchir d'interfaces verre-verre et peuvent par conséquent potentiellement aboutir à des pertes plus faibles que celles rencontrées avec des fibres issues d'une mise en forme par stack and draw.

I. 4.2.2 L'extrusion

L'extrusion est une technique de mise en forme qui a fait ses preuves pour divers « soft materials » tels que les silicates de plomb [39], les tellurites [38, 40] ou encore les fluorures [42]. En effet cette technique est adaptée aux matériaux à basse T_g avec une gamme de température de travail faible ou aux verres ayant une forte tendance à cristalliser.

Le procédé consiste à porter le verre au dessus de sa température de transition vitreuse (T_g), il est ensuite mis sous pression et contraint de traverser une filière possédant la géométrie appropriée. La *Figure I. 20* illustre ce procédé. L'extrusion se fait à température plus basse que le fibrage, la température d'extrusion correspond à une viscosité comprise entre 10^9 et 10^7 poises [49].

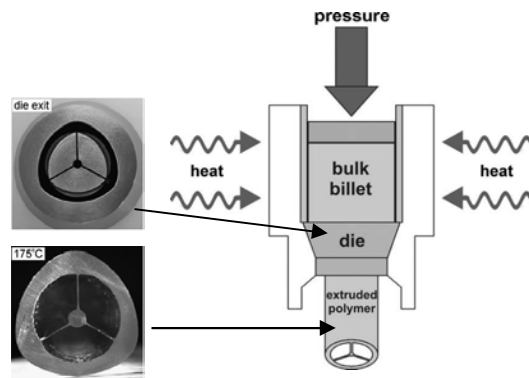


Figure I. 20 : Schéma de principe du procédé d'extrusion [50].

En ce qui concerne les verres de chalcogénure, une préforme de composition GLS ($\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3$) a été obtenue par extrusion en 2005 [49]. La préforme présentait la même géométrie que celle présentée dans la *Figure I. 18* c'est-à-dire un cœur suspendu par 3 ponts de matière. Cependant, aucune fibre issue de cette préforme n'est rapportée dans la publication, ni dans un autre papier.

I. 4.2.3 Le perçage

Le perçage mécanique pour préparer des préformes de MOFs en verre de chalcogénure a été développé en 2010 par M. El-Amraoui et al. [51]. Avant cela, c'était le perçage ultrasonique qui était employé pour travailler les silicates de plomb [49] tandis que le perçage mécanique était destiné aux polymères [52].

Cette technique consiste à percer des trous dans un barreau de verre de chalcogénure. La position des trous doit être contrôlée avec une grande précision. De plus, la friction entre le verre et le foret doit permettre une augmentation de la température du verre et son éventuelle fusion. La qualité de la surface interne des trous de la préforme est également un paramètre critique pour la fibre optique qui en découle. Afin de contrôler ces différents enjeux il est possible de jouer sur la vitesse de rotation du foret ainsi que sur la force appliquée.

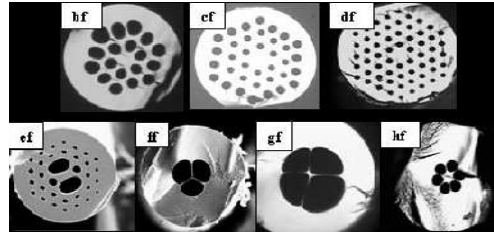


Figure I. 21 : Exemples de fibres de composition As_2S_3 obtenues suite à un perçage mécanique de la préforme [51].

Comme on peut le voir sur la *Figure I. 21* de nombreuses géométries ont été conçues par cette méthode : des fibres à cœurs suspendus, des fibres de 1 à 4 couronnes de trous ou encore une fibre dissymétrique présentant 34 trous dont deux gros. Les paramètres géométriques des préformes dont découlent ces fibres sont : un diamètre extérieur de 16mm, des trous de diamètre de 0,8mm et une longueur d'environ 30mm.

Pour l'instant seules des fibres de compositions As_2S_3 ont été élaborées par cette technique. La qualité optique des fibres microstructurées élaborées est proche de celle du matériau. En effet, les pertes mesurées à 1,55 μm peuvent atteindre 0,35dB/m [51]. Cela indique que ce procédé de mise en forme n'engendre pas de pertes additionnelles contrairement au stack and draw.

I. 4.2.4 Le moulage

Le moulage est une technique qui a été développée en 2006 pour élaborer des fibres microstructurées en polymère [53] ou encore en silicate de plomb [54]. Le principe de la méthode consiste à concevoir un moule et à couler le verre/polymère sur ce dernier. Il s'agit alors de fabriquer un moule dans un matériau approprié, c'est-à-dire inerte aux températures de travail considérées. Le moule ne doit en effet pas engendrer une pollution du matériau sélectionné pour constituer la fibre. De plus, il doit pouvoir être retiré aisément de manière à récupérer la préforme sans dommage. Les moules réalisés pour élaborer des fibres microstructurées sont constitués de disques auxquels sont soudés ou dans lesquels sont enfilés des aiguilles ou des capillaires [53, 54]. Le nombre et la position des aiguilles/capillaires définissent le motif de la microstructure.

Cette méthode a été adaptée aux verres de chalcogénure en 2010 [55]. Le moule est dans ce cas entièrement élaboré à partir de silice. Lors de cette thèse nous avons utilisé ce procédé pour mettre en forme nos fibres optiques microstructurées. La technique de moulage employée pour mettre en forme les verres de chalcogénure est décrite plus en détail dans le *Chapitre II : « Matériaux et méthodes »*.

Cette technique de mise en forme a permis d'aboutir à de très faibles pertes optiques. En effet, au cours de ma thèse, dès 2010 des pertes inférieures à 50dB/km sont rapportées [56]. Tout comme pour le perçage, le moulage permet de concevoir des préformes en un « bloc » et donc de s'affranchir des défauts aux interfaces verre-verre rencontrées avec la technique du stack and draw. Ces nouvelles méthodes permettent ainsi d'obtenir de meilleures propriétés de transmission optiques.

I. 4.2.5 Fibres composites

Nous utilisons ici la dénomination « fibres composites » pour des fibres microstructurées composées de plusieurs matériaux dont au moins l'un est un verre de chalcogénure. Dans la littérature on

retrouve en effet des fibres où les verres des chalcogénure sont associés à du polymère, à la silice ou encore aux tellurites.

En 2002 une première fibre composite a été rapportée [57]. Il s'agit d'une fibre composée de couches successives de polyéthersulfone (PES) et du verre As_2Se_3 . Pour la conception de cette fibre, des couches fines d' As_2Se_3 sont déposées par évaporation thermique sur un film fin de PES. Ensuite cette bicouche est enroulée de façon à obtenir un tube multicouche. Puis, le tube est protégé par une gaine PES. Les photos de la fibre ainsi obtenue sont présentées dans la Figure I.22.

Du fait de sa structure multicouche, présentant une alternance de bas indice de réfraction (PES) et de haut indice de réfraction (As_2Se_3), une telle fibre est appelée « fibre de Bragg ».

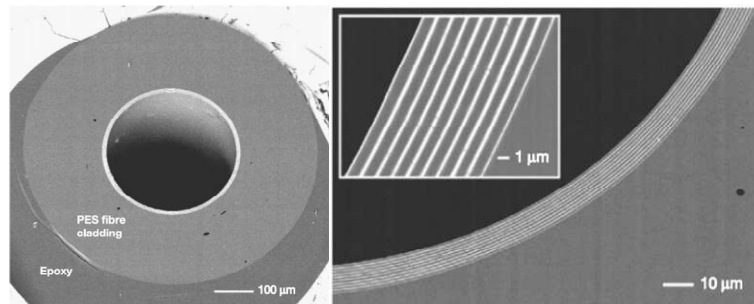


Figure I. 22 : Photos MEB d'une fibre composite PES/ As_2Se_3 . Le cœur creux apparaît en noir, les couches PES ressortent en gris et le verre As_2Se_3 en blanc [57].

Liao et al. [58] élaborent en 2009 une fibre composite hautement non-linéaire à base d'un verre de tellurite ($76,5 \text{ TeO}_2\text{-}6 \text{ Bi}_2\text{O}_3\text{-}11,5 \text{ Li}_2\text{O-}6 \text{ ZnO}$) et du verre de chalcogénure As_2S_3 . La fabrication de cette fibre se base sur la technique du stack and draw : une baguette en As_2S_3 est insérée dans un tube de tellurite. Des capillaires de tellurites sont ensuite empilés autour de ce tube central et l'ensemble est placé dans un tube manchon en tellurite également. La géométrie de la fibre microstructurée ainsi élaborée est présentée dans la Figure I. 23.

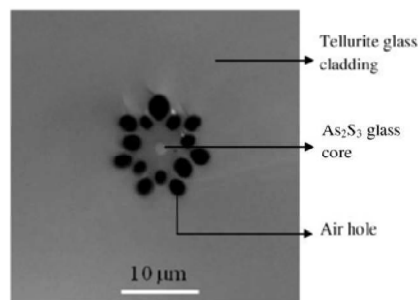


Figure I. 23 : Photo MEB d'une fibre microstructurée composite tellurite/ As_2S_3 [58].

En 2009 Lian et al. [59] réalisent une fibre microstructurée entièrement solide en verres de chalcogénure. En effet, la microstructure de la fibre n'est pas constituée de trous d'air mais d'inclusions de compositions $\text{Ge}_{10}\text{As}_{23,4}\text{Se}_{66,6}$ incorporées dans une matrice de composition $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$. La microstructure est formée par une couronne constituée de 7 inclusions (cf. Figure I. 24). Afin de concevoir une telle fibre, 7 fibres double indice de cœur GeAsSe et de gaine AsSe ont été empilées autour d'une fibre monoindice As-Se. Cet empilement a été placé dans un tube manchon AsSe et le tout a été fibré ensemble afin d'obtenir la MOF. Cette fibre a permis de guider un faisceau monochromatique ($\lambda=1,55\mu\text{m}$) démontrant ainsi le confinement de la lumière dans la région centrale

du cœur $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ de la fibre. Toutefois, l'analyse du champ en sortie de fibre montre une propagation multimode.

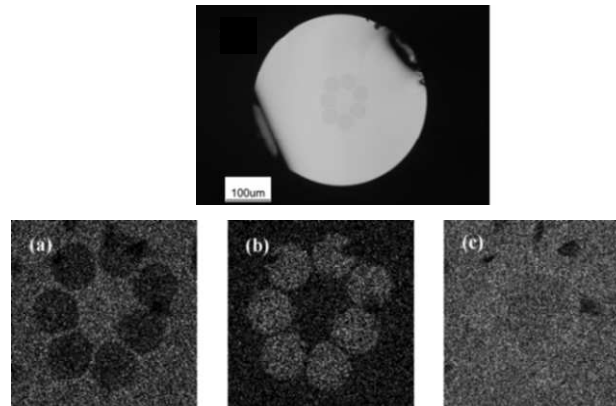


Figure I. 24 : Photo de la fibre optique microstructurée $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{10}\text{As}_{23,4}\text{Se}_{66,6}$ (en haut) et cartographie EDS des éléments a) arsenic b) germanium et c) sélénium.

Dans le cas des fibres tout solide silice/verre de chalcogénure, dans un premier temps une fibre microstructurée en silice est élaborée puis les trous de la fibre sont remplis par le verre de chalcogénure [60, 61]. Le principe du remplissage est illustré dans la Figure I.25.

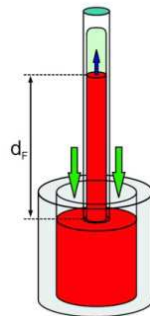


Figure I. 25 : Schéma de principe du remplissage des fibres silice par du verre de chalcogénure [61].

La fibre microstructurée en silice est placée en position verticale dans un creuset contenant le verre de chalcogénure. L'extrémité haute de la fibre est préalablement scellée à la flamme tandis que l'autre extrémité est immergée dans le bain fondu du verre de chalcogénure. L'ensemble est placé dans un four. L'injection d'argon dans le système permet de presser le bain fondu, celui-ci remonte alors dans les trous de la fibre. Comme l'extrémité de la fibre est scellée une contrepression s'installe dans la fibre limitant la longueur de remplissage. Cette longueur, d_f , dépend de la pression appliquée mais aussi du rayon des trous, du temps de mise sous pression et de la viscosité du bain fondu. Cette dernière est contrôlée en ajustant la température du four.

Ce procédé permet d'obtenir des fibres composites de quelques centimètres de long. La MOF en silice peut être remplie pour des diamètres des trous compris entre 0,2 et 15µm. Des exemples de fibres microstructurées obtenues par ces méthodes sont présentés dans la Figure I. 26.

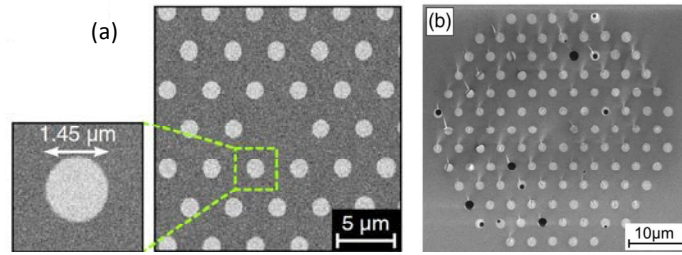


Figure I. 26 : Fibres composites a) silice/ $\text{Ga}_4\text{Ge}_{21}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ [61] b) silice/ As_2S_3 [60].

En 2012 Markos et al. proposent une nouvelle géométrie de fibre composite silice/verre de chalcogénure [62]. Au lieu de combler entièrement les trous d'une PCF en silice, seul un film très fin d' As_2S_3 est déposé. Pour ce faire, une solution nanocolloïdale à base de chalcogénure est préparée. La suspension obtenue est ensuite infiltrée sur quelques centimètres dans les trous de la fibre en silice par capillarité. La fibre est ensuite placée dans une étuve afin de permettre l'évaporation du solvant et ainsi former le film amorphe As_2S_3 à la surface des trous. Le résultat obtenu est présenté dans la Figure I. 27.

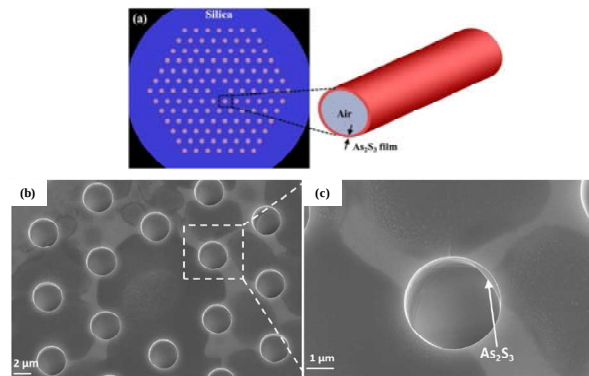


Figure I. 27 : a) représentation schématique de la structure de la fibre composite silice/ As_2S_3 b) et c) images MEB de la fibre obtenue [62].

I. 4.3 Pertes optiques

L'essor des fibres optiques en silice n'a eu lieu qu'après la réduction significative de leurs pertes optiques. Cet abaissement a en effet permis d'augmenter les capacités de transmission des fibres et a ainsi rendu possible le transport de données sur de longues distances. De la même manière, le développement des fibres microstructurées en verre de chalcogénure passe par une réduction des pertes optiques des fibres. Les pertes d'une dizaine de dB/m sont rédhibitoires pour une utilisation des fibres en optique active. La réduction des pertes optiques des MOFs en verre de chalcogénure à ainsi constitué le défi le plus important des années 2000.

Comme nous l'avons évoqué précédemment en fonction de la méthode de fabrication la qualité optique des fibres obtenues peut varier. Le *Tableau I.1* répertorie les pertes optiques observées sur les fibres microstructurées en verre de chalcogénure. On constate que pour les fibres élaborées à partir de la technique du stack and draw, les pertes observées les plus faibles à $1,55\mu\text{m}$ sont 3dB/m [48] et 10dB/m [63] pour une fibre multimode et une fibre monomode respectivement. Le perçage [64] et le moulage [56] en revanche permettent de concevoir des fibres présentant des pertes inférieures à 1dB/m. Un tel niveau de pertes n'a été atteint qu'en 2010.

La plus faible atténuation, inférieure à 50dB/km, a été observée à 3,7 μ m sur une fibre As-Se à cœur suspendu à 6 trous qui présente une propagation multimode [56]. Un tel niveau de perte est très proche du record des 12dB/km mesurés sur une fibre As₂S₃ à saut d'indice [65]. Par ailleurs, si on se concentre sur les pertes obtenues sur des fibres monomodes à la longueur d'onde des télécommunications alors la meilleure atténuation s'abaisse à 0,35dB/m pour une MOF à cœur suspendu de composition As₂S₃ [64] et à 1dB/m pour une MOF du système Ge-As-Se [66]. De tels niveaux de pertes sont suffisants car les longueurs d'utilisation ne sont que de quelques mètres.

Tableau I. 1 : Pertes optiques de différentes MOFs en verre de chalcogénure

Composition de la MOF	Procédé	Cœur	Atténuation (dB/m)	Longueur d'onde (μ m)	Monomode **	ϕ cœur (μ m)	Année / [ref]
PES/As ₄₀ Se ₆₀	Enroulement	creux	0,95	10,6	-	700-750	2002/[57]
As ₄₀ Se ₆₀	S & D*	solide	4,8	1,5	Non	10	2006/[67]
As ₄₀ Se ₆₀	S & D	solide	5	1,55	Non	13	2008/[48]
As ₄₀ Se ₆₀	S & D	solide	10	1,55	Oui	11	2009/[63]
As ₃₈ Se ₆₂	Moulage	solide	2	1,55	Non	13	2010/[55]
As ₃₈ Se ₆₂	Moulage	suspendu	4,5	1,55	Oui	2	2010/[68]
As ₃₈ Se ₆₂	Moulage	suspendu	0,8	1,55	Non	3,5	2011/[69]
As ₃₈ Se ₆₂	Moulage	suspendu	0,4	1,55	Non	22	2010/[56]
			< 0,05	3,7			
As ₃₈ Se ₆₂	Moulage	solide	1	1,55	Oui	12	2010/[56]
			0,55	1,995	Oui		
			0,2	3,7	Oui		
As ₃₈ Se ₆₂	Moulage	suspendu	0,9	1,55	-	1,13	2011/[70]
Tellurite/ As ₄₀ S ₆₀	S & D	solide	18.3	1,55	Oui	18	2009/[58]
As ₄₀ S ₆₀	Perçage	suspendu	0,35	1,55	Oui	2,3	2010/[64]
Ge ₁₅ Sb ₂₀ S ₆₅	S & D	solide	15	1,55	Non	22	2008/[71]
Ge ₁₅ Sb ₂₀ S ₆₅	S & D	solide	35	1,55	Oui	4	2008/[71]
Ge ₁₅ Sb ₂₀ S ₆₅	S & D	solide	3	1,5	Non	13	2008/[48]
			4,5	3,39			
Ge ₁₅ Sb ₂₀ S ₆₅	S & D	solide	5	1,55	Oui	15	2009/[63]
Te ₂₀ As ₃₀ Se ₅₀	S & D	solide	9	3,39	Non	16	2009/[72]
			6	9,3			
Te ₂₀ As ₃₀ Se ₅₀	S & D	solide	$\approx$ 20	3,39	Oui	28	2009/[72]
			$\approx$ 20	9,3			
Te ₂₀ As ₃₀ Se ₅₀	Moulage	solide	0,4	3,39	Oui	12	2011/[73]
			0,4	7			
			4,5	4,5			
Te ₂₀ As ₃₀ Se ₅₀	S & D	creux	11	10,6	-	380	2011/[74]
Ge ₁₀ As ₂₂ Se ₆₈	Moulage	solide	1	1,55	Oui	4	2012/[66]
			0,7	3,0			
As ₄₀ S ₆₀	Perçage	suspendu	1	1,55	-	3,2	2012/[75]
As ₄₀ S ₆₀	Perçage	suspendu	1	2,0	-	3,2	2013/[76]

* Stack and draw; ** Les pertes des modes d'ordres supérieurs sont plus importantes d'au moins un ordre de grandeur de celles du mode fondamental.

I. 4.4 Fibres monomodes

Pour de nombreuses applications, notamment en optique active, il est nécessaire que la fibre présente un caractère monomode. Cela demande une maîtrise importante des paramètres géométriques de la fibre lors de la conception de celle-ci. L'obtention de fibres présentant un caractère monomode a ainsi constitué un autre défi technologique dans le développement des MOFs en verre de chalcogénure.

Comme nous l'avons vu précédemment dans le *paragraphe I.3.2* de ce chapitre, pour les MOFs à cœur solide le régime monomode dépend du rapport d/λ , du diamètre du cœur et de la longueur d'onde. Ce critère dépend également du nombre de couronnes de trous de la microstructure de la fibre. Rappelons que pour des structures avec un nombre important de couronnes de trous, le rapport d/λ délimitant le régime infiniment monomode est compris dans l'intervalle $[0,420-0,425]$ (se reporter à la *Figure I.7*) à la fois pour les matrices en silice et celles en verre de chalcogénure [12]. Cependant, les MOFs en verre de chalcogénure fabriquées possèdent généralement un nombre limité de 3 ou 4 couronnes de trous. Or, ce nombre fini de couronnes de trous peut affecter la valeur du rapport d/λ définissant la limite du régime infiniment monomode. De nombreuses MOFs en verre de chalcogénure, avec un faible nombre de couronnes de trous ont toutefois montré un comportement monomode. La première a été obtenue en 2006 par Brilland et al [44]. Cette fibre présentée dans la *Figure I. 28* possède 36 trous, soit 3 couronnes de trous et son comportement monomode est représenté par le profil gaussien du mode en sortie de fibre.

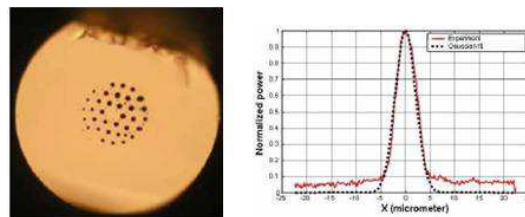


Figure I. 28 : Section transverse de la première MOF monomode en verre de chalcogénure et profil du mode en sortie de fibre en adéquation avec une fonction gaussienne [44].

Le terme « comportement monomode » nécessite des précisions. En effet, on distingue deux cas vis-à-vis du caractère monomode d'une fibre microstructurée: l'un où seul le mode fondamental se propage au sein de la fibre et l'autre où le second mode est également confiné mais les pertes de guidage de ce dernier sont très élevées et par conséquent il n'est pas observé en sortie de fibre. Dans cette dernière configuration la fibre n'est pas monomode au sens strict on dit alors qu'elle présente un comportement monomode. La distinction entre ces deux cas de figure ne peut être donnée que par calculs numériques prenant en compte la structure opto-géométrique exacte de la fibre étudiée. A titre d'exemple, un comportement monomode a été observé dans une MOF à cœur solide de composition $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS) présentant 3 couronnes de trous [72]. Dans cette fibre, les pertes de guidage du mode fondamental, calculées à $9,3\mu\text{m}$, s'élèvent à 1,61dB/m tandis que les pertes de guidage du second mode sont de 750dB/m. Dans cet exemple, après 10cm de propagation dans la fibre, seul $3 \cdot 10^{-6}\%$ de l'énergie du second mode se propage dans le cœur.

I. 4.5 Fibres pour l'optique passive

En optique passive ce sont les capacités de transmission (pertes optiques et fenêtre de transparence) des fibres qui sont importantes. En effet, les applications correspondantes sont le transport de faisceaux laser ou encore la détection d'espèces chimiques. A ce jour, le nombre d'articles rapportant l'élaboration de fibres pour ces applications reste limité.

I. 4.5.1 Fibres pour la détection

L'un des aspects séduisant des fibres microstructurées réside dans la possibilité qu'elles offrent d'insérer dans les canaux d'air des gaz ou des liquides. Il y a alors interaction entre l'onde électromagnétique propagée dans la fibre et le liquide ou le gaz présent dans les trous de la microstructure. Ces interactions permettent ainsi la détection et l'identification de l'espèce chimique en présence.

Les verres de chalcogénure possèdent une transparence étendue dans l'infrarouge (jusqu'à 20 μm pour certaines compositions). Ils constituent donc des matériaux de choix pour la détection d'espèces chimiques. En effet, les fréquences des vibrations fondamentales de la plupart des molécules appartiennent au domaine infrarouge.

Des fibres monomodales en verre de chalcogénure ont été mises en œuvre avec succès en tant que capteur pour des expériences de spectroscopie évanescente dans de nombreux domaines d'applications tels que la pollution de l'eau [77, 78], la microbiologie et la médecine [79, 80]. Cependant, seul un article paru en 2009 relate l'utilisation de fibres microstructurées en verre de chalcogénure pour la détection [81]. Dans ce papier il est montré que la signature infrarouge d'un gaz injecté dans les trous de la microstructure peut être détectée. La démonstration est faite à partir de CO_2 pur injecté dans les 36 trous d'une fibre As_2Se_3 : du fait de l'interaction entre l'onde évanescente du signal transmis et le CO_2 l'absorption caractéristique de ce dernier apparaît à 4,26 μm .

I. 4.5.2 Fibres à cœur creux

Les fibres à cœur creux, dites « hollow core fibers » en anglais, sont des fibres à bandes interdites photoniques dans lesquelles la lumière se propage dans l'air. En fonction de la géométrie de la microstructure, la position de la bande interdite varie et permet la transmission de longueurs d'onde spécifiques appartenant au domaine du visible ou au domaine de l'infrarouge. Du fait de cette propagation du faisceau dans l'air, un des avantages de ces fibres par rapport aux fibres à cœur solide est que la transmission du signal a une dépendance moindre vis-à-vis de la transparence du matériau constituant la fibre. De plus, de plus fortes puissances peuvent être injectées. En effet, dans le cas des fibres où la lumière se propage dans le matériau, de fortes puissances peuvent endommager ce dernier.

La première fibre à cœur creux en verre de chalcogénure élaborée correspond à la fibre de Bragg composite PES/ As_2Se_3 présentée précédemment dans la Figure I. 22 [57]. Ces auteurs ont montré qu'en modifiant l'épaisseur des couches PES/ As_2Se_3 , la fenêtre de transmission de la fibre est décalée. Les pertes optiques de la fibre ont été mesurées à 10,6 μm à l'aide d'un laser CO_2 : elles sont

proches des 1dB/m. Le cœur de la fibre présente un diamètre important (quelques centaines de μm) ce qui rend la fibre adaptée au transport de puissances élevées.

Seuls deux articles rapportant la réalisation de MOFs avec 100% verre de chalcogénure à cœurs creux sont parus, dans les deux cas il ne s'agit plus de fibre de Bragg mais de fibres à trous. Les deux fibres ont été conçues à partir de la méthode stack and draw.

Le premier article, paru en 2010, présente la réalisation d'une fibre de composition TAS présentant 6 couronnes de trous entourant un cœur creux (cf. Figure I.29) [82]. Cette structure correspond à une géométrie adaptée à un guidage par BIP à $9,3\mu\text{m}$. Cependant, à cause de nombreux défauts géométriques au sein de la structure de cette fibre, aucune propagation de la lumière n'a été observée dans le cœur de la fibre.

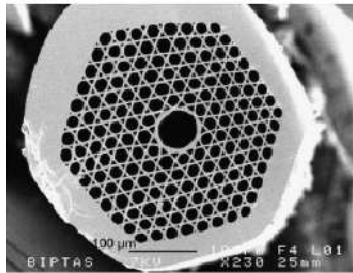


Figure I. 29 : Première fibre microstructurée en verre TAS à cœur creux [82].

En 2011 un second article rapporte la réalisation d'une fibre microstructurée en verre TAS présentant 8 trous [74]. L'absence de capillaire central conduit à un cœur de courbure inversée (cf. Figure I. 30). Cette géométrie particulière avait préalablement fait l'objet d'une étude théorique et la démonstration expérimentale d'une propagation dans le cœur creux avait alors été menée avec une fibre en silice [83]. Le diamètre extérieur de la fibre TAS obtenue est de $750\mu\text{m}$, celui du cœur est de $380\mu\text{m}$ et l'épaisseur des capillaires est de $13\mu\text{m}$. La propagation de la lumière d'un laser CO_2 à $10,6\mu\text{m}$ a été observée et l'atténuation du signal à cette longueur d'onde est d'environ 11dB/m.

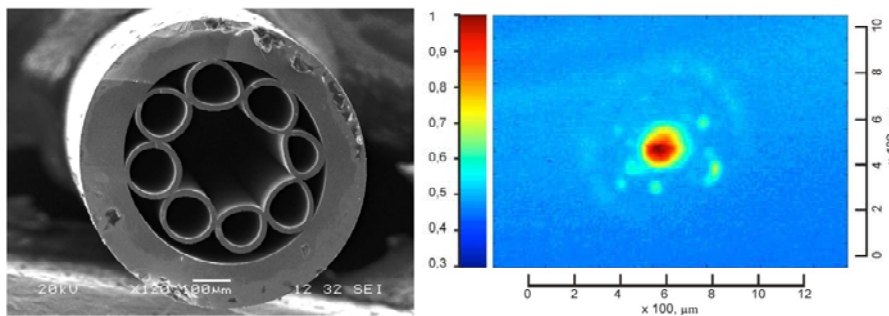


Figure I. 30 : Première fibre microstructurée en verre TAS présentant un guidage de la lumière par BIP [74].

Dans ce dernier cas, le principe de guidage est similaire à celui des guides d'onde par réflexion anti-résonantes (ARROW pour AntiResonant Reflecting Optical Waveguides en anglais) et peut être décrit de façon simple en considérant les parois des capillaires comme un étalon Fabry-Perot [84, 85]. Les parois des capillaires se comportent comme un résonateur : seules certaines fréquences sont transmises. En effet, aux fréquences de résonance du guide ou à proximité de celles-ci il n'y a presque aucune réflexion à l'interface cœur/parois des capillaires. Ainsi les longueurs d'onde correspondantes ne sont pas guidées dans le cœur de la fibre. En revanche, sous les conditions

d'antirésonance, c'est-à-dire pour les fréquences éloignées des fréquences résonnantes, d'importantes réflexions ont lieu à l'interface cœur/parois des capillaires et il en résulte un fort confinement de la lumière (les ondes rebondissent contre les parois et aboutissent à une onde stationnaire).

Pour observer ce type de guidage, deux conditions sont importantes du point de vue de la géométrie de la fibre : l'épaisseur des capillaires doit être fine afin que la lumière ne puisse pas se propager dans le verre et le diamètre du cœur creux doit être beaucoup plus grand que la ou les longueurs d'onde que l'on cherche à guider. De plus, la forme du cœur de la fibre affecte le niveau des pertes : selon Février et al. [86] les pertes sont plus faibles si le cœur est cylindrique car une interface circulaire est plus adaptée du point de vue du guidage. En revanche, selon Yu et al [87], la courbure inversée permet de limiter les interactions entre le champ guidé et le matériau constituant la fibre (dans ce cas la silice) et ce qui mène par conséquent à une réduction des pertes. La meilleure géométrie tient donc d'un compromis entre une structure guidante adaptée et des interactions champ/matériau les plus faibles possibles.

I. 4.6 Fibres pour l'optique active

Le perfectionnement des technologies de conception des MOFs en verre de chalcogénure a permis progressivement de maîtriser la géométrie de la microstructure et de limiter les pertes optiques des fibres. Les fibres ont ainsi atteint une qualité suffisante pour être utilisées en optique active.

Les propriétés non-linéaires des verres de chalcogénure sont comparées à celles d'autres familles de verres dans le *Tableau I. 2*. On constate, par exemple, que l'indice de réfraction non-linéaire n_2 de l' As_2Se_3 est plus de 600 fois supérieur à celui de la silice et plus de 10 à 20 fois supérieur à des verres d'oxydes de métaux lourds tels que les verres à base de TeO_2 .

Tableau I. 2 : Propriétés non-linéaires de verres de différentes familles

Famille de verre	Composition	Fenêtre de transparence de la fibre* (μm)	n_0	$10^{-20} \frac{n_2}{\text{m}^2/\text{W}}$	$n_2/n_2 \text{ SiO}_2$	ZDW (μm)
Oxyde	SiO_2	0,2-2,4	1,44	2,2 [88]	1	1,26 [89]
Oxyde	TeO_2	0,5-4,2	2,10	25-59 [58, 90]	11-27	2,24 [89]
Fluorure	ZBLAN	0,3-4,2	1,45	2,1 [91]	0,9	1,6 [92]
Chalcogénure	As_2S_3	0,7-8	2,44	480	220 [93]	4,8 [64]
Chalcogénure	As_2Se_3	1-11	2,81	1450	660 [93]	7,2
Chalcogénure	$\text{Ge}_{11}\text{As}_{22}\text{Se}_{67}$	1-11	2,6	1160	530 [94]	6

* Longueur d'onde approximative lorsque les pertes atteignent 10 dB/m, n_0 et n_2 sont donnés à $1,55\mu\text{m}$

L'intérêt de ces MOFs en verre de chalcogénure pour l'optique non-linéaire s'est traduit par la parution d'articles relatant l'observation de divers effets non-linéaires avec des seuils de puissances très bas tels que des effets Raman, Brillouin ou encore l'effet Kerr. Ces différentes observations sont détaillées ici.

I. 4.6.1 Observation d'effets non-linéaires de type Kerr

Grâce à leurs indices de réfraction non-linéaires élevés et leur temps de réponse rapide (<50fs [95, 96]) les verres de chalcogénure sont des matériaux de choix pour la conception de composants non-linéaires. Lorsque ces matériaux se présentent sous forme de fibres optiques il est possible

d'exacerber leurs propriétés non-linéaires en jouant sur la géométrie de la fibre. En effet, le paramètre non-linéaire γ donné dans l'Equation I. 10, permettant de comparer les propriétés non-linéaires des fibres, est inversement proportionnel à l'aire effective du mode A_{eff} .

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda A_{eff}} \quad \text{Equation I. 10}$$

Les effets non-linéaires peuvent être utilisés de manière à accomplir des traitements rapides tout-optiques tels que la régénération de données, le démultiplexage ou la conversion de longueur d'onde.

I. 4.6.1.1 Régénération de données

Le développement d'un régénérateur de type Mamyshev [97] (régénération de signaux télécoms tout optique par automodulation de phase) a été tenté en utilisant une fibre microstructurée As_2S_3 à cœur suspendu [64]. Un transfert de fonction a été obtenu mais la puissance moyenne nécessaire pour observer la régénération tout optique est beaucoup plus importante que le seuil de dommage de la fibre.

I. 4.6.1.2 Mélange à quatre ondes

En ce qui concerne la conversion de longueur d'onde, des études ont été consacrées aux effets de mélanges à 4 ondes (FWM pour four-wave-mixing en anglais) [68, 98]. Ce mécanisme de conversion de longueurs d'onde correspond à un transfert d'énergie entre des photons : les longueurs d'onde injectées dans le milieu non-linéaire génèrent alors 1 ou plusieurs nouvelle(s) longueur(s) d'onde.

Par exemple, dans le cas des travaux reportés dans la référence [68] deux longueurs d'onde sont injectées dans une MOF en verre de chalcogénure, l'une est pulsée (λ_1) tandis que l'autre est injectée en continu (λ_2). A la sortie des fibres de nouvelles longueurs d'onde (λ_3 et λ_4) apparaissent. Cette conversion de longueurs d'onde, est démontrée dans la Figure I.31 : les spectres en entrée et sortie de fibre en verre de chalcogénure sont présentés en parallèle.

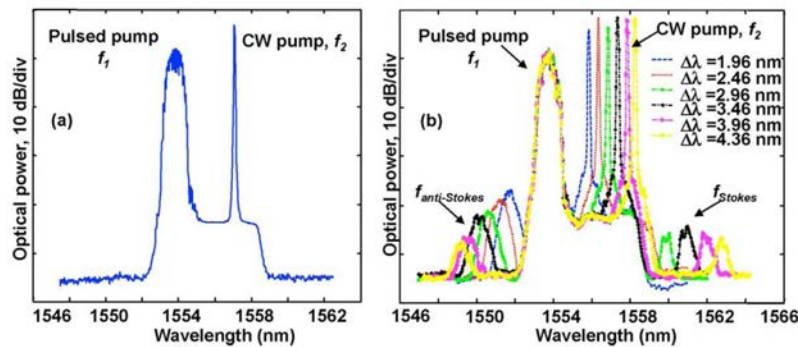


Figure I. 31 : (a) spectre des pompes continue et pulsée en entrée de fibre As-Se (b) spectre en sortie de fibre As-Se [68].

Dans ce cas, les longueurs d'onde générées dépendent du décalage entre la longueur d'onde pulsée et la longueur d'onde continue selon :

$$\frac{1}{\lambda_3} + \frac{1}{\lambda_4} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \quad \text{Equation I. 11}$$

I. 4.6.2 Diffusion Raman et Brillouin

La diffusion Raman stimulée ou la diffusion Brillouin stimulée dans les fibres optiques sont des interactions non-linéaires importantes qui peuvent être exploitées pour obtenir de la conversion de longueur d'onde, des lasers ou des amplificateurs.

L'effet Brillouin résulte d'un couplage entre une onde optique et une onde acoustique. Cet effet apparaît lorsque la puissance dépasse un certain seuil. Dans les fibres optiques, la diffusion Brillouin n'a lieu que dans la direction opposée à celle de l'onde incidente et crée un décalage fréquentiel de l'onde.

L'effet Raman, quant à lui, est une diffusion inélastique de la lumière par des molécules. Il y a donc échange d'énergie entre l'onde optique incidente et le milieu non-linéaire diffusant. Cet échange se fait par l'excitation ou la relaxation de l'énergie interne des molécules (vibration, rotation ou une combinaison des deux) provoquant un décalage fréquentiel des photons de la pompe. Comme on peut le voir sur la *Figure I. 32* un photon de pompe (ν_p) est absorbé par le milieu et un photon de fréquence plus faible (ν_s) est ensuite émis. La différence d'énergie entre les deux photons est émise sous forme de phonons. Ce phénomène est appelé diffusion Raman Stokes. Il existe également de la diffusion Raman dite anti-Stokes. Dans ce cas le photon émis a une fréquence supérieure à celui du photon incident ($\nu_p < \nu_{as}$). Cette configuration s'observe plus difficilement que la première car il faut apporter une énergie de vibration suffisante pour exciter le milieu.

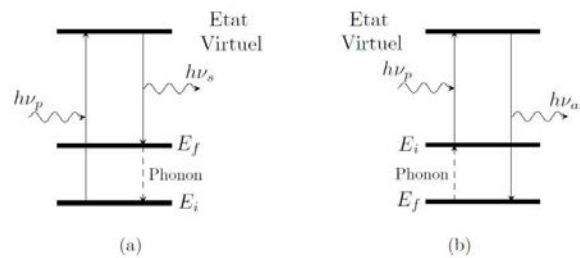


Figure I. 32 : Schéma des transitions électroniques de la diffusion Raman a) Stokes b) anti-Stokes.

Le décalage en fréquence est beaucoup plus important que dans le cas de la diffusion Brillouin. La diffusion Raman a lieu dans les deux directions de propagation de la fibre. Cependant comme dans le cas de la diffusion Brillouin le phénomène de diffusion Raman apparaît lorsque la puissance optique dépasse un certain seuil. L'effet Brillouin et l'effet Raman sont caractérisés par les valeurs des coefficients des gains Brillouin et Raman respectivement qui sont exprimés en m.W^{-1} .

Les valeurs des gains Brillouin mesurées dans les MOFs en verre de chalcogénure sont proches de celles mesurées dans les fibres à saut d'indice [63, 99]. Ces gains peuvent être jusqu'à 120 fois plus élevés que ceux observés dans les fibres silice.

La diffusion Raman a fait l'objet de recherches dans des fibres en verre de chalcogénure à la fois avec des fibres à saut d'indice [100-102] et à l'aide de fibres microstructurées [63]. Les gains Raman observés sont environ 200 à 300 fois supérieurs à ceux obtenus avec des fibres en silice, à $1,55\mu\text{m}$. Cependant, le décalage Raman dans les verres de chalcogénure ($200\text{-}300\text{cm}^{-1}$) est environ deux fois plus petit que le décalage Raman de la silice (440cm^{-1}) à cause de la présence des atomes lourds constituant les verres de chalcogénure. Si l'on compare à présent les fibres microstructurées avec les fibres à saut d'indice, le gain Raman est du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Le *Tableau 1.3* ci-dessous résume différentes caractéristiques non-linéaires des MOFs en verre de chalcogénure observées à 1,55 μ m. A titre de comparaison, le tableau comporte également les valeurs pour des fibres à saut d'indice en verre de chalcogénure et celle observées sur une fibre standard en silice.

Tableau 1. 3 : Propriétés non-linéaires de différentes fibres à 1,55 μ m

	Fibre	γ (W ⁻¹ .km ⁻¹)	α (dB/m)	Dc (ps/nm/km)	Gain Raman (m/W)	Gain Brillouin (m/W)	Shift Raman (cm ⁻¹)	Shift Brillouin (GHz)	Ref
MOF à cœur solide	SiO ₂	70	0,19	- 30	-	-	-	75	[103]
	As ₂ Se ₃	1500	2	- 260	-	-	-	-	[98]
	As ₂ S ₃	2750	0,35	- 240	-	-	336	-	[64]
	Ge ₁₅ Sb ₂₀ S ₆₅	227	5,5	-406	1,8.10 ⁻¹¹	8.10 ⁻¹⁰	327	8,2	[63]
	TeO ₂ /As ₂ S ₃	9300	18.3	- 250	-	-	-	-	[58]
	As ₃₈ Se ₆₂	31300	4,6	- 820	-	-	-	-	[68]
Autres géométries	SiO ₂ standard	1	0,0002		6,7 .10 ⁻¹⁴	4,5 .10 ⁻¹¹	440	11,1	[15]
	microtaper								
	As ₂ Se ₃	133000	1,8	- 160	-	-	-	-	[104]
	As ₂ Se ₃ FSI	1600	0,84	-	-	6,0.10 ⁻⁹	-	7,95	[99]
	As ₂ Se ₃ FSI	1600	0,7	-	2,3 .10 ⁻¹¹	-	≈240	-	[100]

γ : paramètre non- linéaire ; α : pertes optiques ; Dc : Dispersion chromatique; FSI: fibres à saut d'indice

1. 4.6.3 Nouvelle source IR et génération de supercontinuum

La génération de supercontinuum (SC) dans les MOFs correspond à un élargissement spectral large bande. Il est obtenu par la conversion de longueurs d'onde, due à la génération d'effets non-linéaires, d'une impulsion temporelle courte. La puissance de cette impulsion est généralement supérieure au Watt. Pour obtenir un supercontinuum il est préférable d'exciter en régime de dispersion anormal. L'efficacité de la conversion dépend de l'indice de réfraction non-linéaire du matériau, de l'aire effective de la fibre ainsi que du profil de dispersion chromatique. Cette application est l'une des plus prometteuses pour les MOFs en verre de chalcogénure du fait de leur forte non-linéarité et de leur transmission étendue dans l'infrarouge.

De nombreuses simulations et études numériques ont confirmé que de telles matrices vitreuses ont un fort potentiel dans ce domaine [105-109]. Il est notamment avancé dans la référence [105] qu'il est possible, en pompant à 2,5 μ m, d'obtenir un spectre avec une largeur de bande supérieure à 4 μ m atteignant ainsi des longueurs d'onde supérieures à 5 μ m. Par ailleurs, ces simulations démontrent que la génération de supercontinuum est initiée par l'effet d'automodulation de phase (SPM pour self-phase-modulation) ou bien par du mélange à quatre ondes. Ensuite, si on se trouve en régime de dispersion anormal le supercontinuum s'étend par fission de soliton. En revanche, en régime de dispersion normal, l'accroissement spectral est issu de la diffusion Raman, de l'automodulation de phase et de la modulation de phase croisée.

Plusieurs démonstrations expérimentales ont également été faites. La première a d'ailleurs été obtenue avant que des modélisations aient été effectuées [46]. En effet, dès 2005 l'injection d'une longueur d'onde centrée sur 2,5 μ m en régime femtoseconde dans une MOF As-Se a permis d'obtenir un élargissement spectral s'étalant de 2,1 à 3,2 μ m (*cf. Figure 1.33*).

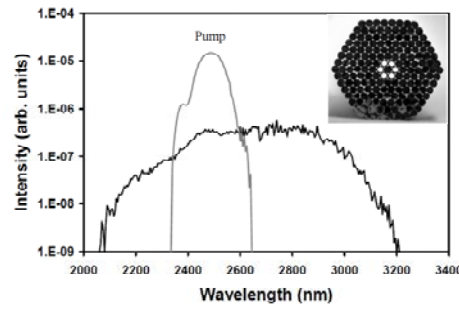


Figure I. 33 : Supercontinuum infrarouge généré dans 1 mètre de fibre microstructurée As-Se et photo de la préforme utilisée pour faire la fibre [46].

Depuis, certains auteurs ont également rapporté l'observation de SCs à partir de fibres As_2S_3 à cœurs suspendus [51, 64, 75, 76, 110]. On rappelle que le ZDW du verre As_2S_3 se situe à $4,8\mu\text{m}$. Un premier exemple est donné dans la Figure I. 34. Un élargissement supérieur à 1500nm (entre 1 et $2,6\mu\text{m}$) a été obtenu en pompant avec une fibre laser émettant à $1,557\mu\text{m}$ en régime femtoseconde dans une fibre présentant un diamètre de cœur de $2,6\mu\text{m}$ [51].

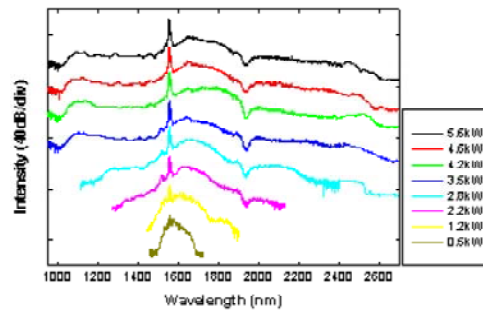


Figure I. 34 : Supercontinuum généré dans une fibre As_2S_3 à cœur suspendu ($\phi_c=2,6\mu\text{m}$) [51].

Un deuxième exemple, présenté dans la Figure I. 35, montre un élargissement plus important. Le SC obtenu s'étend sur 2000nm (de $1,2$ à $3,2\mu\text{m}$) [75]. Dans ce cas, la fibre à cœur suspendu présente un diamètre de cœur de $3,2\mu\text{m}$. Le signal de pompe injecté correspond au ZDW de la fibre, c'est-à-dire à $2,3\mu\text{m}$. La puissance moyenne injectée est égale à 70mW , les puissances crêtes sont égales à $4,6\text{kW}$. Les simulations effectuées (Figure I.35 b)), sont en accord avec cette observation expérimentale. De plus, une autre simulation considérant une fibre dépourvue de bandes d'absorption (O-H à $2,9\mu\text{m}$ et S-H à $4,1\mu\text{m}$) révèle que le supercontinuum pourrait s'étendre jusqu'à $5,5\mu\text{m}$.

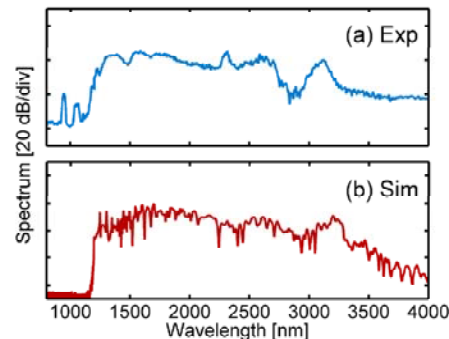


Figure I. 35 : Génération de supercontinuum dans une fibre à cœur suspendu As_2S_3 ($\phi_c=3,2\mu\text{m}$) (a) Enregistrement expérimental (b) Simulation [75].

Dernièrement Gao et al. [76] ont obtenus plusieurs SCs générés dans une fibre As_2S_3 à cœur suspendu présentant un ZDW d'environ $2,52\mu\text{m}$. Les auteurs ont observé l'impact de la longueur de fibre utilisée, de la puissance des impulsions injectées et de la longueur d'onde de la pompe sur le supercontinuum. Ils ont ainsi utilisé des longueurs de fibre de 40, 20, 10, 2,4 et 1,3cm. Ils ont fait varier la puissance crête des impulsions de 0,24 à 1,32kW. Les longueurs d'onde de pompes testées sont comprises entre 2200 et 2600nm. Ces expériences montrent que le SC s'accroît avec l'augmentation de la puissance injectée. Les supercontinuum les plus étendus ont été obtenus avec les petites longueurs de fibres (1,3 et 2,4cm) et pour la longueur d'onde de pompe la plus proche du ZDW de la fibre c'est-à-dire 2500nm. La Figure I. 36 présente le SC obtenu en utilisant 2,4cm de fibre, en pompant à 2600nm avec une puissance crête égale à 1,26kW. On constate qu'il s'étend au-delà de $4\mu\text{m}$.

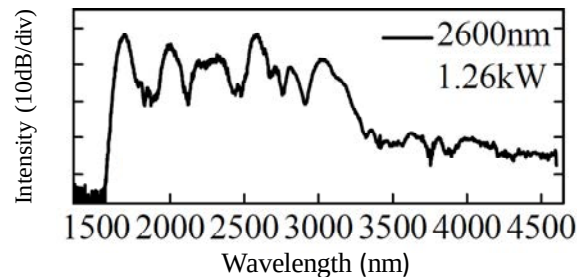


Figure I. 36 : Supercontinuum généré dans une fibre As_2S_3 à cœur suspendu ($\phi_c=3,2\mu\text{m}$) [76].

Le faible nombre de démonstrations expérimentales traduit la complexité pour obtenir un élargissement spectral dans l'infrarouge. L'observation de ce phénomène résulte en effet de compromis entre plusieurs paramètres. La condition majeure est que la longueur d'onde de pompe doit être proche de la longueur d'onde du zéro de dispersion chromatique (ZDW). Les verres de chalcogénure présentent des ZDWs relativement loin dans le moyen IR (cf. *Tableau I. 2*). Or, il n'existe encore que peu de sources infrarouge notamment pour des longueurs d'onde correspondant à la seconde fenêtre de transmission atmosphérique, c'est-à-dire supérieures à $3\mu\text{m}$.

En jouant sur la géométrie des MOFs il est toutefois possible de décaler la dispersion chromatique totale de la fibre vers des longueurs d'onde plus courtes [100-102, 111]. Par exemple, le ZDW matériau de l' As_2S_3 est de $4,9\mu\text{m}$ tandis que dans une fibre à cœur suspendu As_2S_3 de $2,6\mu\text{m}$ de diamètre, le ZDW est égal à $2\mu\text{m}$ [111]. Pour obtenir la même valeur de ZDW avec une fibre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ le diamètre du cœur devra alors être proche de $1\mu\text{m}$ de diamètre.

Cependant, malgré la réalisation de fibres à très petit cœur, les SCs obtenus ne s'étendent pas au-delà des $3,5\mu\text{m}$. Un bon compromis doit être déterminé entre le coefficient non-linéaire, le diamètre du cœur et la dispersion.

I. 5 Conclusion

La frise chronologique représentée dans la *Figure I. 37* résume les avancées importantes qui ont été menées dans le développement des fibres optiques microstructurées, en silice puis en verre de chalcogénure.

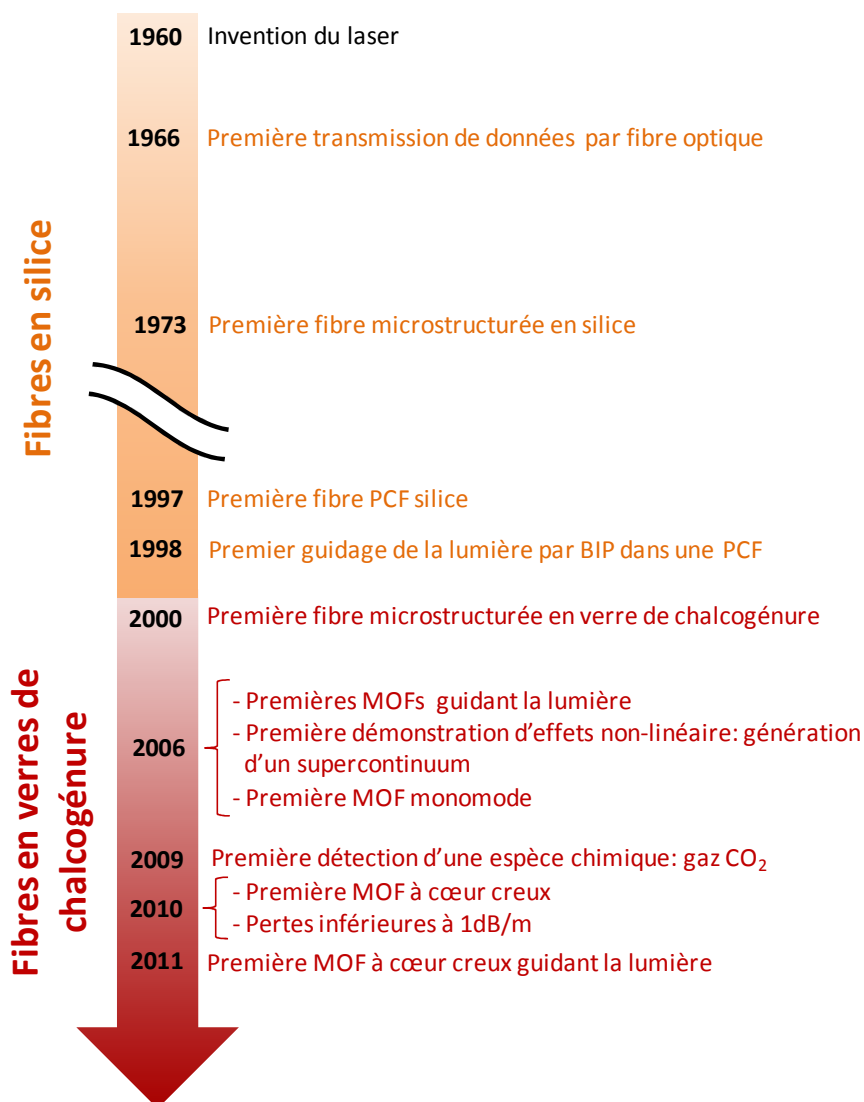


Figure I. 37 : Frise chronologique répertoriant différentes « premières » dans le développement des fibres microstructurées en silice et en verre de chalcogénure.

La recherche sur les fibres microstructurées en verre de chalcogénure est relativement récente, la première MOFs en verre de chalcogénure date d'une dizaine d'années seulement. Cependant, l'intérêt suscité par de telles fibres qui combinent une transparence étendue dans l'infrarouge avec de fortes propriétés non-linéaires, a mené à la parution de dizaines d'articles.

Les premiers articles se concentrent davantage sur les méthodes de fabrication ainsi que sur les propriétés optiques des fibres (pertes, guidage...). Les premières fibres ont été élaborées par la technique du « Stack and Draw ». Bien qu'adaptée aux fibres silice cette méthode ne convient pas aux verres de chalcogénure car les défauts générés aux interfaces verre-verre sont la cause de pertes trop importantes. Ainsi de nouvelles méthodes d'élaboration sont apparues : l'extrusion a montré la possibilité d'obtenir des préformes mais aucune fibre n'a été obtenue par ce biais. Le perçage et le

moulage en revanche ont permis d'obtenir des fibres avec des géométries maîtrisées et présentant des pertes inférieures à 1dB/m depuis 2010. De plus, le développement des techniques d'élaboration a permis d'obtenir, à partir de 2006, des fibres optiques microstructurées présentant une propagation monomode.

Le perfectionnement des méthodes de fabrication a conduit à l'obtention de fibres présentant des qualités de transmission suffisantes pour être utilisées en optique passive et en optique active.

En ce qui concerne l'optique passive, les MOFs en verre de chalcogénure ont été peu exploitées. Les fibres à cœur creux représentent une voie pour le transport de puissance. La première fibre à cœur creux présentant un guidage de la lumière a été obtenue en 2011. Pour la détection d'espèces chimiques à partir de telles fibres, seul un article présente la détection de CO₂ par injection du gaz dans les trous de la microstructure d'une fibre.

En optique active, en revanche, davantage d'articles relatent l'observation d'effets non-linéaires. La géométrie des MOFs, et plus particulièrement des MOFs présentant de petits diamètres de cœur, est en effet avantageuse pour l'observation d'effets non-linéaires du fait du fort confinement de la lumière. L'observation du premier effet non-linéaire dans une MOF en verre de chalcogénure a été faite dès 2006. Un supercontinuum a en effet été obtenu de 2,1 à 3,2 μm à partir d'une fibre microstructurée As-Se. Le nombre d'articles relatant l'observation d'effets non-linéaires s'intensifie peu à peu. Parmi les effets non-linéaires déjà observés, en plus du supercontinuum, on retrouve notamment la conversion de longueur d'onde par mélange à 4 ondes, diffusion Raman ou Brillouin stimulée.

Ainsi le développement des fibres en verre de chalcogénure présente un fort intérêt pour le transport de signal monomode dans l'infrarouge, notamment dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm . Les verres de chalcogénure, du fait de leur transparence étendue dans l'infrarouge, sont des matériaux appropriés pour la détection d'espèces chimiques et leurs propriétés non-linéaires importantes en font des matériaux de choix pour la conception de composants non-linéaires, d'autant plus que ces propriétés peuvent être exacerbées par la réalisation de fibres à très petits diamètres de cœurs.

Dans cette thèse nous nous intéresserons à la réalisation de fibres microstructurées en verre de chalcogénure par moulage. Le potentiel des fibres réalisées sera exploité dans divers champs d'applications : le transport de puissance, la détection d'espèces chimiques et l'observation d'effets non-linéaires à la fois à la longueur d'onde des télécommunications et dans le moyen infrarouge.

I. 6 Références

- [1] D. Colladon, "Sur les réflexions d'un rayon de lumière à l'intérieur d'une veine liquide parabolique", *Comptes Rendus*, 15((1842).
- [2] H. H. Hopkins and N. S. Kapany, "A flexible fibrescope, using static scanning", *Nature*, 173(4392), p.39-41, (1954).
- [3] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, 187(4736), p.493-494, (1960).
- [4] K. C. Kao and G. A. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies", *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers-London*, 113(7), p.1151 à 1158, (1966).
- [5] F. P. Kapron, D. B. Keck and R. D. Maurer, "Radiation losses in glass optical weveguides", *Applied Physics Letters*, 17(10), p.423-&, (1970).
- [6] D. B. Keck, R. D. Maurer and P. C. Schultz, "Ultimate lower limit of attenuation in glass optical waveguides", *Applied Physics Letters*, 22(7), p.307-309, (1973).
- [7] D. B. Keck, P. C. Schultz and F. Zimar, "Attenuation of multimode glass optical waveguides", *Applied Physics Letters*, 21(5), p.215, (1972).
- [8] D. B. Keck and A. R. Tynes, "Spectral response of low-loss optical waveguides", *Applied Optics*, 11(7), p.1502, (1972).
- [9] Auguste Jean-Louis, Blondy Jean-Marc and R. Philippe, "La fibre optique microstructurée air-silice", *Techniques de l'ingénieur Innovations en électronique et optoélectronique*, base documentaire : TIB257DUO(ref. article : re43), (2005).
- [10] N. A. Mortensen, J. R. Folkenberg, M. D. Nielsen and K. P. Hansen, "Modal cutoff and the V parameter in photonic crystal fibers", *Optics Letters*, 28(20), p.1879-1881, (2003).
- [11] T. A. Birks, J. C. Knight and P. S. J. Russell, "Endlessly single-mode photonic crystal fiber", *Opt. Lett.*, 22(13), p.961-963, (1997).
- [12] G. Renversez, F. Bordas and B. T. Kuhlmeier, "Second mode transition in microstructured optical fibers: determination of the critical geometrical parameter and study of the matrix refractive index and effects of cladding size", *Opt. Lett.*, 30(11), p.1264-1266, (2005).
- [13] P. Russell, "Photonic Crystal Fibers", *Science*, 299(5605), p.358-362, (2003).
- [14] Q. Coulombier, "Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm ", *Thèse de l'Université de Rennes1*, (2010).
- [15] G. P. Agrawal, "Nonlinear fiber optics", (2011).
- [16] B. J. Ainslie and C. R. Day, "A Review of single-mode fibers with modified dispersion characteristics", *Journal of Lightwave Technology*, 4(8), p.967-979, (1986).
- [17] P. Kaiser, E. A. J. Marcatili and S. E. Miller, "A new optical fiber", *Bell System Technology Journal*, 52(p.265-269, (1973).
- [18] P. Kaiser and H. W. Astle, "Low-loss single-material fibers made from pure fused silica", *Bell System Technical Journal*, 53(6), p.1021-1039, (1974).
- [19] E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in 3 dimensionally modulated periodic dielectric structures", *Journal De Physique*, 48(C-5), p.615-616, (1987).
- [20] S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices ", *Physical Review Letters*, 58(23), p.2486-2489, (1987).

- [21] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter and K. M. Leung, "Photonic band-structure: The face centered cubic case employing nonspherical atoms", *Physical Review Letters*, 67(17), p.2295-2298, (1991).
- [22] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer and J. D. Joannopoulos, "Donor and acceptor modes in photonic band-structure", *Physical Review Letters*, 67(24), p.3380-3383, (1991).
- [23] R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe and J. D. Joannopoulos, "Existence of a photonic band-gap in 2 dimensions", *Applied Physics Letters*, 61(4), p.495-497, (1992).
- [24] T. A. Birks, P. J. Roberts, P. S. J. Russell, D. M. Atkin and T. J. Shepherd, "Full 2-D photonic bandgaps in silica/air structures", *Electronics Letters*, 31(22), p.1941-1943, (1995).
- [25] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. Russell and D. M. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding", *Optics Letters*, 21(19), p.1547-1549, (1996).
- [26] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell and D. M. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding: Errata", *Optics Letters*, 22(7), p.484-485, (1997).
- [27] J. C. Knight, J. Broeng, T. A. Birks and P. S. J. Russell, "Photonic band gap guidance in optical fibers", *Science*, 282(5393), p.1476-1478, (1998).
- [28] R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. Russell, P. J. Roberts and D. C. Allan, "Single-mode photonic band gap guidance of light in air", *Science*, 285(5433), p.1537-1539, (1999).
- [29] L. N. Butvina, O. V. Sereda, E. M. Dianov, N. V. Lichkova and V. N. Zagorodnev, "Single-mode microstructured optical fiber for the middle infrared", *Opt. Lett.*, 32(4), p.334-336, (2007).
- [30] E. Rave, P. Ephrat, M. Goldberg, E. Kedmi and A. Katzir, "Silver Halide Photonic Crystal Fibers for the Middle Infrared", *Appl. Opt.*, 43(11), p.2236-2241, (2004).
- [31] A. Millo, L. Lobachinsky and A. Katzir, "Single-mode octagonal photonic crystal fibers for the middle infrared", *Applied Physics Letters*, 92(2), p.021112-3, (2008).
- [32] M. van Eijkelenborg, M. Large, A. Argyros, J. Zagari, S. Manos, N. Issa, I. Bassett, S. Fleming, R. McPhedran, C. M. de Sterke and N. A. Nicorovici, "Microstructured polymer optical fibre", *Opt. Express*, 9(7), p.319-327, (2001).
- [33] A. Argyros, I. Bassett, M. van Eijkelenborg, M. Large, J. Zagari, N. A. Nicorovici, R. McPhedran and C. M. de Sterke, "Ring structures in microstructured polymer optical fibres", *Opt. Express*, 9(13), p.813-820, (2001).
- [34] M. A. van Eijkelenborg, A. Argyros, G. Barton, I. M. Bassett, M. Fellew, G. Henry, N. A. Issa, M. C. J. Large, S. Manos, W. Padden, L. Poladian and J. Zagari, "Recent progress in microstructured polymer optical fibre fabrication and characterisation", *Optical Fiber Technology*, 9(4), p.199-209, (2003).
- [35] H. Ebendorff-Heidepriem and T. M. Monro, "Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers", *Opt. Express*, 15(23), p.15086-15092, (2007).
- [36] H. Ebendorff-Heidepriem, S. C. Warren-Smith and T. M. Monro, "Suspended nanowires: fabrication, design and characterization of fibers with nanoscale cores", *Opt. Express*, 17(4), p.2646-2657, (2009).
- [37] H. Ebendorff-Heidepriem, P. Petropoulos, S. Asimakis, V. Finazzi, R. Moore, K. Frampton, F. Koizumi, D. Richardson and T. Monro, "Bismuth glass holey fibers with high nonlinearity", *Opt. Express*, 12(21), p.5082-5087, (2004).

- [38] X. Feng, T. M. Monro, V. Finazzi, R. C. Moore, K. Frampton, P. Petropoulos and D. J. Richardson, "Extruded singlemode, high-nonlinearity, tellurite glass holey fibre", *Electronics Letters*, 41(15), p.835-837, (2005).
- [39] V. Kumar, A. K. George, W. H. Reeves, J. C. Knight, P. S. Russell, F. G. Omenetto and A. J. Taylor, "Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation", *Optics express*, 10(25), p.1520-1525, (2002).
- [40] V. V. R. K. Kumar, A. George, J. Knight and P. Russell, "Tellurite photonic crystal fiber", *Opt. Express*, 11(20), p.2641-2645, (2003).
- [41] T. M. Monro, K. M. Kiang, J. H. Lee, K. Frampton, Z. Yusoff, R. Moore, J. Tucknott, D. W. Hewak, H. N. Rutt and D. J. Richardson, "High nonlinearity extruded single-mode holey optical fibers", *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit 2002*.
- [42] H. Ebendorff-Heidepriem, T.-C. Foo, R. C. Moore, W. Zhang, Y. Li, T. M. Monro, A. Hemming and D. G. Lancaster, "Fluoride glass microstructured optical fiber with large mode area and mid-infrared transmission", *Opt. Lett.*, 33(23), p.2861-2863, (2008).
- [43] P. McNamara, D. G. Lancaster, R. Bailey, A. Hemming, P. Henry and R. H. Mair, "A large core microstructured fluoride glass optical fibre for mid-infrared single-mode transmission", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(28-30), p.1461-1467, (2009).
- [44] L. Brilland, F. Smektala, G. Renversez, T. Chartier, J. Troles, T. Nguyen, N. Traynor and A. Monteville, "Fabrication of complex structures of Holey Fibers in Chalcogenide glass", *Opt. Express*, 14(3), p.1280-1285, (2006).
- [45] T. M. Monro, Y. D. West, D. W. Hewak, N. G. R. Broderick and D. J. Richardson, "Chalcogenide holey fibres", *Electronics Letters*, 36(24), p.1998-2000, (2000).
- [46] B. Shaw, P. A. Thielen, F. Kung, V. Nguyen, J. S. Sanghera and I. Aggarwal, "IR Supercontinuum Generation in As-Se Photonic Crystal Fiber", *Advanced Solid-State Photonics 2005*.
- [47] J. Le Person, F. Smektala, T. Chartier, L. Brilland, T. Jouan, J. Troles and D. Bosc, "Light guidance in new chalcogenide holey fibres from GeGaSbS glass", *Materials Research Bulletin*, 41(7), p.1303-1309, (2006).
- [48] L. Brilland, J. Troles, P. Houizot, F. Desevedavy, Q. Coulombier, G. Renversez, T. Chartier, T. N. Nguyen, J.-L. Adam and N. Traynor, "Interfaces impact on the transmission of chalcogenides photonic crystal fibres", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1358), p.1024-1027, (2008).
- [49] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak and T. M. Monro, "Nonsilica Glasses for Holey Fibers", *J. Lightwave Technol.*, 23(6), p.2046, (2005).
- [50] H. Ebendorff-Heidepriem, T. M. Monro, M. A. van Eijkelenborg and M. C. J. Large, "Extruded high-NA microstructured polymer optical fibre", *Optics Communications*, 273(1), p.133-137, (2007).
- [51] M. El-Amraoui, G. Gadret, J. C. Jules, J. Fatome, C. Fortier, F. Désévéday, I. Skripatchev, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland, W. Gao, T. Suzuki, Y. Ohishi and F. Smektala, "Microstructured chalcogenide optical fibers from As₂S₃ glass: towards new IR broadband sources", *Opt. Express*, 18(25), p.26655-26665, (2010).
- [52] L. P. Maryanne C. J. Large, Geoff W. Barton and Martijn A. van Eijkelenborg, "Microstructured polymer optical fibres", (2007).
- [53] Y. Zhang, K. Li, L. Wang, L. Ren, W. Zhao, R. Miao, M. C. J. Large and M. A. van Eijkelenborg, "Casting preforms for microstructured polymer optical fibre fabrication", *Opt. Express*, 14(12), p.5541-5547, (2006).

- [54] Z. Guiyao, H. Zhiyun, L. Shuguang and H. Lantian, "Fabrication of glass photonic crystal fibers with a die-cast process", *Appl. Opt.*, 45(18), p.4433-4436, (2006).
- [55] Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. Chartier, T. N. NGuyen, F. Smektala, G. Renversez, A. Monteville, D. Méchin, T. Pain, H. Orain, J.-C. Sangleboeuf and J. Trolès, "Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers", *Opt. Express*, 18(9), p.9107-9112, (2010).
- [56] J. Troles, Q. Coulombier, G. Canat, M. Duhant, W. Renard, P. Toupin, L. Calvez, G. Renversez, F. Smektala, M. El Amraoui, J. L. Adam, T. Chartier, D. Mechich and L. Brilland, "Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm", *Opt. Express*, 18(25), p.26647-26654, (2010).
- [57] B. Temelkuran, S. D. Hart, G. Benoit, J. D. Joannopoulos and Y. Fink, "Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO₂ laser transmission", *Nature*, 420(6916), p.650-653, (2002).
- [58] M. Liao, C. Chaudhari, G. Qin, X. Yan, C. Kito, T. Suzuki, Y. Ohishi, M. Matsumoto and T. Misumi, "Fabrication and characterization of a chalcogenide-tellurite composite microstructure fiber with high nonlinearity", *Opt. Express*, 17(24), p.21608-21614, (2009).
- [59] L. Zheng Gang, L. Qing Quan, D. Furniss, T. M. Benson and A. B. Seddon, "Solid Microstructured Chalcogenide Glass Optical Fibers for the Near- and Mid-Infrared Spectral Regions", *Photonics Technology Letters, IEEE*, 21(24), p.1804-1806, (2009).
- [60] N. Da, L. Wondraczek, M. A. Schmidt, N. Granzow and P. S. J. Russell, "High index-contrast all-solid photonic crystal fibers by pressure-assisted melt infiltration of silica matrices", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(35-36), p.1829-1836, (2010).
- [61] N. Granzow, P. Uebel, M. A. Schmidt, A. S. Tverjanovich, L. Wondraczek and P. S. J. Russell, "Bandgap guidance in hybrid chalcogenide-silica photonic crystal fibers", *Opt. Lett.*, 36(13), p.2432-2434, (2011).
- [62] C. Markos, S. N. Yannopoulos and K. Vlachos, "Chalcogenide glass layers in silica photonic crystal fibers", *Opt. Express*, 20(14), p.14814-14824, (2012).
- [63] J. Fatome, C. Fortier, T. Nguyen, T. Chartier, F. Smektala, K. Messaad, B. Kibler, S. Pitois, G. Gadret, C. Finot, J. Troles, F. Désévéday, P. Houizot, G. Renversez, L. Brilland and N. Traynor, "Linear and Nonlinear Characterizations of Chalcogenide Photonic Crystal Fibers", *Journal of Lightwave Technology*, 27(11), p.1707, (2009).
- [64] M. El-Amraoui, J. Fatome, J. C. Jules, B. Kibler, G. Gadret, C. Fortier, F. Smektala, I. Skripatchev, C. F. Polacchini, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland, M. Szpulak and G. Renversez, "Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers", *Optics express*, 18(5), p.4547-56, (2010).
- [65] G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov and M. F. Churbanov, "High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics", *Inorganic Materials*, 45(13), p.1439-1460, (2009).
- [66] P. Toupin, L. Brilland, J. Trolès and J.-L. Adam, "Small core Ge-As-Se microstructured optical fiber with single-mode propagation and low optical losses", *Opt. Mater. Express*, 2(10), p.1359-1366, (2012).
- [67] J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, L. B. Shaw, C. M. Florea, P. Pureza, V. Q. NGuyen, F. Kung and I. D. Aggarwal, "Nonlinear properties of chalcogenide glass fibers", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(6), (2006).

- [68] D. M. Nguyen, S. D. Le, K. Lengle, D. Mechin, M. Thual, T. Chartier, Q. Coulombier, J. Troles, L. Bramerie and L. Brilland, "Demonstration of Nonlinear Effects in an Ultra-Highly Nonlinear AsSe Suspended-Core Chalcogenide Fiber", *Ieee Photonics Technology Letters*, 22(24), p.1844-1846, (2010).
- [69] M. Duhant, W. Renard, G. Canat, T. N. Nguyen, F. Smektala, J. Troles, Q. Coulombier, P. Toupin, L. Brilland, P. Bourdon and G. Renversez, "Fourth-order cascaded Raman shift in AsSe chalcogenide suspended-core fiber pumped at 2 μ m", *Opt. Lett.*, 36(15), p.2859-2861, (2011).
- [70] D. S. Le, D. M. Nguyen, M. Thual, L. Bramerie, M. Costa e Silva, K. Lenglé, M. Gay, T. Chartier, L. Brilland, D. Méchin, P. Toupin and J. Troles, "Efficient four-wave mixing in an ultra-highly nonlinear suspended-core chalcogenide As₃₈Se₆₂ fiber", *Opt. Express*, 19(26), p.B653-B660, (2011).
- [71] F. Désévéday, G. Renversez, L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor and J.-L. Adam, "Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared", *Appl. Opt.*, 47(32), p.6014-6021, (2008).
- [72] F. Désévéday, G. Renversez, J. Troles, L. Brilland, P. Houizot, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor and J.-L. Adam, "Te-As-Se glass microstructured optical fiber for the middle infrared", *Appl. Opt.*, 48(19), p.3860-3865, (2009).
- [73] C. Conseil, Q. Coulombier, C. Boussard-Pledel, J. Troles, L. Brilland, G. Renversez, D. Mechin, B. Bureau, J. L. Adam and J. Lucas, "Chalcogenide step index and microstructured single mode fibers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(11-13), p.2480-2483, (2011).
- [74] A. F. Kosolapov, A. D. Pryamikov, A. S. Biriukov, V. S. Shiryayev, M. S. Astapovich, G. E. Snopatin, V. G. Plotnichenko, M. F. Churbanov and E. M. Dianov, "Demonstration of CO₂-laser power delivery through chalcogenide-glass fiber with negative-curvature hollow core", *Opt. Express*, 19(25), p.25723-25728, (2011).
- [75] I. Savellii, O. Mouawad, J. Fatome, B. Kibler, F. Desevedavy, G. Gadret, J. C. Jules, P. Y. Bony, H. Kawashima, W. Gao, T. Kohoutek, T. Suzuki, Y. Ohishi and F. Smektala, "Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured Sulfide and Tellurite optical fibers", *Optics express*, 20(24), p.27083-27101, (2012).
- [76] W. Gao, M. El Amraoui, M. Liao, H. Kawashima, Z. Duan, D. Deng, T. Cheng, T. Suzuki, Y. Messaddeq and Y. Ohishi, "Mid-infrared supercontinuum generation in a suspended-core As₂S₃ chalcogenide microstructured optical fiber", *Opt. Express*, 21(8), p.9573-9583, (2013).
- [77] K. Michel, B. Bureau, C. Boussard-Pledel, T. Jouan, J. L. Adam, K. Staubmann and T. Baumann, "Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101(1-2), p.252-259, (2004).
- [78] K. Michel, B. Bureau, C. Pouvreau, J. C. Sangleboeuf, C. Boussard-Pledel, T. Jouan, T. Rouxel, J. L. Adam, K. Staubmann, H. Steiner, T. Baumann, A. Katzir, J. Bayona and W. Konz, "Development of a chalcogenide glass fiber device for in situ pollutant detection", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327(0), p.434-438, (2003).
- [79] J. Keirsse, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, O. Sire, B. Bureau, B. Turlin, P. Leroyer and J. Lucas, "Chalcogenide glass fibers used as biosensors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326 à 327(0), p.430-433, (2003).
- [80] M. L. Brandily, V. Monbet, B. Bureau, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, J. L. Adam and O. Sire, "Identification of foodborne pathogens within food matrices by IR spectroscopy", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 160(1), p.202-206, (2011).

- [81] F. Charpentier, J. Troles, Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, F. Smektala, C. Boussard-Pledel, V. Nazabal, N. Thibaud, K. Le Pierres, G. Renversez and B. Bureau, "CO₂ Detection Using Microstructured Chalcogenide Fibers", *Sensor Letters*, 7(p.745-749, (2009).
- [82] F. Désévéday, G. Renversez, J. Troles, P. Houizot, L. Brilland, I. Vasilief, Q. Coulombier, N. Traynor, F. Smektala and J.-L. Adam, "Chalcogenide glass hollow core photonic crystal fibers", *Optical Materials*, 32(11), p.1532-1539, (2010).
- [83] A. D. Pryamikov, A. S. Biriukov, A. F. Kosolapov, V. G. Plotnichenko, S. L. Semjonov and E. M. Dianov, "Demonstration of a waveguide regime for a silica hollow - core microstructured optical fiber with a negative curvature of the core boundary in the spectral region $> 3.5 \mu\text{m}$ ", *Optics express*, 19(2), p.1441-1448, (2011).
- [84] C. H. Lai, B. W. You, J. Y. Lu, T. A. Liu, J. L. Peng, C. K. Sun and H. C. Chang, "Modal characteristics of antiresonant reflecting pipe waveguides for terahertz waveguiding", *Optics express*, 18(1), p.309-322, (2010).
- [85] A. Mazhorova, A. Markov, B. Ung, M. Roze, S. Gorgutsa and M. Skorobogatiy, "Thin chalcogenide capillaries as efficient waveguides from mid-infrared to terahertz", *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 29(8), p.2116-2123, (2012).
- [86] S. Fevrier, B. Beaudou and P. Viale, "Understanding origin of loss in large pitch hollow-core photonic crystal fibers and their design simplification", *Optics express*, 18(5), p.5142-5150, (2010).
- [87] F. Yu, W. J. Wadsworth and J. C. Knight, "Low loss silica hollow core fibers for 3-4 μm spectral region", *Optics express*, 20(10), p.11153-11158, (2012).
- [88] A. Boskovic, S. V. Chernikov, J. R. Taylor, L. GrunerNielsen and O. A. Levring, "Direct continuous-wave measurement of $n(2)$ in various types of telecommunication fiber at 1.55 μm ", *Optics Letters*, 21(24), p.1966-1968, (1996).
- [89] S. Fujino and K. Morinaga, "Material dispersion and its compositional parameter of oxide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222(p.316-320, (1997).
- [90] P. Domachuk, N. A. Wolchover, M. Cronin-Golomb, A. Wang, A. K. George, C. M. B. Cordeiro, J. C. Knight and F. G. Omenetto, "Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs", *Optics express*, 16(10), p.7161-7168, (2008).
- [91] C. A. Xia, M. Kumar, O. R. Kulkarni, M. N. Islam, F. L. Terry and M. J. Freeman, "Mid-infrared supercontinuum generation to 4.5 μm in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping", *Optics Letters*, 31(17), p.2553-2555, (2006).
- [92] C. R. Day, P. W. France, S. F. Carter, M. W. Moore and J. R. Williams, "Fluoride fibers for optical transmission", *Optical and Quantum Electronics*, 22(3), p.259-277, (1990).
- [93] J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, L. B. Shaw and I. D. Aggarwal, "Highly nonlinear As-S-Se glasses for all-optical switching", *Optics Letters*, 27(2), p.119-121, (2002).
- [94] J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise and B. G. Aitken, "Highly nonlinear Ge-As-Se and Ge-As-S-Se glasses for all-optical switching", *Ieee Photonics Technology Letters*, 14(6), p.822-824, (2002).
- [95] R. E. Slusher, G. Lenz, J. Hodelin, J. Sanghera, L. B. Shaw and I. D. Aggarwal, "Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers", *J. Opt. Soc. Am. B*, 21(6), p.1146-1155, (2004).

- [96] Smolorz, S, Kang, I, Wise, F, Aitken, G. B, Borrelli and F. N, "Studies of optical non-linearities of chalcogenide and heavy-metal oxide glasses", (1999).
- [97] P. V. Mamyshev, "All-Optical Data Regeneration Based on Self-Phase Modulation Effect", ECOC (Madrid, Spain, 1998).
- [98] C. S. Bres, S. Zlatanovic, A. O. J. Wiberg and S. Radic, "Continuous-wave four-wave mixing in cm-long Chalcogenide microstructured fiber", *Optics express*, 19(26), p.621-627, (2011).
- [99] K. S. Abedin, "Observation of strong stimulated Brillouin scattering in single-mode As₂Se₃ chalcogenide fiber", *Optics express*, 13(25), p.10266-10271, (2005).
- [100] P. A. Thielen, L. B. Shaw, P. C. Pureza, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, "Small-core As-Se fiber for Raman amplification", *Optics Letters*, 28(16), p.1406-1408, (2003).
- [101] O. P. Kulkarni, C. Xia, D. J. Lee, M. Kumar, A. Kuditcher, M. N. Islam, F. L. Terry, M. J. Freeman, B. G. Aitken, S. C. Currie, J. E. McCarthy, M. L. Powley and D. A. Nolan, "Third order cascaded Raman wavelength shifting in chalcogenide fibers and determination of Raman gain coefficient", *Opt. Express*, 14(17), p.7924-7930, (2006).
- [102] R. T. White and T. M. Monro, "Cascaded Raman shifting of high-peak-power nanosecond pulses in As₂S₃ and As₂Se₃ optical fibers", *Optics Letters*, 36(12), p.2351-2353, (2011).
- [103] J. H. Lee, W. Belardi, K. Furusawa, P. Petropoulos, Z. Yusoff, T. M. Monro and D. J. Richardson, "Four-wave mixing based 10-Gb/s tunable wavelength conversion using a holey fiber with a high SBS threshold", *Ieee Photonics Technology Letters*, 15(3), p.440-442, (2003).
- [104] C. Baker and M. Rochette, "Highly nonlinear hybrid AsSe-PMMA microtapers", *Opt. Express*, 18(12), p.12391-12398, (2010).
- [105] J. Hu, C. R. Menyuk, L. B. Shaw, J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, "Maximizing the bandwidth of supercontinuum generation in As₂Se₃ chalcogenide fibers", *Optics express*, 18(7), p.6722-6739, (2010).
- [106] J. Hu, C. R. Menyuk, L. B. Shaw, J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, "Computational study of 3-5 μ m source created by using supercontinuum generation in As₂S₃ chalcogenide fibers with a pump at 2 μ m", *Optics Letters*, 35(17), p.2907-2909, (2010).
- [107] B. Ung and M. Skorobogatiy, "Chalcogenide microporous fibers for linear and nonlinear applications in the mid-infrared", *Opt. Express*, 18(8), p.8647-8659, (2010).
- [108] J. H. V. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, V. Finazzi, J. Y. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla, X. Feng and D. J. Richardson, "Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 μ m-5 μ m - art. no. 61020A", (2006).
- [109] R. Cherif, A. Ben Salem, M. Zghal, P. Besnard, T. Chartier, L. Brilland and J. Troles, "Highly nonlinear As₂Se₃-based chalcogenide photonic crystal fiber for midinfrared supercontinuum generation", *Optical Engineering*, 49(9), (2010).
- [110] W. Q. Gao, M. S. Liao, X. Yan, C. Kito, T. Kohoutek, T. Suzuki, M. El-Amraoui, J. C. Jules, G. Gadret, F. Desevedavy, F. Smektala and Y. Ohishi, "Visible Light Generation and Its Influence on Supercontinuum in Chalcogenide As₂S₃ Microstructured Optical Fiber", *Applied Physics Express*, 4(10), (2011).
- [111] M. El-Amraoui, J. Fatome, J. C. Jules, B. Kibler, G. Gadret, I. Skripatchev, Y. Messaddeq, G. Renversez, M. Szpulak, J. Troles, L. Brilland and F. Smektal, "Experimental observation of infrared spectral enlargement in As₂S₃ suspended core microstructured fiber", *Photonic Crystal Fibers IV 2010*).

Chapitre II :

Matériaux et méthodes d'élaboration des
fibres

SOMMAIRE

II. 1	INTRODUCTION	46
II. 2	PROPRIETES DES VERRES	47
II. 2.1	L'ETAT VITREUX ET SES PARTICULARITES	47
II. 2.1.1	<i>Le verre : un solide non-cristallin</i>	<i>47</i>
II. 2.1.2	<i>Phénomène de transition vitreuse</i>	<i>47</i>
II. 2.1.3	<i>Quelques propriétés.....</i>	<i>48</i>
II. 2.2	PROPRIETES DES VERRES DE CHALCOGENURE ETUDIES	51
II. 2.2.1	<i>Inventaire des propriétés des verres étudiés.....</i>	<i>51</i>
II. 2.2.2	<i>Fenêtre de transparence</i>	<i>52</i>
II. 2.2.3	<i>Températures caractéristiques</i>	<i>52</i>
II. 2.2.4	<i>Densités et indices de réfraction linéaires et non-linéaires.....</i>	<i>52</i>
II. 2.2.5	<i>Coefficient de dilatation.....</i>	<i>53</i>
II. 2.2.6	<i>Nombre moyen de coordination</i>	<i>54</i>
II. 3	METHODE D'ELABORATION DES FIBRES MICROSTRUCTUREES	54
II. 3.1	SYNTHESE DES VERRES DE CHALCOGENURE	54
II. 3.2	MISE EN FORME.....	55
II. 3.2.1	<i>Le moulage.....</i>	<i>55</i>
II. 3.2.2	<i>Le fibrage</i>	<i>57</i>
II. 3.2.3	<i>Exemples de géométries réalisables</i>	<i>59</i>
II. 3.2.4	<i>Cas des fibres à petits diamètres de cœur</i>	<i>60</i>
II. 4	DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES GEOMETRIES DE FIBRE.....	61
II. 4.1	FIBRE « TOUT SOLIDE »	61
II. 4.1.1	<i>Conception</i>	<i>61</i>
II. 4.1.2	<i>Caractérisations</i>	<i>62</i>
II. 4.1.3	<i>Pertes théoriques</i>	<i>63</i>
II. 4.2	FIBRE MONOMODE A PETITS DIAMETRES DE CŒUR	64
II. 4.2.1	<i>Etude préliminaire : impact de l'échauffement d'une fibre sur sa transmission.....</i>	<i>65</i>
II. 4.2.2	<i>Réalisation et caractérisations d'une fibre $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ présentant un petit diamètre de cœur.....</i>	<i>67</i>
II. 5	CONCLUSION	70
II. 6	REFERENCES.....	71

II. 1 Introduction

Le verre est un matériau particulier de par sa structure amorphe. Sa nature vitreuse lui confère des propriétés singulières. Ses propriétés visco-thermiques notamment rendent le verre très malléable lorsqu'on le chauffe. Ceci permet des procédés de mise en forme variés tels que le soufflage, le moulage ou encore l'étréage. Cette facilité de mise en forme explique la présence du verre dans notre vie quotidienne depuis des siècles sous forme d'objets ménagers, d'emballages, de vitrages etc. De nos jours, le verre est devenu un matériau à très forte valeur ajoutée dans le domaine de l'optique et de la photonique. Le verre est en effet utilisé pour la conception de lentilles et de guides d'onde notamment. Dans ce chapitre nous verrons ainsi dans un premier temps les particularités des verres ainsi que les propriétés associées.

La formation de verre intervient pour diverses classes de matériaux. Les grandes familles de verres sont les oxydes, les halogénures, les chalcogénures, les verres organiques, et les verres métalliques. Dans ces travaux nous avons travaillé avec les verres de chalcogénure. Ils se différencient d'un point de vue optique des autres familles de verres par une transparence étendue dans l'infrarouge et de forts indices de réfraction non-linéaires. Nous nous attarderons plus en détail sur les propriétés des compositions de verre étudiées au cours de ces travaux : As_2S_3 , $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$, $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$.

Une fois les caractéristiques optiques et thermomécaniques des verres établies, la synthèse et la mise en forme des verres seront décrites. Le principe du moulage qui a été la technique retenue pour concevoir les préformes à trous sera ainsi expliqué tout comme le fibrage qui permet à partir de ces préformes d'obtenir les fibres optiques microstructurées. Des précisions seront apportées pour la réalisation de fibres à petits diamètres de cœur. En effet, ces fibres nécessitent des étapes de mise en forme supplémentaires. Deux alternatives seront décrites : l'effilement et le fibrage en deux étapes.

Enfin, la réalisation de deux nouvelles géométries de fibres optiques microstructurées sera détaillée. La première est dite « fibre tout solide » car, contrairement aux MOFs en verre de chalcogénure classiques, les inclusions de bas indices ne sont pas des trous d'air mais un verre d'une autre composition. La seconde géométrie consiste en une fibre monomode à petit diamètre de cœur. Ce genre de géométrie avait déjà été réalisé cependant les pertes mesurées sur MOFs à $1,55\mu\text{m}$ étaient supérieures à 15dB/m ce qui rendait les fibres inutilisables. Nous verrons que l'abaissement des pertes de telles fibres est possible et que la composition du verre constituant la fibre est un facteur clé.

II. 2 Propriétés des verres

II. 2.1 L'état vitreux et ses particularités

II. 2.1.1 *Le verre : un solide non-cristallin*

Selon la température et la pression, les composés chimiques peuvent se présenter sous différents états de la matière. On les retrouve le plus généralement soit à l'état gazeux, liquide ou solide. A l'état gazeux, les molécules sont éloignées les unes des autres et sont animées d'un mouvement aléatoire désordonné. L'état gazeux est donc un état désordonné non condensé. A l'état liquide les molécules sont nettement plus proches les unes des autres. L'arrangement atomique est désordonné à longue distance mais peut présenter un ordre à courte distance, c'est-à-dire entre proches voisins. Dans un liquide les atomes, ou groupement d'atomes, sont mobiles les uns par rapport aux autres, cet état condensé possède ainsi la faculté de s'écouler. A l'état solide les atomes sont très proches les uns des autres. Ils sont disposés de façon ordonnée à longue distance et n'ont pas la possibilité de se mouvoir, si ce n'est par vibrations autour d'une position d'équilibre qui correspond au site cristallographique. Cet état condensé et ordonné définit les cristaux.

Les verres constituent des matériaux particuliers de part leur structure. Ce sont en effet des solides non-cristallins : ils présentent les propriétés des solides mais leur arrangement atomique correspond à la structure désordonnée des liquides.

II. 2.1.2 *Phénomène de transition vitreuse*

J. Zarzycki [1] définit le verre comme « une solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». Ce solide non-cristallin est obtenu par figeage d'un liquide surfondu.

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Au cours de ce refroidissement, la viscosité du liquide s'accroît progressivement jusqu'à la solidification totale. Afin de comprendre la formation d'un verre et de définir le phénomène de transition vitreuse on peut suivre, en fonction de la température, l'évolution d'une propriété physique caractéristique tel que le volume (*cf. Figure II. 1*).

Partant de la phase liquide stable, le volume décroît linéairement avec la température suivant la loi classique de dilatation des liquides, et ce jusqu'à la température de fusion T_f . Pour des températures inférieures à T_f on distingue deux cas de figure :

- Si le refroidissement est lent, alors à T_f le liquide se transforme en un cristal dont le volume est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. On observe alors une variation brutale du volume V suivie d'un changement de pente dV/dT puisque la dilatation du solide est plus faible que celle du liquide. Cet état cristallisé correspond à l'état thermodynamique le plus stable.
- Si le refroidissement est rapide la nucléation ne peut s'effectuer, et à T_f , le liquide stable passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Lorsque la viscosité atteint 10^{13} poises, on observe une diminution significative de la pente dV/dT (elle devient proche de celle du solide cristallisé). Le passage

continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition vitreuse. Contrairement à un véritable changement d'état, la transition vitreuse ne s'effectue pas à une température précise mais s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre ainsi que de la vitesse de refroidissement (plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transition s'effectue à haute température). Cependant, on donne la température de transition vitreuse T_g associée au phénomène, comme étant le point d'intersection entre les droites de dilatation du liquide et du verre.

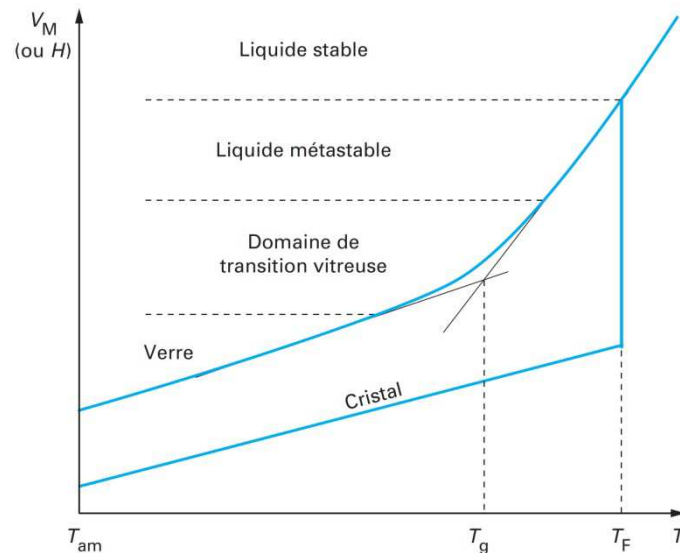


Figure II. 1 : Evolution du volume molaire en fonction de la température pour un matériau cristallin et pour un verre.

En résumé, du fait du refroidissement rapide du liquide, la structure se fige sans qu'un réarrangement structural n'ait pu se produire. La transition vitreuse est donc un phénomène d'ordre cinétique correspondant au gel des atomes dans une configuration donnée. On parle ainsi communément du verre comme d'un « liquide figé ».

D'un point de vue pratique, ce phénomène est très important car au dessus de la température de transition vitreuse le verre solide devient visqueux et donc malléable. Il est alors possible de le mettre en forme.

II. 2.1.3 Quelques propriétés

II. 2.1.3.1 Fenêtre de transparence

L'une des propriétés les plus importantes des verres est leur transparence. Cette transparence leur confère en effet un intérêt tout particulier en optique.

Les domaines de transparence varient d'une famille de verres à l'autre, comme l'illustre la Figure II.2. Le ZBLAN est un verre de fluorure, les verres As_2S_3 , $TeAsSe$ et de tellure sont des verres appartenant à la famille des chalcogénures. La silice (SiO_2) est transparente sur l'ensemble du domaine visible, en revanche son domaine de transparence s'arrête au très proche infrarouge (à $4 \mu m$). A l'inverse, les verres de chalcogénure sont transparents dans le domaine infrarouge et cette transparence s'étend peu ou pas dans le visible en fonction des compositions. Les verres sont ainsi utilisés pour des applications dans les domaines associés à leur fenêtre de transparence.

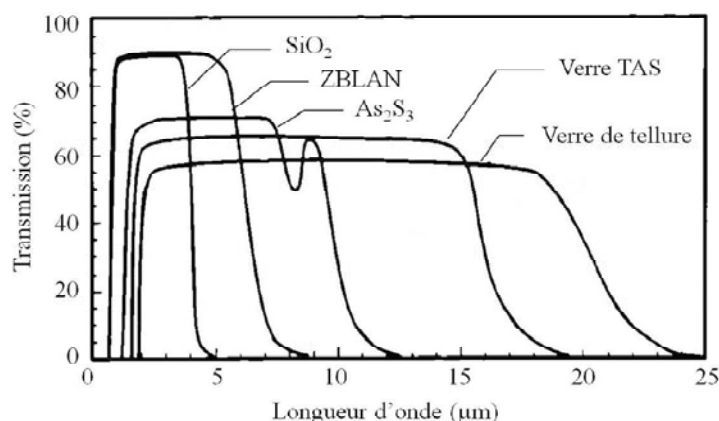


Figure II. 2 : Domaine de transparence de différentes familles de verre (spectres non corrigés des pertes de Fresnel).

II. 2.1.3.2 Températures caractéristiques

Un verre présente plusieurs températures caractéristiques. Nous avons déjà évoqué la température de transition vitreuse T_g . A cette température s'ajoute la température de début de cristallisation notée T_x . En effet d'un point de vue thermodynamique, le verre est un solide hors équilibre qui peut tendre vers un état d'équilibre stable par cristallisation si la mobilité des atomes est suffisante. Ce changement d'état réversible se produit généralement lorsqu'on élève la température et s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques (volume, enthalpie, indice de réfraction ...).

Il est possible de déterminer ces températures caractéristiques par analyse thermique différentielle (ATD) ou par analyse calorimétrique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) qui permet une approche quantitative. Ces techniques mesurent en effet les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux. L'appareil utilisé au cours de cette thèse pour réaliser ce type de mesure est une DSC Q20 de TA instrument.

Une courbe caractéristique de l'analyse d'un verre par DSC est présentée dans la Figure II. 3.

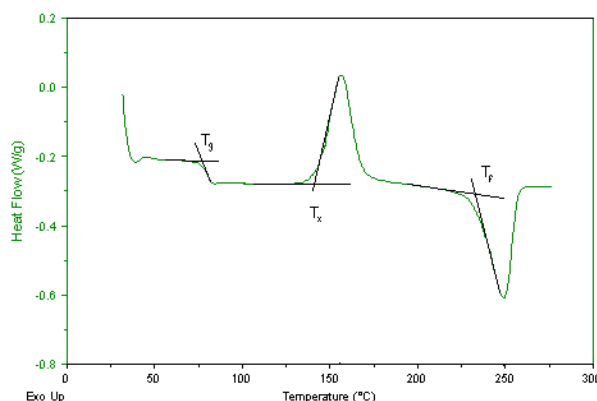


Figure II. 3 : Courbe DSC caractéristique d'un verre. $T_g \approx 80^\circ\text{C}$, $T_x \approx 160^\circ\text{C}$ et $T_f \approx 230^\circ\text{C}$.

L'examen de ces températures permet d'évaluer la stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation. L'un des critères qui peut être utilisé est l'indice de Hruby H_r [2] défini de la façon suivante :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad \text{Equation II. 1}$$

Plus ce critère est élevé et plus le verre est stable. Cependant, une courbe DSC ne donne pas toujours accès aux trois températures caractéristiques T_g , T_x et T_f . Il est notamment plus difficile de mesurer la température de fusion. Dans ce cas, la différence $\Delta T = T_x - T_g$ représente également un bon critère de stabilité. Un verre présentant un ΔT supérieur à 100°C est généralement considéré comme stable puisque sa mise en forme par moulage ou fibrage est réalisable.

II. 2.1.3.3 Coefficient de dilatation

Les dimensions d'un matériau fluctuent avec la température, c'est le phénomène de dilatation. En général, le volume d'un matériau augmente avec l'accroissement de la température. Le coefficient de dilatation, noté α , permet de quantifier ces variations de volume. Il correspond à la variation de longueur d'un échantillon donné proportionnellement à un changement de température de 1K, il est donc exprimé en K^{-1} .

Pour mesurer la valeur des coefficients de dilatation des verres, un dilatomètre TMA 2940 CE de TA instrument a été utilisé. Des échantillons de 5-6 mm d'épaisseur présentant deux faces parfaitement parallèles, subissent une montée en température à une vitesse de 2°C/min jusqu'à $T_g - 20^\circ C$. Un capteur de déplacement en silice placé au contact de l'échantillon mesure l'accroissement progressif de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température. La relation donnée dans l'Equation II. 2 permet alors de déterminer le coefficient de dilution (exprimé en K^{-1}).

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \times \Delta T} + \alpha_{silice} \quad \text{Equation II. 2}$$

Avec : l_0 : épaisseur de l'échantillon à la température ambiante

Δl : variation de longueur observée sur un intervalle de température ΔT .

α_{silice} : le coefficient de dilatation du capteur

Plus un verre possède un faible coefficient de dilatation et plus sa résistance aux chocs thermiques est grande.

II. 2.1.3.4 Viscosité

La viscosité, souvent notée η , correspond à la résistance d'un fluide à l'écoulement. Plus la viscosité est élevée, moins le fluide s'écoule et à l'inverse, plus elle est faible et plus il s'écoule. Cette viscosité se mesure en pascal.seconde (Pa.s) cependant, l'ancienne unité, la poise (Po), est encore souvent utilisée (on a 10Po=1Pa.s).

En ce qui concerne les verres, certaines valeurs de viscosité sont remarquables. Une viscosité de 10^{13} poises correspond à la viscosité obtenue à la température de transition vitreuse. En deçà de cette température le verre présente le comportement d'un corps solide élastique. Au-delà de la T_g il présente le comportement de solide plastique (état viscoélastique). Une viscosité de $10^{7,65}$ poises (point de Littleton) correspond à la température de ramollissement du verre. A cette température le verre s'écoule de lui-même.

Ainsi, les différentes méthodes de façonnage du verre, telles que le soufflage, le moulage ou encore l'étirage, ont lieu lorsque le verre présente une viscosité comprise entre 10^9 et 10^4 poises [3]. Ainsi, la connaissance des valeurs de viscosité d'un verre permet d'identifier des gammes de température adéquates à la mise en forme du matériau vitreux considéré.

II. 2.1.3.5 Masse volumique

La masse volumique du verre est une donnée physique importante qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. L'unité de la masse volumique est le g.cm^{-3} .

Les masses volumiques ont été mesurées en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans de l'eau. Cette opération consiste à peser l'échantillon à l'air, on obtient alors une masse m_{air} puis dans l'eau, on obtient alors une masse m_{eau} . La masse volumique ρ de l'échantillon est alors calculée selon :

$$\rho = \frac{(m_{\text{air}})}{(m_{\text{air}} - m_{\text{eau}})} \times \rho_{\text{eau}} \quad \text{Equation II. 3}$$

Avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau

On parle généralement de la densité du verre. La densité correspond en effet au rapport de la masse volumique d'un matériau sur celle de l'eau. Or la densité de l'eau est égale à 1 donc la masse volumique et la densité d'un matériau s'exprime par la même valeur numérique. Cependant la densité est une grandeur sans dimension.

II. 2.2 Propriétés des verres de chalcogénure étudiés

Les verres de chalcogénure sont des verres qui contiennent au moins l'un des éléments chalcogènes (colonne VIA du tableau périodique) à savoir le soufre, le sélénium ou le tellure et sont dépourvus d'oxygène. Un verre de composition TeO_2 par exemple n'entre pas dans la catégorie des verres de chalcogénure. A ces éléments chalcogènes, une multitude d'autres éléments peut être ajoutée. Ils appartiennent généralement aux colonnes IIIA, IVA et VA. On peut citer par exemple l'arsenic, l'antimoine, le germanium ou encore le gallium.

Dans ces travaux différentes compositions de verre ont été sélectionnées pour la réalisation de fibres microstructurées. Certaines déjà bien connues telles que As_2S_3 et $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (elle sera nommée TAS par la suite), la composition utilisée lors du développement de la technique du moulage : $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et également des compositions développées dans le cadre de ces travaux pour les applications dédiées aux effets non-linéaires : $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64,5}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$.

Les propriétés des verres diffèrent en fonction de la composition vitreuse. L'inventaire des propriétés de ces différents verres permet donc de connaître les avantages et les inconvénients de chacune des compositions en fonction de l'application visée.

II. 2.2.1 Inventaire des propriétés des verres étudiés

Le *Tableau II. 1* récapitule les propriétés principales des différents verres étudiés. Ce tableau comprend :

- la fenêtre de transparence des fibres (longueurs d'onde approximatives lorsque les pertes atteignent plus de 10dB/m)
- leurs températures caractéristiques : T_g et T_x et le ΔT correspondant
- leur masse volumique ρ
- leur coefficient de dilatation α
- leur ténacité K_c qui traduit la capacité des verres à résister à la propagation des fissures.

- leur nombre moyen de coordination r qui est défini comme la somme des concentrations de chacun des éléments constituant le verre multiplié par leur nombre de coordination respectif.
Exemple : $r(\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}) = 0,2 \times 4 + 0,8 \times 2 = 2,4$ avec du germanium tétravalent et du sélénium divalent.
- leur indice de réfraction n . Il est donné à $1,55\mu\text{m}$ excepté pour celui du TAS qui est donné à $2\mu\text{m}$.
- leur indice de réfraction non-linéaire n_2 (valeurs de la littérature à $1,55\mu\text{m}$)
- Le rapport entre l'indice de réfraction non-linéaire du verre considéré et celui de la silice (valeur prise pour $n_2 \text{SiO}_2 = 2,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à $1,55\mu\text{m}$ [4])

Tableau II. 1 : Caractéristiques principales des verres étudiés

Caractéristique	As ₂ S ₃	As ₃₈ Se ₆₂	Te ₂₀ As ₃₀ Se ₅₀	Ge ₁₀ As ₂₂ Se ₆₈
Fenêtre de transparence (μm)	0,7 à 6,5	1 à 10	2 à 10,5	1-10
T _g (°C)	192	165	132	175
T _x (°C)	-	250	-	473
$\Delta T = T_g - T_x$ (°C)	-	85	-	298
ρ (g/cm ³)	3,15 [5]	4,53	4,88	4,45
α (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	21,6 [5]	25,4	23,0 [6]	17,3
Kc (MPa·m ^{1/2})	0,17 [5]	0,21	0,14	0,16
r	2,40	2,38	2,30	2,42
n (1,55 μm)	2,44	2,81	2,96 (2 μm)	2,63
n_2 (10 ⁻¹⁸ m ² ·W ⁻¹)	2,5 à 5,94 [7-10]	11 à 24 [11]	-	11,6* [12]
$n_2/n_2 \text{SiO}_2$	114 à 270	500 à 1090	-	530*

*valeurs correspondant à la composition Ge₁₁As₂₂Se₆₇

II. 2.2.2 Fenêtre de transparence

Le domaine de transparence des fibres en verre de chalcogénure dépend de la composition du verre. Le verre As₂S₃ est le seul verre étudié qui soit transparent dans le visible. En revanche, sous forme de fibre sa fenêtre de transparence n'atteint pas la seconde fenêtre de transparence atmosphérique (8-12 μm). Il peut donc être utilisé soit à la longueur d'onde des télécommunications soit dans la première fenêtre de transparence atmosphérique (3-5 μm). Le verre TAS à l'inverse n'est pas transparent à 1,55 μm cependant il transmet plus loin dans l'infrarouge (jusqu'à 10,5 μm). Les fibres de composition Ge₁₀As₂₂Se₆₈ présentent une transmission de 1 à 10 μm . Ceci peut également être le cas pour les fibres As₃₈Se₆₂ lorsque les procédures de purifications permettent l'élimination des oxydes (ce point sera discuté en détail dans le *Chapitre III*). Sinon, la transparence de telles fibres se limite à 8,5 μm .

II. 2.2.3 Températures caractéristiques

Les valeurs des températures de cristallisation des verres As₂S₃ et TAS ne sont pas indiquées dans le Tableau II. 1 car elles n'ont pas pu être observées sur les courbes DSC. Ainsi ces verres présentent un ΔT bien supérieur à 100°C et sont donc stables vis-à-vis de la cristallisation. C'est également le cas de la composition Ge₁₀As₂₂Se₆₈ qui présente un ΔT proche de 300°C. Parmi les verres étudiés la composition As₃₈Se₆₂ est la moins stable vis-à-vis de la cristallisation puisqu'elle présente un ΔT inférieur à 100°C.

II. 2.2.4 Densités et indices de réfraction linéaires et non-linéaires

Les indices linéaires et non-linéaires des verres dépendent de leur composition. Plus le verre est composé d'éléments lourds, plus l'indice de réfraction est élevé [13]. Plus la densité électronique des

éléments présents dans le milieu est importante, plus n est élevé. L'indice dépend ainsi de la polarisabilité des éléments et de la densité du matériau. L'indice des verres à base de soufre est par exemple plus faible que celui des verres à base de sélénium qui est lui-même plus faible que celui des verres à base de tellure par exemple. Dans le cas des verres étudiés dans ces travaux on constate :

$$\rho(\text{As}_2\text{S}_3) < \rho(\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}) < \rho(\text{As}_{38}\text{Se}_{62}) < \rho(\text{TAS})$$

$$n(\text{As}_2\text{S}_3) < n(\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}) < n(\text{As}_{38}\text{Se}_{62}) < n(\text{TAS})$$

Très souvent on observe que l'indice de réfraction linéaire varie exponentiellement avec l'indice de réfraction non-linéaire comme le montre la *Figure II. 4*. Ainsi, globalement, plus la densité du matériau est élevée et plus l'indice de réfraction non-linéaire est également important. Le n_2 des verres à base de soufre est donc plus faible que celui des verres à base de sélénium. Cependant l'incertitude de mesure sur le n_2 est souvent élevé et d'environ 30%.

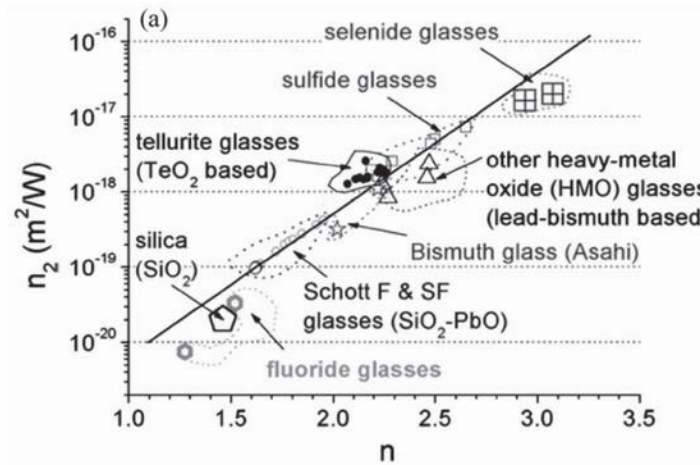


Figure II. 4 : Indices de réfraction linéaires et non-linéaires pour différentes familles de verre [13].

II. 2.2.5 Coefficient de dilatation

Il a été constaté expérimentalement que les différents verres utilisés pour concevoir les fibres microstructurées présentaient un comportement mécanique différent. Le verre As_2S_3 , notamment, se fracture plus facilement que les autres lors du moulage. Il est ainsi plus difficile de concevoir des fibres As_2S_3 présentant 3 couronnes de trous.

Le moule utilisé pour la mise en forme du verre étant en silice, la différence de coefficient de dilatation entre le verre de chalcogénure utilisé et la silice peut être également la cause de fractures. On remarque d'ailleurs expérimentalement que l'augmentation du nombre de couronnes de trous, et par conséquent la proportion de silice dans le moule, augmente la probabilité de fracturations. Les coefficients de dilatation de tous les verres de chalcogénure étudiés sont du même ordre de grandeur et sont plus de 30 fois supérieurs à celui de la silice ($\alpha_{\text{SiO}_2} = 0,56 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Le verre As_2S_3 ne se distingue donc pas des autres compositions étudiées.

Des mesures de ténacités ont alors été réalisées. Les valeurs obtenues montrent que le verre As_2S_3 présente une résistance à la propagation des fissures du même ordre de grandeur que celle des autres verres. Cependant, les mesures ont été réalisées à température ambiante or les fractures du verre As_2S_3 semblent se produire à une température proche de la T_g du verre.

II. 2.2.6 Nombre moyen de coordination

Nous venons de voir que des problèmes de fractures ont été rencontrés lors de la mise en forme de la composition As_2S_3 . En fait, ces problèmes ont également été observés sur le système As-Se et le système Ge-As-Se. Il a été possible de résoudre le problème de la formation de fractures dans ces systèmes en faisant varier la composition du verre et donc le nombre moyen de coordination de celui-ci.

Les premiers essais de mise en forme par moulage ont, en effet, été réalisés avec la composition $As_{40}Se_{60}$ dont le nombre moyen de coordination est $r=2,40$. En abaissant légèrement ce nombre à 2,38 avec la composition $As_{38}Se_{62}$ cela a permis de travailler avec une « rigidité de structure » moindre et ainsi d'éliminer ce problème de fractures.

Nous nous sommes dans ces travaux intéressés au système Ge-As-Se, car il présente théoriquement une bonne tenue au flux de puissance. Dans un premier temps nous avons retenu la composition $Ge_{11,5}As_{24}Se_{64,5}$ ($r=2,47$) par rapport à ses caractéristiques reportées dans la littérature ($T_g=200^\circ C$, $n_2/n_{SiO_2} > 600$ [12, 14]). Cependant, les fractures rencontrées lors du moulage de cette matrice vitreuse nous ont amené à modifier la composition. Il fallait donc abaisser le nombre moyen de coordination sans trop changer la valeur de la T_g . Nous avons ainsi choisi la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ qui présente un nombre moyen de coordination $r=2,42$. Le problème de fracture a été à nouveau résolu.

Un abaissement du nombre moyen de coordination ne semble toutefois pas efficace pour éviter la formation de fractures lors de la mise en forme des verres du système As-S dans le cas de microstructures à 3 couronnes de trous. D'autres phénomènes, mal compris à ce jour, entrent en jeu.

II. 3 Méthode d'élaboration des fibres microstructurées

II. 3.1 Synthèse des verres de chalcogénure

Bien que de nouvelles méthodes de synthèse, basées sur la mécanosynthèse, soient apparues récemment [15] la méthode la plus courante, et celle utilisée pour fabriquer des verres de chalcogénure au cours de cette thèse, consiste à les synthétiser dans une ampoule en silice sous vide afin d'éviter la contamination des produits de départ par l'oxygène ou de l'eau. En effet, l'eau et le dioxygène sont des molécules qui peuvent réagir à haute température avec les éléments formant le verre et par conséquent diminuer leurs propriétés optiques.

Dans un premier temps les précurseurs sont placés dans un montage en silice connecté à une pompe à vide (cf. Figure II.5). Un piège à vide plongé dans un dewar rempli d'azote liquide est utilisé pour condenser d'éventuels produits volatils tels que les vapeurs d'huile provenant de la pompe ou les vapeurs qui viennent des éléments et peuvent nuire à la pompe. Le montage est placé sous vide secondaire (10^{-5} mbar).

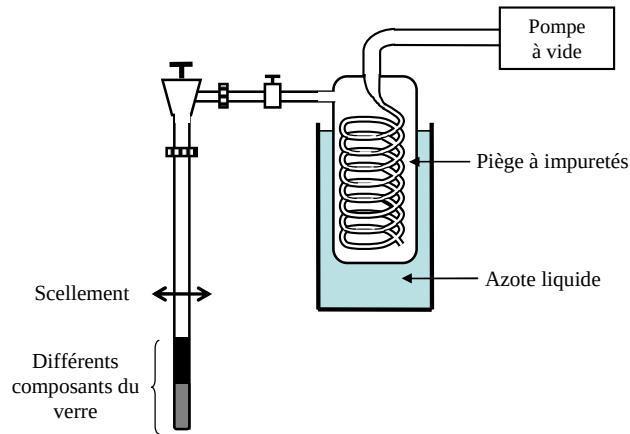


Figure II. 5 : Montage pour la synthèse des verres de chalcogénure.

Après scellement, le tube de silice réactionnel obtenu est placé dans un four tubulaire basculant à haute température (800-900°C) pour obtenir un bain fondu homogène. A la sortie du four, le verre est obtenu par un refroidissement brutal du bain fondu : il est figé par une trempe à l'eau. Le choc thermique reçu génère de fortes contraintes mécaniques au sein du verre. Un recuit de celui-ci à une température proche de la température de transition vitreuse (T_g) permet de minimiser les tensions internes. Le verre est alors refroidi lentement et sorti du tube en silice pour être mis en forme. La température de trempe peut varier selon la composition.

Les verres de chalcogénure destinés à l'élaboration de fibres nécessitent d'être purifiés. En effet, la transmission des fibres en verre de chalcogénure est évaluée sur un ou plusieurs mètres tandis que les mesures sur matériaux massifs sont généralement effectuées sur des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur. Ainsi, bien qu'une synthèse classique permette d'obtenir une qualité optique suffisante pour des matériaux massifs, la conception de fibres optiques demande des efforts supplémentaires en terme de pureté du verre car l'accumulation d'impuretés le long de la fibre détériore fortement ses propriétés optiques.

Le détail des méthodes de purifications utilisées au cours de cette thèse est décrit dans le chapitre suivant « Obtention de fibres à faibles pertes optiques et évolution de ces pertes dans le temps ».

II. 3.2 Mise en forme

Lorsque le barreau de verre a été purifié il peut alors être mis en forme. On distingue deux étapes de mise en forme. Dans un premier temps, le moulage permet d'aboutir à un barreau de verre comportant des trous le long de son axe : c'est la préforme. Ensuite cette préforme est étirée afin d'obtenir la fibre microstructurée, c'est l'étape du fibrage.

II. 3.2.1 Le moulage

II. 3.2.1.1 Le principe

Le barreau de verre purifié est inséré dans une ampoule en silice contenant le moule. L'ensemble est placé dans un four basculant en position horizontale. Une fois que la température de ramollissement du verre est atteinte, le four est alors basculé en position verticale de manière à ce que le verre s'écoule sur le moule (cf. Figure II. 6). Une fois coulé le montage est sorti du four et le verre est

trempé à l'air, il se fige alors. Après un recuit, le moule est éliminé par un traitement à l'acide fluorhydrique : la silice est dissoute en une demi-heure/une heure. Une fois lavée et séchée la préforme obtenue est prête pour le fibrage.

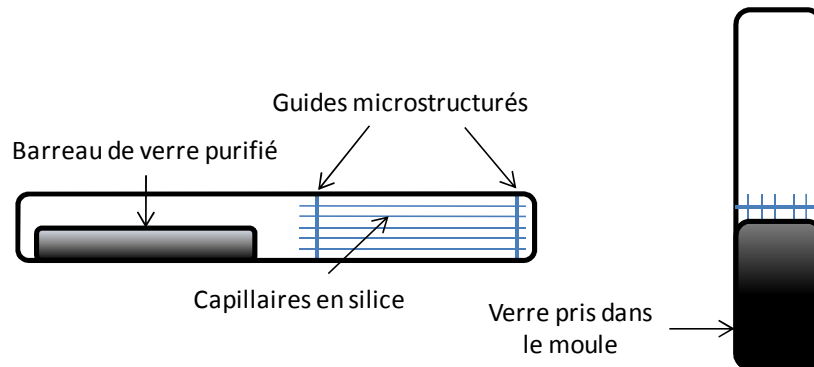


Figure II. 6 : Schéma du moule en silice utilisé pour la fabrication de préformes microstructurées en verre de chalcogénure.

Pour pouvoir mouler un verre il faut que celui-ci soit peu visqueux. La viscosité maximale pour qu'un verre puisse être moulé est d'environ $10^{7,6}$ poises. Cette valeur correspond en effet à la viscosité à laquelle le verre s'écoule de lui-même. La température nécessaire pour atteindre une telle viscosité est dite température de ramollissement ou point de Littleton. Le verre doit donc être chauffé au-delà de cette température avant d'être coulé sur le moule. La température la plus appropriée, déterminée expérimentalement, est variable d'une composition de verre à une autre.

II. 3.2.1.2 Fabrication du moule en silice

Le moulage consiste à couler le verre de chalcogénure purifié sur un moule entièrement en silice. Il faut donc dans un premier temps fabriquer le moule en silice avant de procéder au moulage. La conception du moule est une étape importante et délicate, elle nécessite de la précision et une grande minutie. L'élaboration d'une fibre microstructurée en verre de chalcogénure de qualité dépend ainsi fortement de la réussite de la fabrication du moule.

Le moule se compose de différents éléments en silice dont une ampoule, deux guides structurés et des capillaires. Ces différentes parties du moule sont assemblées entre elles : les capillaires sont enfilés à travers les deux guides et ces derniers sont ensuite soudés au chalumeau à environ 5cm d'intervalle l'un de l'autre au fond de l'ampoule en silice.



Figure II. 7 : Photographie d'un guide silice utilisé pour concevoir un moule.

Les guides structurés en silice sont obtenus en coupant des disques d'environ 1mm d'épaisseur dans une préforme de silice microstructurée fournie par PERFOS (Plateforme R&D de Photonics Bretagne). Un exemple de disque obtenu est présenté dans la Figure II. 7. Deux géométries sont utilisées, leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau II. 2. Le choix de la dimension du disque dépend de

la géométrie de la microstructure que l'on souhaite obtenir : pour des fibres présentant peu de trous les guides de 16mm de diamètre sont utilisés tandis que pour les fibres présentant trois couronnes de trous les guides de diamètre 20mm sont préférés. Afin de permettre l'écoulement du verre, le guide supérieur est abrasé sur deux cotés.

Tableau II. 2 : Dimensions des guides en silice

$\varnothing$ du guide	$\varnothing$ intérieur des trous (μm)	Λ (μm)
16	600	1350
20	600	1350

Les capillaires (fournis par PERFOS) demandent également une préparation préalable avant l'assemblage du moule. Les capillaires doivent en effet avoir un diamètre extérieur qui soit inférieur de quelques microns aux trous des guides microstructurés pour pouvoir y être enfilés. Au niveau des guides l'épaisseur est donc légèrement inférieure à 600 μm . Cependant sur le reste de la longueur, l'épaisseur du capillaire est réduite davantage. Cette réduction est effectuée pour trois raisons :

- Plus les capillaires sont fins et plus il est aisé de les enlever par traitement chimique.
- Cela permet de contrôler l'espacement d/Λ de la préforme, l'idéal étant d'avoir le rapport d/Λ de la préforme le plus proche possible que celui désiré pour la fibre.
- Plus les capillaires sont fins et plus ils sont souples. Et plus ils sont souples, moins ils imposent de contraintes au verre moulé. C'est donc un facteur important pour éviter la fissuration des barreaux lors de l'étape de la coulée.

La réduction des capillaires est réalisée en les immergeant dans un bain d'acide fluorhydrique à 40%. Le diamètre extérieur des capillaires est donc légèrement inférieure à 600 μm aux extrémités et de l'ordre de 500 μm dans la partie centrale ce qui correspond à une épaisseur de capillaire d'une dizaine de micromètres dans cette zone. Ils sont ensuite lavés à l'eau distillée et séchés à l'aide de papier optique. Le diamètre de chacun des capillaires est contrôlé.

Les capillaires sont ensuite enfilés dans les deux guides et forment un réseau à géométrie triangulaire. Ils sont disposés en hexagones autour du trou central laissé vacant, de façon à obtenir une fibre à cœur solide. Lorsque le moule est assemblé et soudé à l'ampoule en silice, il est lavé à l'acide fluorhydrique afin de s'assurer qu'il ne reste pas de fines particules de silice. Il est ensuite rincé à l'eau distillée. Une fois sec on peut procéder au moulage.

II. 3.2.2 Le fibrage

Le fibrage est l'étape de mise en forme qui permet le passage de la préforme à la fibre optique par étirement. Pour ce faire, la préforme microstructurée est placée sur une tour de fibrage comme illustré dans la *Figure II.8*. La tour de fibrage de l'Equipe Verres et Céramiques a été spécifiquement conçue pour l'élaboration de fibres en verre de chalcogénure. En comparaison avec le fibrage de fibres optiques en silice, les températures de fibrage sont bien inférieures (entre 200 et 500°C selon les compositions pour les verres de chalcogénure et 1700°C pour la silice) et les tensions de fibrage sont également bien plus faibles (10 à 50g pour les verres de chalcogénure et 200g pour la silice).

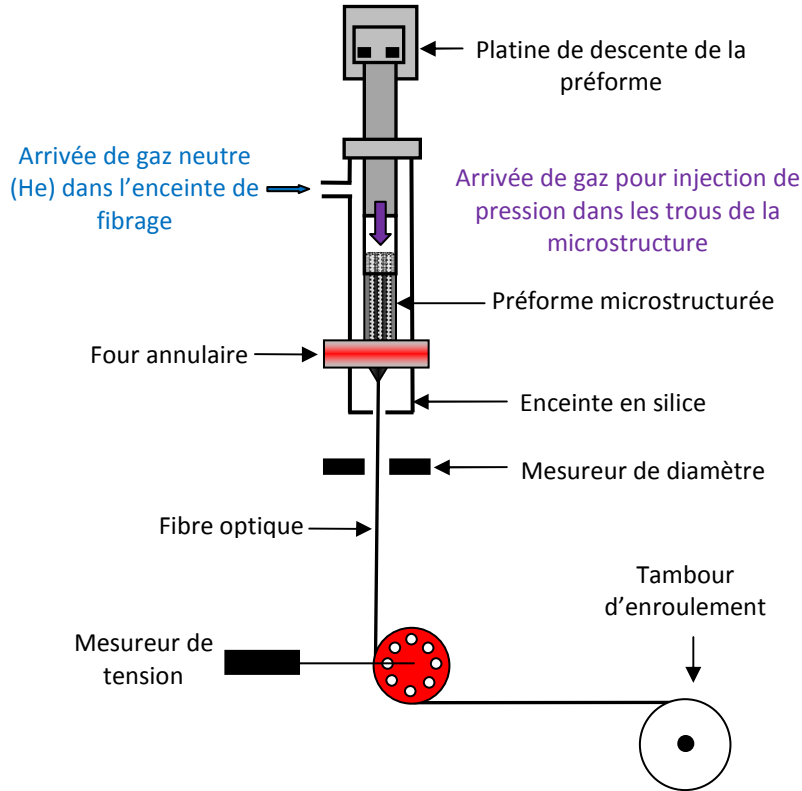


Figure II. 8 : Schéma de principe du fibrage d'une fibre microstructurée en verre de chalcogénure.

La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince. Son extrémité inférieure est positionnée au centre du four annulaire. L'enceinte de fibrage est balayée pendant plusieurs heures avant le chauffage par un flux de gaz neutre (3L/min) dans le but d'éliminer les traces d'humidité et d'air dans l'enceinte de fibrage et en surface de la préforme. De plus, la conduction thermique du flux gazeux permet de maintenir une température homogène au niveau du four annulaire. L'extrémité de la préforme est chauffée jusqu'à ce que le verre se ramollisse suffisamment pour se déformer. Sous l'effet de la chaleur et de la gravité une goutte de verre se forme et tombe entraînant avec elle un fil de verre (la future fibre) que l'on fixe au tambour d'enroulement. Afin d'avoir un apport de matière constant, la préforme est progressivement descendue au niveau du four.

Au cours du fibrage les volumes V sont conservés par unité de temps: le volume de préforme consommé est égal au volume de fibre formé. Ceci s'exprime par la relation suivante :

$$V = \pi \cdot r_p^2 \cdot l_p = \pi \cdot r_f^2 \cdot l_f \quad \text{Equation II. 4}$$

Avec : r_p et r_f : rayon de la préforme et de la fibre respectivement

l_p et l_f : longueur consommée de la préforme et longueur de fibre formée respectivement

En considérant la vitesse de la descente de la préforme (v_p) et la vitesse d'enroulement du tambour (v_f), les diamètres de préforme ($\emptyset_p$) et de fibre ($\emptyset_f$) peuvent être reliés suivant l'Equation II. 5.

$$\emptyset_p^2 \cdot v_p = \emptyset_f^2 \cdot v_f \quad \text{Equation II. 5}$$

Le diamètre de la fibre est ainsi contrôlé par deux paramètres :

- La vitesse de la descente de la préforme v_f : en augmentant la vitesse de la descente dans le four on augmente l'apport de matière et ainsi le diamètre de la fibre grossit.
- La vitesse d'enroulement du tambour : en l'augmentant on diminue le diamètre de la fibre.

En pratique, au cours du fibrage, le diamètre de la fibre est vérifié grâce à deux mesureurs de diamètre, l'un situé sous le four et l'autre au dessus de la poulie. Cette poulie, placée avant le tambour d'enroulement permet de mesurer la tension avec laquelle on tire sur la préforme. Si la tension est trop faible alors le verre « coule » et le diamètre n'est pas contrôlable. A l'inverse si la tension est trop forte, alors la fibre risque de casser. La température, le diamètre de la fibre et la vitesse d'enroulement du tambour influent sur la tension mais comme la vitesse d'enroulement sert à contrôler le diamètre de la fibre, le seul paramètre modifiable pour gérer la tension est la température. Plus le verre est chaud, plus la viscosité est faible et plus la tension est faible. En revanche plus le verre est froid, plus la viscosité est forte et plus la tension est élevée.

Par ailleurs, lorsque la préforme est microstructurée, le contrôle de la géométrie se fait par la pression de gaz neutre injecté ou non dans les trous. En effet, les trous gonflent plus ou moins en fonction de la pression appliquée mais aussi en fonction de la vitesse de fibrage.

II. 3.2.3 Exemples de géométries réalisables

Grâce à ces méthodes de mise en forme on peut réaliser diverses géométries de microstructures comme l'illustre la Figure II. 9. Les géométries des fibres ne sont pas systématiquement homothétiques à la microstructure de leur préforme. Parmi les exemples donnés, c'est le cas de la fibre à cœur suspendu et de la fibre multimode. Les trous de ces préformes sont en effet agrandis lors du fibrage. L'agrandissement des trous permet d'obtenir, entre deux trous, des ponts de matière fins ce qui limite les fuites d'énergie lorsqu'un signal se propage dans la fibre.

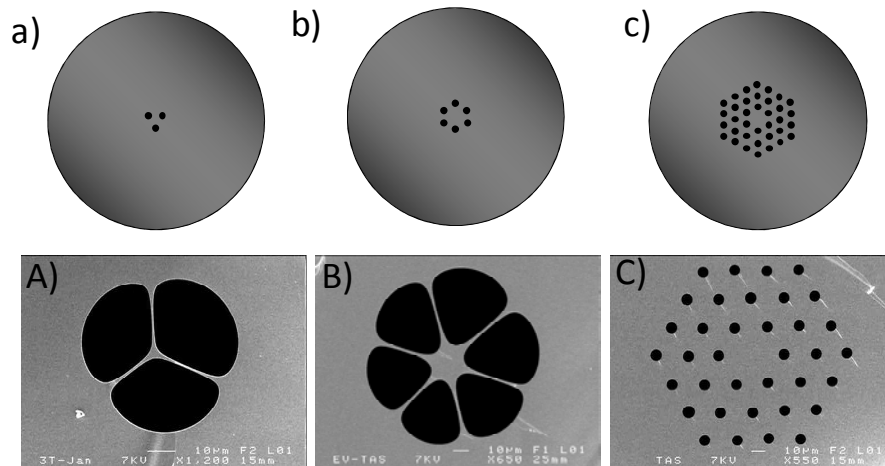


Figure II. 9 : Exemples de géométries de fibres réalisables et schémas des sections transverses des préformes correspondantes (au dessus) A) fibre à cœur suspendu B) fibre multimode C) fibre monomode $Nr=3$.

Les diamètres de cœur obtenus sont variables d'une géométrie à une autre. Dans le cas des fibres à cœur suspendu, le diamètre de cœur considéré correspond au diamètre du cercle inscrit dans le cœur triangulaire. Les diamètres atteints sont de l'ordre de 3 à 4 μm . Dans le cas des fibres multimodes les diamètres sont généralement compris entre 20 et 30 μm . Enfin pour les fibres monomodes les diamètres de cœur peuvent varier entre 12 et 30 μm .

II. 3.2.4 Cas des fibres à petits diamètres de cœur

Comme on vient de le voir, avec une seule étape de fibrage on peut obtenir des fibres présentant des diamètres de cœur allant au minimum jusqu'à 3-4 μm dans le cas de fibres à cœur suspendu et jusqu'à 12 μm dans le cas de fibres monomodes. Cependant, pour certaines applications (se référer au chapitre IV) il est nécessaire d'élaborer des fibres présentant un diamètre de cœur encore plus petit. Dans ce cas, deux approches permettent de réduire le diamètre du cœur, chacune d'elles nécessite deux étapes d'étirement. Ces méthodes particulières sont décrites ici.

II. 3.2.4.1 Effilement de fibre

L'effilement consiste à échauffer et étirer localement une fibre microstructurée existante sur une certaine longueur. On obtient alors une fibre dont le diamètre est réduit sur une zone de longueur $L_{\text{effilée}}$ (cf. Figure II. 10). Selon les effilements, cette longueur peut varier de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres. Le diamètre de la fibre passe d'un diamètre initial ϕ_f à un diamètre de fibre réduit ϕ_{fe} . La transition entre ces deux diamètres se fait sur une longueur L_e en entrée et sur une longueur L_s en sortie. Grâce à cet effilement le diamètre du cœur ϕ_c (schématisé en bleu) est également réduit jusqu'à atteindre un diamètre ϕ_{ce} dans la zone effilée. La fibre obtenue est dite effilée ou est dénommée « taper ». Elle garde un caractère homothétique, cela implique que le rapport diamètre de fibre/diamètre de cœur est conservé dans la zone effilée.

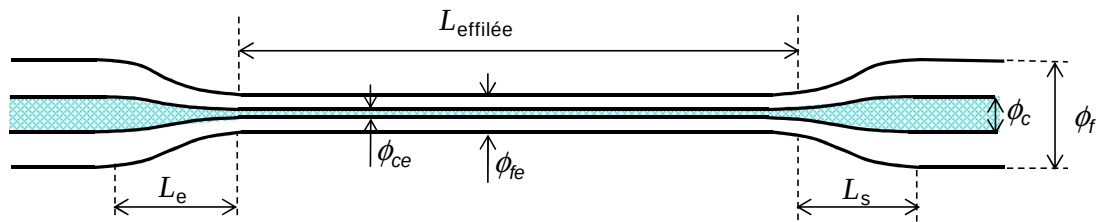


Figure II. 10 : Représentation schématique d'une fibre effilée.

II. 3.2.4.2 Fibrage en deux étapes

Il est également possible de réaliser des fibres à petits diamètres de cœur en procédant par un fibrage en 2 étapes. Lors de la première étape on étire la préforme de la même façon qu'un fibrage classique à la différence près qu'au lieu d'atteindre un diamètre de l'ordre de 150 à 300 μm on vise un diamètre aux alentours de 2mm. On n'obtient donc pas une fibre flexible mais une préforme allongée qu'on appelle « baguette ». Cette dernière est ensuite insérée dans un tube en verre de chalcogénure comme schématisé sur la Figure II. 11, on appelle cette étape « le manchonnage ». Le tube est réalisé par la technique dite du « rotational casting » [16] qui consiste à centrifuger le verre dans une ampoule silice. Le tube est conçu de façon à ce que son diamètre intérieur soit légèrement supérieur à celui de la baguette. Le manchonnage permet d'obtenir des fibres présentant de petits diamètres de cœur tout en conservant un diamètre extérieur adapté à la manipulation.

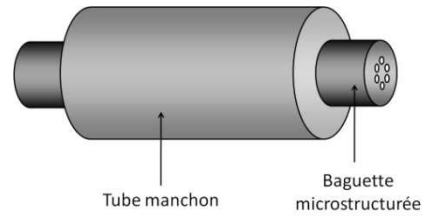


Figure II. 11 : Schéma d'une baguette insérée.

L'ensemble, baguette plus tube manchon, constitue une nouvelle préforme. Cette dernière est ensuite fibrée de manière classique.

II. 4 Développement de nouvelles géométries de fibre

II. 4.1 Fibre « tout solide »

II. 4.1.1 Conception

Une nouvelle configuration de fibre microstructurée en verre de chalcogénure a été élaborée au cours de cette thèse. Cette configuration consiste à remplacer les trous d'air rencontré dans les fibres microstructurées classiques par un autre verre présentant un indice de réfraction plus bas.

Une telle fibre microstructurée peut représenter une alternative au vieillissement car le comblement des trous permet de limiter les contacts entre l'air et le matériau constituant la fibre. Cette fibre microstructurée ne présentant pas de trous d'air est appelée « fibre tout solide ».

Les matériaux sélectionnés pour élaborer cette première fibre tout solide en verre de chalcogénure sont l' $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et l' As_2S_3 . Leurs indices de réfraction à $1,55\ \mu\text{m}$ sont respectivement 2,81 et 2,44.

Afin de concevoir une telle fibre une préforme $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ présentant 3 couronnes de trous a été élaborée. Son diamètre extérieur est de 20 mm tandis que les trous présentent un diamètre de $500\ \mu\text{m}$ environ. Ensuite, un barreau de verre As_2S_3 a été fibré de manière à obtenir une fibre monoindice présentant un diamètre extérieur égal à $480\ \mu\text{m}$. Cette fibre a été coupée en bâtonnets de 6 cm de long. Ces derniers ont été enfilés dans les trous de la préforme $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$. Deux photographies de la préforme composite As-S/As-Se résultante sont présentée dans la Figure II.12.



Figure II. 12: Photographies de la préforme de la fibre tout solide As-S/As-Se.

Lors du fibrage de cette préforme, l'espace entre les deux verres est comblé grâce à un système de dépression. La fibre obtenue présente un diamètre de $240\ \mu\text{m}$.

II. 4.1.2 Caractérisations

Des images de la vue en coupe obtenues au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sont présentées dans la *Figure II.13*. Des cartographies EDS (analyse d'énergie dispersive) des éléments soufre, sélénium et arsenic ont été réalisées afin d'observer la répartition de ces éléments chimiques dans la section de la fibre.

Le soufre étant un élément plus léger que le sélénium, les inclusions d' As_2S_3 ressortent en gris foncé sur le micrographe en électrons rétrodiffusés (*Figure II. 13 a)*). Le diamètre des inclusions de verre As_2S_3 est d'environ $4,6\mu\text{m}$ et le diamètre de la fibre est égale à $190\mu\text{m}$ et le diamètre du cœur à $23\mu\text{m}$. L'observation des cartographies EDS montre que la quantité d'arsenic est presque homogène sur la section de la fibre. En revanche on retrouve bien le soufre uniquement dans les inclusions et le sélénium dans la matrice entourant ces inclusions.

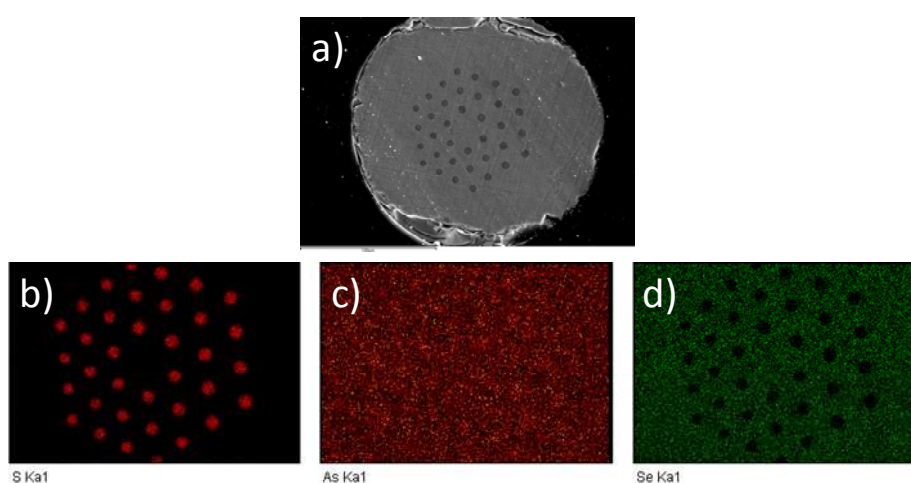


Figure II. 13 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la vue en coupe de la fibre a) et cartographies obtenues par la détection b) du sélénium c) de l'arsenic et d) du soufre.

Les mesures en champ proche réalisées à l'aide d'une caméra infrarouge montrent une propagation de la lumière dans le cœur de la fibre. La *Figure II. 14* montre des images capturées en sortie de fibre avec (*Figure II. 14 b)*) et sans (*Figure II. 14 a)*) application d'une couche d'alliage gallium-étain en surface de fibre. Le guidage de la lumière montre que le contraste d'indice de réfraction entre l' As_2S_3 et l' $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ (2,44 et 2,81 à $1,55\mu\text{m}$ respectivement) est suffisant pour permettre un confinement de la lumière dans le cœur de la fibre. On notera que le guidage obtenu semble être monomode.

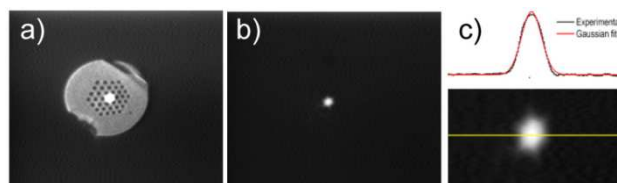


Figure II. 14 : Observation en champ proche d'un faisceau monochromatique ($\lambda=1,55\mu\text{m}$) en sortie de fibre a) sans et b) avec application d'un alliage Ga-Sn sur la surface de la fibre et c) profil gaussien.

Une partie des barreaux de verre ayant servi à la préparation de la fibre tout solide a été fibré individuellement. Les atténuations des fibres monoindices résultantes sont présentées parallèlement à l'atténuation de la fibre tout solide dans la *Figure II. 15*.

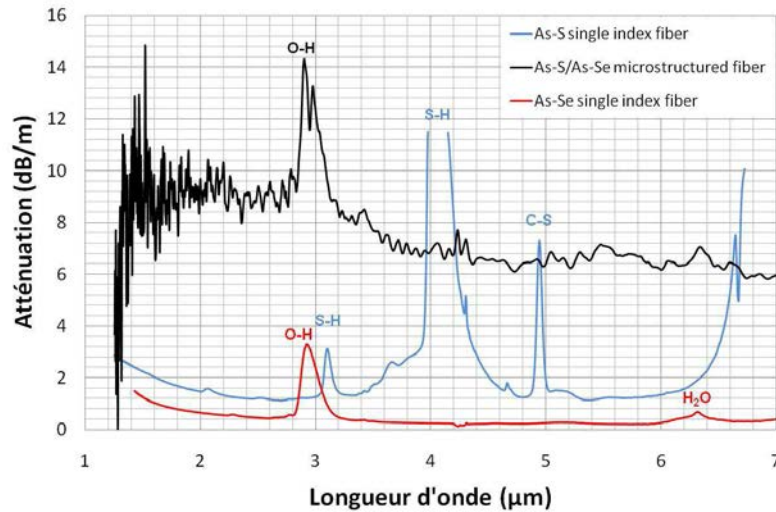


Figure II. 15 : Pertes optiques de la fibre monoinde As_2S_3 (courbe bleue), de la fibre monoinde $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ (courbe rouge) et de la fibre tout solide (courbe noire).

On constate que la bande d'absorption liée à la liaison O-H à $2,9\mu\text{m}$ est plus intense pour la fibre microstructurée que pour la fibre monoinde As-Se. Cela peut être dû à la mise en forme notamment au moulage du verre en préforme. De plus, on observe que, comparé au verre de base As-Se, les pertes optiques augmentent de plus de 6-7dB/m dans la région 1 à $8\mu\text{m}$. L'observation au microscope optique de la fibre tout solide révèle la présence de bulles aux interfaces entre les deux verres (cf. Figure II. 16). Or, Brilland et al. [17] ont déjà montré que la présence de défauts aux interfaces verre-verre occasionne des pertes optiques excédentaires.

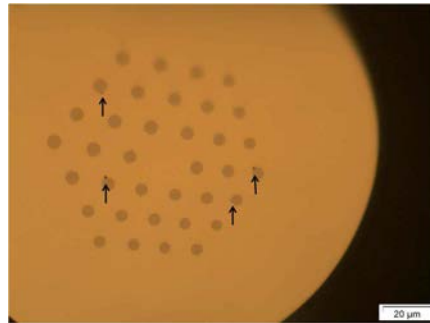


Figure II. 16 : Section de la fibre observée au microscope optique. Les flèches noires indiquent la présence d'une bulle.

Par ailleurs, les impuretés hydrogénées présentes dans le verre As-S n'ont pas d'impact sur les pertes de la fibre tout solide. En effet, aucune bande d'absorption liée à la liaison S-H n'est visible sur la courbe d'atténuation de la fibre tout solide. Cela traduit un bon confinement de la lumière dans le cœur de la fibre de composition As-Se.

II. 4.1.3 Pertes théoriques

Les pertes théoriques de la fibre tout solide ont été calculées par la méthode multipolaire à l'Institut Fresnel de Marseille. Cette méthode prend en compte les paramètres géométriques exacts de la fibre. Les calculs ont été réalisés pour le mode fondamental et le second mode, ils sont présentés dans la Figure II. 17.

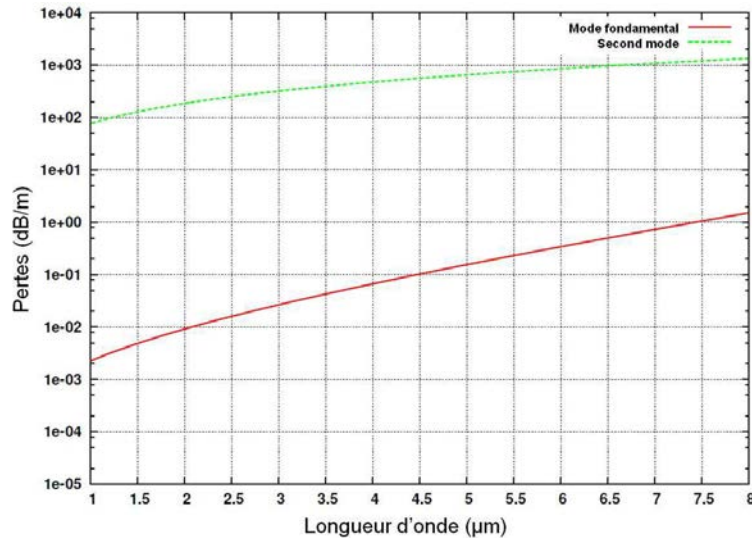


Figure II. 17 : Pertes théoriques du mode fondamental et du second mode de la fibre tout solide.

On constate que les pertes théoriques du mode fondamental sont très inférieures aux pertes mesurées expérimentalement. Par exemple, à $2\mu\text{m}$ les pertes théoriques sont égales à $0,01\text{dB/m}$ alors que les pertes de la fibre sont environ égales à 9dB/m . Les pertes optiques de la fibre sont beaucoup plus importantes que la somme des pertes matériaux et des pertes théoriques. On en conclut donc qu'elles sont dues à la mise en forme de la fibre qui a occasionné des défauts aux interfaces verre-verre.

Par ailleurs, on remarque que les pertes théoriques du second mode sont largement supérieures à celle du mode fondamental. Par exemple, à $1,55\mu\text{m}$ les pertes du mode fondamental sont égales à $0,005\text{dB/m}$ alors que les pertes du second mode s'élèvent à plus de 100dB/m . Ceci implique que, d'un point de vue pratique, la fibre est monomode. En effet, du fait des pertes optiques importantes du second mode, il n'est plus possible de le détecter après quelques centimètres (*cf. Figure II. 14*).

II. 4.2 Fibre monomode à petits diamètres de cœur

Comme nous l'avons vu précédemment, en une seule étape de fibrage on peut obtenir des fibres monomodes présentant des diamètres de cœur allant jusqu'à $12\mu\text{m}$ au minimum. Cependant un tel diamètre est trop important pour certaines applications et plus particulièrement pour les applications non-linéaires. Il faut donc réaliser des fibrages en deux étapes afin de réduire ce diamètre. Dans les travaux antérieurs à cette thèse des fibres As-Se monomodes à petits diamètres de cœur ont été obtenues par cette méthode mais les pertes à $1,55\mu\text{m}$ étaient supérieures à 15dB/m [18, 19]. Afin de comprendre l'origine de telles pertes, l'impact d'un échauffement au dessus de la T_g du verre constituant la fibre a été étudié.

II. 4.2.1 Etude préliminaire : impact de l'échauffement d'une fibre sur sa transmission

II. 4.2.1.1 Etude de la composition $As_{38}Se_{62}$

Afin d'évaluer l'impact de l'échauffement d'une fibre, l'évolution de la transmission d'une fibre de composition $As_{38}Se_{62}$ en fonction de la température a été suivie à l'aide du montage présenté dans la Figure II. 18.

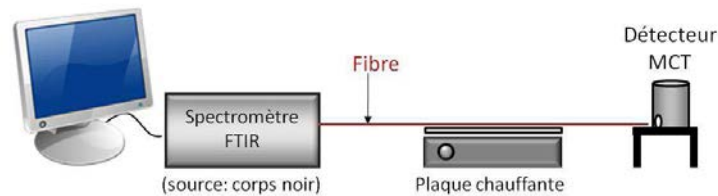


Figure II. 18 : Montage utilisé pour évaluer l'impact d'un échauffement d'une fibre.

Une fibre monoindice de longueur 1,20m est placée sur une plaque chauffante, la longueur de contact est de 20cm. Pour un meilleur contrôle de la température un thermocouple est placé au centre de la plaque chauffante et nous donne une estimation de la température de la fibre à $\pm 5^\circ\text{C}$. La transmission de la fibre en fonction de la température appliquée est alors mesurée à l'aide d'un Spectromètre infrarouge (Tensor 37, Bruker). Avant chaque enregistrement à une température donnée un délai de 15 minutes est appliqué afin d'atteindre l'équilibre. Le spectre référence correspond à celui enregistré à température ambiante (S_{ref}). Les transmissions reportées dans la Figure II. 19 correspondent au rapport ($S_{\text{mes}}/S_{\text{ref}}$).

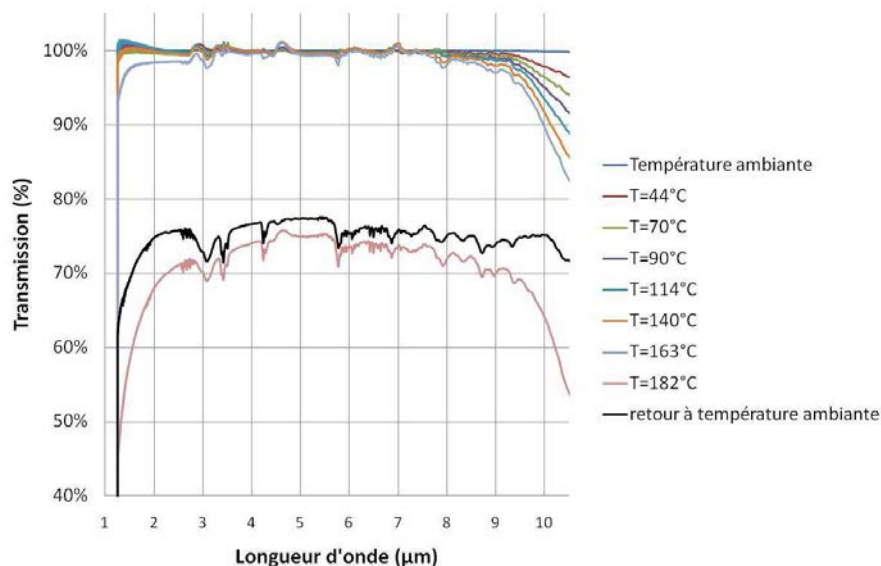


Figure II. 19 : Evolution de la transmission d'une fibre monoindice $As_{38}Se_{62}$ en fonction de la température.

La perte de transmission globale d'environ 20% observée à $T=182^\circ\text{C}$ et pour la mesure finale à température ambiante est attribuée à des micro-courbures formées lorsque la température de la fibre dépasse la T_g du verre. Elles sont conservées après le refroidissement.

Par ailleurs, on distingue trois zones spectrales présentant une évolution distincte de la transmission en fonction de la température: de 1 à $3\mu\text{m}$, de 3 à $8\mu\text{m}$ et au-delà de $8\mu\text{m}$.

Au-delà de $8\mu\text{m}$, on constate que la transmission décroît avec la température. Ce phénomène a déjà été observé sur des fibres en verre de chalcogénure par V. Q. Nguyen et al. [20-22]. Cette diminution de la transmission est due à la dépendance en température de l'absorption multiphonon.

Aux courtes longueurs d'onde ($\lambda < 3\mu\text{m}$) on constate l'apparition de pertes optiques uniquement lorsque la température de la plaque chauffante approche ou dépasse la température de transition vitreuse du verre ($T_g = 165^\circ\text{C}$). Contrairement à l'absorption multiphonon, ces pertes persistent après le traitement thermique. En effet, la mesure finale à température ambiante présente toujours des pertes aux longueurs d'onde inférieures à $3\mu\text{m}$. Elles sont attribuées à un phénomène de diffusion occasionné par la présence de cristaux dans le verre. Ces observations sont confirmées par des mesures DSC montrant la présence d'un pic de cristallisation vers 250°C sur un échantillon fibré.

On en conclut que les fibres de composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ ne sont pas suffisamment stables vis-à-vis de la cristallisation pour subir une seconde étape de fibrage. Ainsi cette composition n'est pas appropriée pour la réalisation de fibres monomodes à petits diamètres de cœur et à faibles pertes. Par conséquent le choix d'une nouvelle composition, plus stable vis-à-vis de la cristallisation de façon à pouvoir endurer plusieurs opérations de fibrage, s'avère nécessaire. Le choix s'est porté sur le système Ge-As-Se dont les compositions restent adaptées aux applications visées dans cette thèse [23]. En effet, A. Prasad et al. [14] ont montré que ce système présente des compositions avec un fort indice de réfraction non-linéaire tout en conservant des propriétés de transparence dans l'infrarouge, ce qui est intéressant pour les applications envisagées. Dans un premier temps, c'est la composition $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64,5}$ qui a été sélectionnée mais comme nous l'avons expliqué dans le *paragraphe II. 2. 2. 6* des problèmes de fractures lors de la mise en forme nous ont conduit à la modifier au profit de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$.

II. 4.2.1.2 Etude de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$

Les analyses DSC réalisées montrent que ce verre présente pas de pic de cristallisation pour des températures jusqu'à 290°C au dessus de la T_g . Cela nous conforte donc dans le choix de la composition que l'on souhaite très stable vis-à-vis de la cristallisation pendant l'étape du fibrage. Afin de vérifier cette stabilité l'expérience de l'échauffement de fibre a été réitérée, cette fois, avec une fibre monoindice de composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Le résultat est présenté dans la *Figure II. 20*.

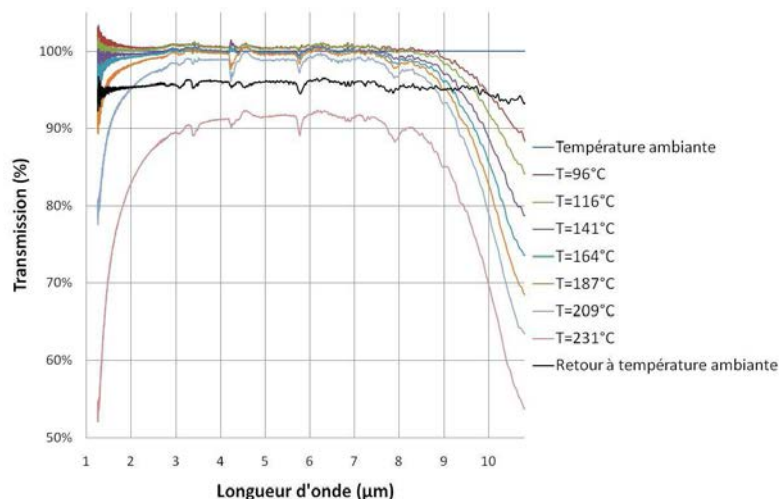


Figure II. 20 : Evolution de la transmission d'une fibre monoindice $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ en fonction de la température.

Dans la région de la longueur d'onde de coupure, aux courtes longueurs d'onde, la perte de transmission va de pair avec l'augmentation de la température. En effet, l'élévation de la température engendre la création de nouveaux niveaux d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Ainsi, l'énergie de phonon absorbée par les électrons devient alors suffisante pour permettre aux électrons de franchir la bande interdite et d'atteindre ainsi la bande de conduction. Au delà de $8\mu\text{m}$, comme dans le cas de la composition As-Se, les pertes de transmission sont dues à l'absorption multiphonon qui dépend de la température. Ces pertes, en deçà de $3\mu\text{m}$ et au-delà de $8\mu\text{m}$, ne sont pas permanentes. La courbe noire qui correspond à la transmission à température ambiante après le traitement thermique prouve cette réversibilité.

Cependant, une perte globale de la transmission de 100 à 95% persiste après l'échauffement. Cette baisse est attribuée à des micro-courbures formées lors de l'élévation de la température au dessus de la T_g du verre constituant la fibre.

Cette expérience montre que contrairement à la composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ les pertes observées ne sont pas permanentes et par conséquent le verre tolère mieux les traitements thermiques lorsqu'il est chauffé au-delà de sa température de transition vitreuse. La composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ a donc été sélectionnée pour la conception de fibre monomode présentant un petit diamètre de cœur.

II. 4.2.2 Réalisation et caractérisations d'une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentant un petit diamètre de cœur

II. 4.2.2.1 Réalisation

La réalisation d'une fibre monomode avec un diamètre de cœur inférieur à $5\mu\text{m}$ nécessite dans un premier temps la conception d'une préforme $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentant 3 couronnes de trous. Cette préforme subit ensuite deux étirages sur la tour de fibrage, tel que décrit dans le *paragraphe II. 3.2.4.2 « Fibrage en deux étapes »*.

Par un contrôle précis de la vitesse de fibrage et de la pression appliquée dans les trous de la microstructure il est possible d'obtenir plusieurs diamètres de fibre et différentes géométries. Le *Tableau II. 2* répertorie les caractéristiques géométriques de quelques fibres obtenues ($\varnothing_{\text{ext}}$: diamètre extérieur de la fibre, $\varnothing_c$: diamètre du cœur de la fibre, d : diamètre des trous de la microstructure, Λ : espacement entre deux trous voisins). Une vue en coupe d'une fibre de diamètre extérieur $125\mu\text{m}$ est présentée dans la *Figure II. 21*.

Tableau II. 2 : Caractéristiques géométriques de fibres Ge-As-Se à petits diamètres de cœur

$\varnothing_{\text{ext}} (\mu\text{m})$	$\varnothing_c (\mu\text{m})$	$d (\mu\text{m})$	$\Lambda (\mu\text{m})$	Rapport d/Λ	α (dB/m) à $1.55 \mu\text{m}$
125	4	0.86	2.14	0.4	1.0
200	6.5	1.56	4.05	0.4	1.0
125	3.8	1.2	2.45	0.5	0.7

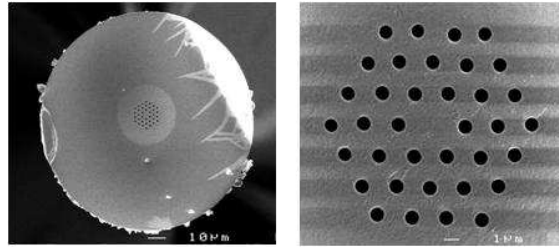


Figure II. 21 : Images MEB à différentes échelles d'une fibre Ge-As-Se à petit diamètre cœur ($\phi_{\text{ext}}=125\mu\text{m}$, $\phi_{\text{c}}=4\mu\text{m}$, $d/\Lambda=0,4$).

II. 4.2.2.2 Caractéristiques optiques

Les caractérisations optiques ont été réalisées sur la fibre présentant un diamètre de cœur de $6,5\mu\text{m}$ afin d'avoir une injection du faisceau infrarouge plus aisée dans la fibre.

L'image en champ proche d'un faisceau monochromatique ($\lambda=1,55\mu\text{m}$) parcourant la fibre a été visualisée en sortie de fibre à l'aide d'une caméra infrarouge. L'image est présentée dans la Figure II. 22. Un alliage gallium-étain a été appliqué sur la surface de la fibre de manière à éliminer les modes de gaine. Le faisceau observé en sortie de fibre montre un profil gaussien indiquant un comportement monomode.

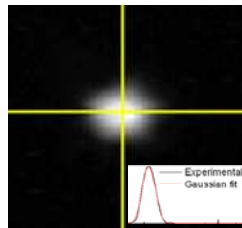


Figure II. 22 : Observation en champ proche d'un faisceau à $1,55\mu\text{m}$ en sortie de fibre Ge-As-Se à petit diamètre de cœur. En insert, le profil expérimental comparé avec une fonction gaussienne.

Les pertes optiques de la fibre ont ensuite été mesurées pour des longueurs d'onde comprises entre 1 et $4,5\mu\text{m}$. Le signal est collecté en sortie grâce à un détecteur In-Sb refroidi. Le résultat est présenté dans la Figure II. 23 parallèlement aux pertes du verre utilisé pour concevoir la fibre. La comparaison entre les pertes matériau et les pertes de la fibre montre une augmentation inférieure à 1dB/m dans la fenêtre $1-4\mu\text{m}$ malgré l'ensemble des étapes de mise en forme. Au-delà de $3\mu\text{m}$ une partie des pertes optiques de la MOF sont attribuées à des pertes de guidage. Elles ont été calculées à différentes longueurs d'onde par la méthode dite « multipolaire » [24, 25]. Par exemple à $1,55\mu\text{m}$ ces pertes de guidage s'élèvent seulement à $0,03\text{dB/m}$, elles augmentent jusqu'à $2,2\text{dB/m}$ à $4,5\mu\text{m}$.

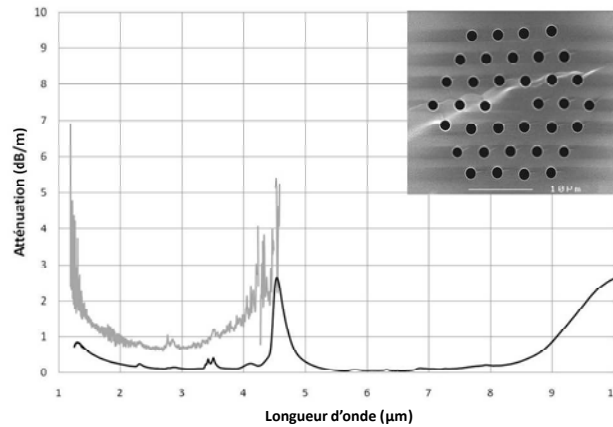


Figure II. 23 : Atténuation de la fibre Ge-As-Se à petit diamètre de cœur (courbe grise) et pertes matériau du verre Ge-As-Se correspondant (courbe noire). En insert la vue en coupe de la fibre utilisée pour la mesure.

Par conséquent, les pertes globales de la fibre sont proches des pertes matériau (différence inférieure à 1dB/m aux courtes longueurs d'onde). Ceci démontre que les diverses étapes de mise en forme appliquées pour la fabrication de la fibre ont un faible impact sur les pertes finales de la fibre. On doit un tel résultat à la forte stabilité de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ vis-à-vis de la cristallisation. En effet ce verre ne cristallise pas lors des différentes étapes de chauffage nécessaires pour obtenir des fibres à petits diamètres de cœur. Cette composition permet ainsi de réaliser des MOFs à petits diamètres de cœur présentant un comportement monomode et de faibles pertes optiques [26]. La réalisation de telles fibres se révélera essentielle dans le cadre des conversions de fréquences à la longueur d'onde des télécommunications ainsi que pour la réalisation d'un laser à fibre Brillouin (se référer au Chapitre V).

II. 5 Conclusion

Dans ces travaux 4 compositions de verres ont été étudiées : As_2S_3 , $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$, $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Elles diffèrent par leur fenêtre de transparence et trouvent ainsi des applications à des longueurs d'onde différentes. Elles présentent des températures de transition vitreuse comprises entre 130 et 200°C et des indices de réfraction compris entre 2,44 et 2,96.

La méthode de moulage, mise au point antérieurement à ces travaux avec la composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, permet d'obtenir des préformes à partir de barreaux de verre de ces différentes compositions. Le fibrage de ces préformes permet d'obtenir des fibres microstructurées à cœur suspendu ($\varnothing_c = 3\text{-}4\mu\text{m}$), des fibres multimodes ($20\mu\text{m} < \varnothing_c < 30\mu\text{m}$) ainsi que des fibres monomodes ($12\mu\text{m} < \varnothing_c < 30\mu\text{m}$). Certaines applications nécessitant des tailles de cœur inférieures à celle mentionnées, l'effilement de MOFs et le fibrage en deux étapes constituent alors deux alternatives possibles.

Des nouvelles géométries de fibre ont ainsi été élaborées. La première fibre tout solide entièrement à base de verres de chalcogénure a été fabriquée. Cette fibre de composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ présente 3 couronnes d'inclusions de bas indice, constituées par le verre As_2S_3 . La démonstration du guidage de la lumière dans une telle géométrie a été établie. Les pertes mesurées sont plus élevées de 6dB/m par rapport aux pertes matériau. Des calculs réalisés par l'Institut Fresnel de Marseille montrent que ces pertes ne sont pas dues à des pertes de guidage. Elles sont attribuées à des défauts au niveau des interfaces entre les deux verres. La présence de bulles à ces interfaces a d'ailleurs été constatée.

Par ailleurs, ces travaux démontrent la possibilité de réaliser des MOFs monomodes en verre de chalcogénure présentant de petits diamètres de cœur ($< 10\mu\text{m}$) et de faibles pertes optiques. Ceci constitue une avancée dans l'élaboration des fibres microstructurées en verre de chalcogénure. En effet, avant ces travaux il était possible d'obtenir des fibres à petits diamètres de cœur et à faibles pertes mais ces dernières présentaient une propagation multimode. Il était toutefois possible d'obtenir des fibres à petits diamètres cœur monomode cependant celles-ci présentaient alors des pertes optiques élevées. Ce progrès a été possible grâce au développement d'une nouvelle composition : $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Cette composition a en effet montré une forte résistance à la cristallisation. Or, l'obtention de fibres à petits diamètres de cœur nécessite plusieurs étapes de fibrage et ces multiples échauffements peuvent être à l'origine d'une cristallisation lorsque les compositions ne sont pas suffisamment stables (cas du verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$). Nous avons ainsi obtenu des fibres de diamètres de cœur de l'ordre de 4 à 7 μm présentant un comportement monomode et des pertes égales à 1dB/m à 1,55 μm .

II. 6 Références

- [1] J. Zarzycki, "Le verre et l'état vitreux", (1982).
- [2] A. Hruby, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA", *Czechoslovak Journal of Physics Section B*, B 22(11), p.1187-&, (1972).
- [3] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak and T. M. Monro, "Nonsilica Glasses for Holey Fibers", *J. Lightwave Technol.*, 23(6), p.2046, (2005).
- [4] A. Boskovic, S. V. Chernikov, J. R. Taylor, L. GrunerNielsen and O. A. Levring, "Direct continuous-wave measurement of $n(2)$ in various types of telecommunication fiber at 1.55 μm ", *Optics Letters*, 21(24), p.1966-1968, (1996).
- [5] Y.-F. Niu, J.-P. Guin, A. Abdelouas, T. Rouxel and J. Troles, "Durability of an As₂S₃ chalcogenide glass: Optical properties and dissolution kinetics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3), p.932-938, (2011).
- [6] S. Hocde, "Fibres optiques en verre infrarouge applications en chimie et biologie", *Université de Rennes1*, (2000).
- [7] J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, L. B. Shaw and I. D. Aggarwal, "Highly nonlinear As-S-Se glasses for all-optical switching", *Optics Letters*, 27(2), p.119-121, (2002).
- [8] J. Requejo-Isidro, A. K. Mairaj, V. Pruneri, D. W. Hewak, M. C. Netti and J. J. Baumberg, "Self refractive non-linearities in chalcogenide based glasses", *Journal of non-crystalline solids*, 317(3), p.241-246, (2003).
- [9] F. Smektala, C. Quemard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthelemy and C. De Angelis, "Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices", *Journal of non-crystalline solids.*, 239(1-3), p.139, (1998).
- [10] A. Zakery and S. R. Elliott, "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1-3), p.1-12, (2003).
- [11] R. E. Slusher, G. Lenz, J. Hodelin, J. Sanghera, L. B. Shaw and I. D. Aggarwal, "Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers", *J. Opt. Soc. Am. B*, 21(6), p.1146-1155, (2004).
- [12] J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise and B. G. Aitken, "Highly nonlinear Ge-As-Se and Ge-As-S-Se glasses for all-optical switching", *Ieee Photonics Technology Letters*, 14(6), p.822-824, (2002).
- [13] J. H. V. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan and G. Brambilla, "Mid-IR Supercontinuum Generation From Nonsilica Microstructured Optical Fibers", *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 13(3), p.738-749, (2007).
- [14] A. Prasad, C.-J. Zha, R.-P. Wang, A. Smith, S. Madden and B. Luther-Davies, "Properties of GexAsySe1-x-y glasses for all-optical signal processing", *Opt. Express*, 16(4), p.2804-2815, (2008).
- [15] L. Calvez, X. H. Zhang, M. Hubert and G. Delazir, "Process for obtaining a glass-ceramic material that is optically transparent in the infrared", WO/2012/076527, (2012).
- [16] D. C. Tran, C. F. Fisher and G. H. Sigel, "Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process", *Electronics Letters*, 18(15), p.657-658, (1982).
- [17] L. Brilland, J. Troles, P. Houizot, F. Desevedavy, Q. Coulombier, G. Renversez, T. Chartier, T. N. Nguyen, J.-L. Adam and N. Traynor, "Interfaces impact on the transmission of chalcogenides

- photonic crystal fibres", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1358), p.1024-1027, (2008).
- [18] F. Désévéday, G. Renversez, L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor and J.-L. Adam, "Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared", *Appl. Opt.*, 47(32), p.6014-6021, (2008).
 - [19] M. D. Nguyen, S. D. Le, L. Brilland, Q. Coulombier, J. Troles, D. Méchin, T. Chartier and M. Thual, "Demonstration of a low loss and ultra highly nonlinear AsSe suspended core chalcogenide fiber", ECOC (Torino, 2010).
 - [20] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, F. H. Kung, I. D. Aggarwal and I. K. Lloyd, "Effect of Temperature on the Absorption Loss of Chalcogenide Glass Fibers", *Appl. Opt.*, 38(15), p.3206-3213, (1999).
 - [21] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, F. H. Kung, P. C. Pureza and I. D. Aggarwal, "Very large temperature-induced absorptive loss in high Te-containing chalcogenide fibers", *Lightwave Technology, Journal of*, 18(10), p.1395-1401, (2000).
 - [22] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, P. C. Pureza and I. D. Aggarwal, "Effect of heating on the optical loss in the As-Se glass fiber", *Lightwave Technology, Journal of*, 21(1), p.122-126, (2003).
 - [23] G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov and M. F. Churbanov, "High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics", *Inorganic Materials*, 45(13), p.1439-1460, (2009).
 - [24] B. T. Kuhlmei, T. P. White, G. Renversez, D. Maystre, L. C. Botten, C. M. de Sterke and R. C. McPhedran, "Multipole method for microstructured optical fibers. II. Implementation and results", *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(10), p.2331-2340, (2002).
 - [25] T. P. White, B. T. Kuhlmei, R. C. McPhedran, D. Maystre, G. Renversez, C. M. de Sterke and L. C. Botten, "Multipole method for microstructured optical fibers. I. Formulation", *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(10), p.2322-2330, (2002).
 - [26] P. Toupin, L. Brilland, J. Trolès and J.-L. Adam, "Small core Ge-As-Se microstructured optical fiber with single-mode propagation and low optical losses", *Opt. Mater. Express*, 2(10), p.1359-1366, (2012).

Chapitre III :

Obtention de fibres à faibles pertes optiques
et évolution de ces pertes dans le temps

SOMMAIRE

III. 1	INTRODUCTION	74
III. 2	ORIGINE DES PERTES OPTIQUES DANS LES FIBRES	75
III. 2.1	LES PERTES INTRINSEQUES AU MATERIAU.....	75
III. 2.1.1	<i>Pertes par absorption.....</i>	75
III. 2.1.2	<i>Diffusion Rayleigh</i>	77
III. 2.2	LES PERTES EXTRINSEQUES AU MATERIAU	78
III. 2.2.1	<i>Les pertes par diffusion</i>	78
III. 2.2.2	<i>Les pertes par absorption dues aux impuretés</i>	78
III. 2.2.3	<i>Pertes par courbures</i>	79
III. 2.2.4	<i>Pertes de guidage</i>	79
III. 2.3	PERTES DE COUPLAGE.....	80
III. 3	MESURE D'ATTENUATION	81
III. 4	OBTENTION DE FIBRES A TRES FAIBLES PERTES OPTIQUES	81
III. 4.1	ORIGINE DES IMPURETES.....	81
III. 4.2	METHODES DE PURIFICATION DES VERRES DE CHALCOGENURE	82
III. 4.2.1	<i>Emploi d'espèces réactives.....</i>	82
III. 4.2.2	<i>Distillation sous vide dynamique.....</i>	82
III. 4.2.3	<i>Distillation sous vide statique</i>	83
III. 4.3	PERTES OPTIQUES ATTEINTES POUR LES DIFFERENTES COMPOSITIONS DE VERRES	84
III. 4.3.1	<i>Résultats obtenus avec la composition $As_{38}Se_{62}$</i>	84
III. 4.3.2	<i>Résultats obtenus avec la composition $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS).....</i>	90
III. 4.3.3	<i>Résultats obtenus avec la composition $As_{40}S_{60}$</i>	91
III. 4.3.4	<i>Résultats obtenus avec la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$</i>	95
III. 5	ETUDES DE L'EVOLUTION DANS LE TEMPS DE LA TRANSMISSION DES FIBRES MICROSTRUCTUREES DE DIFFERENTES COMPOSITIONS.....	96
III. 5.1	PROCEDURE EXPERIMENTALE	96
III. 5.2	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION D'UNE FIBRE DE COMPOSITION $Te_{20}As_{30}Se_{50}$	97
III. 5.3	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION DE FIBRES DE COMPOSITION $As_{38}Se_{62}$	98
III. 5.4	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION DE FIBRES DE COMPOSITION $As_{40}S_{60}$	100
III. 5.4.1	<i>Evolution des bandes d'absorption dans le temps.....</i>	100
III. 5.4.2	<i>Comparaison du vieillissement à la lumière du jour et dans le noir.....</i>	102
III. 5.5	EVOLUTION DE LA TRANSMISSION D'UNE FIBRE DE COMPOSITION $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$	104
III. 6	CONCLUSION	107
III. 7	REFERENCES.....	109

III. 1 Introduction

Les pertes optiques correspondent à l'affaiblissement du signal lors de la propagation de celui-ci au sein de la fibre. Elles constituent l'une des caractéristiques principales des fibres optiques. L'amélioration des pertes optiques lors d'un processus de recherche et de développement représente une étape clé. En effet, une fibre présentant de fortes pertes optiques ne pourra pas être utilisable sur de grandes distances. Les performances de la fibre (effets non linéaires, sensibilité de détection chimique, ...) ne peuvent être exploitées que si un travail préliminaire d'amélioration des pertes a été effectué. Il convient donc, quelle que soit l'application visée, de réaliser un travail de purification du matériau et d'optimisation des paramètres pour la mise en forme de celui-ci afin d'aboutir à des pertes les plus faibles possible.

Ce chapitre comporte dans un premier temps l'inventaire des différents types de pertes rencontrées dans les fibres en verres de chalcogénure. On distinguera ainsi les pertes intrinsèques et extrinsèques au matériau. Les différentes causes à l'origine de ces pertes, dont les phénomènes occasionnant de l'absorption ou de la diffusion, y sont décrites.

Ce chapitre présente ensuite les moyens mis en œuvre aux cours de ces travaux de thèse afin de concevoir des fibres optiques présentant des pertes optiques les plus faibles possible. On s'attardera principalement sur la diminution des pertes matériau par le biais de distillations et d'emploi d'espèces réactives. L'optimisation de ces méthodes de purification du verre sera détaillée pour les compositions de verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$.

L'étude de l'évolution dans le temps de la transmission de fibres optiques microstructurées sera par la suite discutée. Ces travaux ont été effectués pour des fibres optiques microstructurées de compositions $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$, $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentant toutes la même géométrie afin de pouvoir comparer les compositions les unes par rapport aux autres. Cette étude a été menée dans le but d'évaluer si les fibres sont utilisables en l'état, de manière pérenne ou non. En effet, une fibre sensible à l'environnement extérieur (air, humidité, exposition à la lumière, ...) verra ses propriétés se détériorer dans le temps. La connaissance et l'identification des problèmes de vieillissement optique permettront de mieux lutter contre ces effets. De cette façon des parades pourront être envisagées (revêtement, utilisation de gaz neutre...).

III. 2 Origine des pertes optiques dans les fibres

Plusieurs paramètres contribuent à la diminution de la transmission d'une fibre optique. Les principaux phénomènes à l'origine de ces pertes optiques sont la diffusion et l'absorption. Les pertes optiques dans les fibres en verre de chalcogénure peuvent être dissociées en deux catégories :

- Les pertes intrinsèques qui sont inhérentes au matériau constituant la matrice de la fibre. Elles comportent des pertes par absorption et par diffusion.
- Parmi les pertes extrinsèques on retrouve les pertes dues à la présence de défauts. Elles comprennent les pertes par absorption causées par les impuretés et les pertes par diffusion dues à des imperfections structurales. Les pertes extrinsèques incluent les pertes par courbure qui dépendent des conditions d'utilisation ainsi que les pertes du guide, spécifiques aux fibres microstructurées, qui dépendent de la géométrie de la fibre.

L'ensemble de ces pertes est résumé dans la *Figure III. 1*. Les pertes optiques d'une fibre correspondent à la somme des pertes de différentes origines.

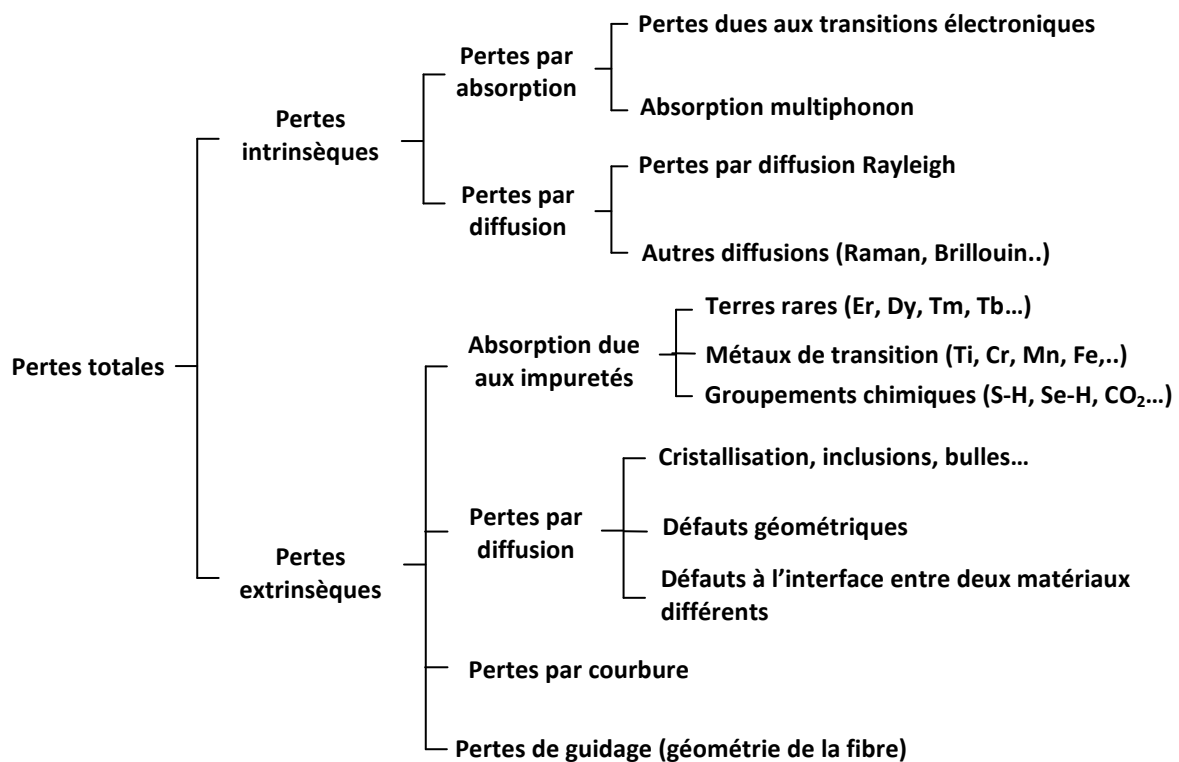


Figure III. 1 : Différents types de pertes optiques dans les fibres en verre de chalcogénure.

III. 2.1 Les pertes intrinsèques au matériau

III. 2.1.1 Pertes par absorption

Il existe deux mécanismes d'absorption intrinsèque : l'absorption due aux transitions électroniques (appelée aussi band-gap) et l'absorption multiphonon. Ces deux mécanismes définissent les limites de la fenêtre de transparence du verre respectivement aux courtes et grandes longueurs d'onde.

III. 2.1.1.1 Gap électronique

La différence d'énergie entre la bande de valence (dernière bande d'énergie complètement remplie) et la bande de conduction (première bande d'énergie vide) correspond à la bande interdite (band-gap). Les photons sont absorbés lorsqu'ils ont une énergie suffisante pour franchir cette bande interdite. Cette absorption électronique définit la limite de transmission vers les courtes longueurs d'onde. La conversion entre la longueur d'onde de band-gap et son énergie est définie par la relation :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1,24}{\lambda_g} \quad \text{Equation III. 1}$$

Avec E_g : énergie du gap en eV
 h : constante de Planck en eV.s
 c : vitesse de la lumière en $\mu\text{m.s}^{-1}$
 λ_g : longueur d'onde en μm

λ_g représente ainsi la limite inférieure de transmission du verre. Dans le cas de la silice l'énergie maximale de la bande de valence correspond aux électrons non-liants de l'atome d'oxygène. Si on remplace l'oxygène par le soufre puis par le sélénium, l'énergie des électrons non liants diminue. Des photons de moins en moins énergétiques peuvent donc exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. Par conséquent, le band gap se déplace de l'UV (pour la silice) vers le visible (pour les verres de sulfure) puis vers l'infrarouge (pour les verres de séléniure). On peut déterminer la valeur de cette longueur d'onde λ_g par spectroscopie en se basant sur la loi de Beer-Lamber (Equation III.2) qui permet de définir la notion d'absorption de la lumière dans un échantillon d'une épaisseur donnée :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{Equation III. 2}$$

On en déduit:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{T}{T_{\max}} \right) \quad \text{Equation III. 3}$$

Avec I : intensité transmise par le verre à une longueur d'onde donnée
 I_0 : intensité incidente
 α : coefficient linéaire d'absorption (cm^{-1})
 x : épaisseur de l'échantillon
 T : la valeur de la transmission à une longueur d'onde donnée
 $T_{\max}$: La valeur maximale de la transmission de l'échantillon

On détermine alors λ_g à partir de la courbe $\alpha=f(\lambda)$. La longueur d'onde de band-gap peut être estimée pour une valeur de $\alpha=10\text{cm}^{-1}$.

III. 2.1.1.2 Absorption multiphonon

L'absorption multiphonon constitue la limite de la fenêtre de transparence du verre aux grandes longueurs d'onde. Elle a pour origine l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques formant le réseau vitreux. L'énergie de phonon E dépend de la constante de force k de ces liaisons ainsi que de la masse réduite des atomes constituant de masse m_1 , m_2 et selon [1]:

$$E = h\nu \quad \text{et} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{Equation III. 4}$$

Cette absorption multiphonon est donc d'autant plus décalée vers les grandes longueurs d'onde que le verre est constitué d'atomes lourds.

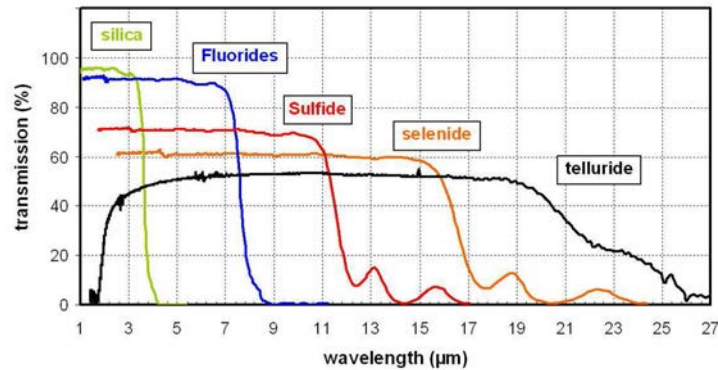


Figure III. 2 : Domaine de transmission de différentes familles de verre.

La Figure III. 2 présente le domaine de transparence de différentes familles de verre. On constate que le décalage progressif de la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'onde coïncide avec l'augmentation de la valeur des masses molaires M des éléments constituant ces verres : $M(\text{Oxygène}) < M(\text{Fluor}) < M(\text{Soufre}) < M(\text{Sélénium}) < M(\text{Tellure})$.

Par ailleurs on remarque que le maximum de transmission varie en fonction des familles de verre. Cela est dû aux pertes par réflexion (ou pertes de Fresnel) qui limitent le maximum de transmission optique des verres. Comme l'indique la relation III.5, ces pertes caractérisées par la réflectivité R à l'interface matériau-air, sont liées aux indices de réfraction linéaires des verres :

$$R = \frac{1-T_0}{1+T_0} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad \text{Equation III.5}$$

T_0 étant la transmission maximale et n l'indice de réfraction du verre à une longueur d'onde considérée. Les forts indices de réfraction linéaires des verres de chalcogénure sont à l'origine de pertes de Fresnel importantes. Par exemple, les verres à base de soufre transmettent au maximum 70% d'un faisceau en incidence normale. Les verres à base de sélénium présentent une polarisabilité plus importante, ils ont donc un indice de réfraction plus grand et par conséquent les pertes par réflexion sont plus grandes et le maximum de transmission atteint seulement 60%-65%.

III. 2.1.2 Diffusion Rayleigh

La matière, malgré son homogénéité à l'échelle macroscopique, présente à très petite échelle des fluctuations de densité. Ces fluctuations de densité à l'échelle atomique sont à l'origine d'une diffusion de la lumière appelée diffusion Rayleigh. Dans les fibres optiques ce sont les fluctuations locales d'indice de réfraction du matériau qui sont à l'origine de ces pertes par diffusion. Ces variations d'indice diffusent la lumière dans toutes les directions. Les pertes engendrées sont proportionnelles à $1/\lambda^4$ et sont donc d'autant plus importantes que la longueur d'onde λ est courte. Les variations de composition peuvent être réduites en améliorant le procédé de fabrication cependant les variations d'indice de réfraction causées par les inhomogénéités de densité sont de nature intrinsèque et ne peuvent être éliminées. La diffusion Rayleigh détermine ainsi la limite minimum théorique des pertes atteignables dans une fibre.

III. 2.2 Les pertes extrinsèques au matériau

III. 2.2.1 Les pertes par diffusion

Plusieurs types de défauts peuvent être à l'origine de pertes par diffusion. En effet, les défauts d'interfaces, les particules, les cristallites, les bulles et autres imperfections géométriques sont autant de centres diffusants potentiels. Ces imperfections occasionnent des changements ponctuels de l'indice de réfraction et créent donc de la diffusion. L'intensité des pertes par diffusion dépend de la longueur d'onde du faisceau diffusé et de la taille des centres diffusants. Lorsque les centres diffusants sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente c'est la diffusion Mie qui intervient [2]. Elle varie en $1/\lambda^2$. En revanche lorsque les particules sont plus grosses que la longueur d'onde du faisceau lumineux alors la diffusion engendrée est indépendante de la longueur d'onde.

III. 2.2.2 Les pertes par absorption dues aux impuretés

Les verres de chalcogénure sont sensibles à l'oxygène et à l'humidité de l'air. Ainsi lors de la synthèse du verre, l'apport (involontaire et quasi inévitable) d'eau moléculaire et d'oxydes de surface conduit à des impuretés hydrogénées et à la présence d'oxydes. La présence d'impuretés au sein d'une matrice vitreuse conduit à l'apparition de nouvelles liaisons chimiques telles que les liaisons O-H, S-H, Se-H, H₂O, As-O, Ge-O etc. en fonction des éléments qui constituent le verre. Les principales bandes d'absorption rencontrées au cours de cette thèse sont reportées en gras dans le *Tableau III.1* ci-dessous :

Tableau III. 1 : Positions des principales bandes d'absorption parasites dans les verres étudiés

Impureté	O-H	S-H	Se-H	CO ₂	C-S	H ₂ O	As-O	Se-O	Ge-O
	1,44	2,5	2,30	4,26	4,94	2,29	7,50	10,4	7,49
Position(s)	1,92	3,1	3,45			2,32	7,90	13,9	7,90-
λ (μm)	2,92	3,7	3,55			2,83	8,60-8,90		8,10
		4,0	4,30-4,90			6,32			
						7,50			

En vibrant, ces liaisons absorbent les photons d'énergie correspondante et ainsi les pertes par absorption peuvent être importantes à certaines longueurs d'onde. L'intensité de ces bandes dépend de la quantité d'impuretés présente au sein de la matrice vitreuse. Dans les fibres optiques des quantités très faibles (de l'ordre du ppm) suffisent à occasionner des pertes importantes d'où l'importance primordiale de concevoir des verres de très haute pureté.

Par ailleurs, ce phénomène de pertes par absorption est exploité pour élaborer des capteurs chimiques. En effet, la signature d'un liquide ou d'un gaz placé au contact de la fibre peut être détecté et identifié grâce aux bandes d'absorption qui apparaissent. Cette application est détaillée dans le chapitre IV.

III. 2.2.3 Pertes par courbures

Dans une application courante, la fibre ne peut pas être exempte de courbures (déformation globale de l'axe). L'effet d'une courbure est de modifier les angles d'incidences des rayons lumineux dans la fibre, cela compromet les conditions de réflexion totale interne. Une partie de l'énergie lumineuse peut alors échapper au guidage et se perdre par réfraction dans la gaine. L'atténuation provoquée par ces courbures dépend du rayon de courbure et du diamètre du cœur de la fibre.

Les fibres optiques peuvent également présenter des micro-courbures (déformations locales de l'axe). Celles-ci sont causées par des contraintes mécaniques locales dues par exemple au bobinage ou au câblage.

Dans le cas des fibres microstructurées les pertes par courbure dépendent de la géométrie de la fibre. La courbure modifie localement le profil d'indice vu par le mode guidé. La périodicité de la structure est donc localement modifiée. Par exemple dans le cas de fibres à bandes interdites photoniques (fibres à cœur creux) le guidage nécessite le respect de la périodicité de la structure. De ce fait les courbures peuvent engendrer des pertes massives pour des rayons de courbure relativement grands.

III. 2.2.4 Pertes de guidage

Dans le cas des fibres microstructurées à cœur plein (cas des fibres étudiées au cours de cette thèse) la géométrie de la microstructure est également à l'origine de pertes optiques appelées pertes de guidage. Ces pertes varient en fonction des paramètres géométriques définissant la structure et également en fonction de la longueur d'onde. On considère des fibres constituées de trous d'air circulaires de diamètre d régulièrement espacés d'un pas Λ . Les paramètres géométriques sont définis par le nombre de couronnes de trous N_r entourant le cœur de la fibre et par le rapport d/Λ .

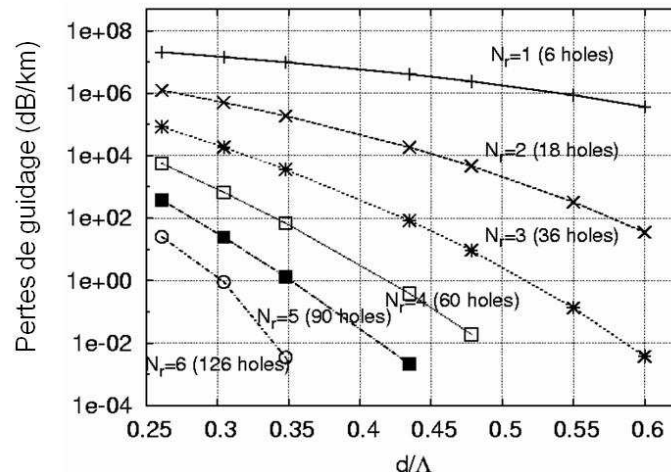


Figure III. 3 : Pertes du mode fondamental guidé en fonction du nombre N_r de couronnes de trous et du ratio d/Λ à $\lambda=1,55 \mu\text{m}$ dans une fibre en verre de chalcogénure [3].

Lorsque que le mode fondamental est confiné dans le cœur de la fibre, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde n'est pas trop grande par rapport à la valeur du pas Λ , les pertes de guidage de la fibre diminuent exponentiellement avec le nombre de couronnes de trous [4, 5]. La Figure III. 3 présente les pertes du mode fondamental dans le cœur des fibres optiques microstructurées à $\lambda=1,55 \mu\text{m}$ en fonction du rapport d/Λ et pour différentes valeurs de N_r pour une fibre en verre de

chalcogénure. Cette analyse démontre que plus le nombre de couronnes N_r est élevé plus les pertes sont faibles. En effet, à partir de 3 couronnes on remarque que les pertes sont inférieures à 1dB/m (pour $d/\Lambda > 0,37$) ce qui est du même ordre de grandeur que les pertes minimales observables sur des fibres de chalcogénure (pertes intrinsèques au matériau).

Par ailleurs, il a été démontré que l'indice de réfraction élevé des verres de chalcogénure représente un avantage en ce qui concerne les pertes de guidage [6]. A titre d'exemple les auteurs comparent un verre d'indice $n=1,444024$ (ce qui correspond à un verre de silice) avec un verre d'indice $n=2,25$ (correspondant à la composition $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$) à $1,55\mu\text{m}$. Cette modélisation prouve que plus l'indice de réfraction est élevé, meilleur est le confinement du mode. Par conséquent, pour obtenir les mêmes pertes de guidage la fibre microstructurée en verre de silice devra comporter davantage de couronnes de trous que la fibre en verre de chalcogénure. Ainsi, dans le cas des verres de chalcogénure, pour obtenir des pertes de guidage inférieures à celles du matériau, seulement 3 à 4 couronnes de trous sont nécessaires, et ce, pour une grande majorité des ratios d/Λ . En revanche, pour les fibres à cristaux photoniques en silice, du fait de leurs pertes matériau extrêmement basses et de leur faible indice de réfraction, une importante valeur de N_r est nécessaire pour s'assurer que les pertes de guidage soient inférieures à celles du matériau.

On notera également que les pertes dépendent fortement du ratio d/Λ . En effet, on remarque sur la *Figure III. 3* que les pertes théoriques de guidage diminuent lorsque le rapport d/Λ augmente. Autrement dit, lorsque la taille des trous augmente par rapport à l'espacement entre les trous. Suivant les applications, des compromis entre le nombre de couronnes de trous et le rapport d/Λ doivent être envisagés.

III. 2.3 Pertes de couplage

Lorsqu'une fibre est intégrée dans un dispositif elle est associée à d'autres composants. Pour évoquer la jonction entre ces composants et la fibre on parle de couplage. Au niveau de ces jonctions, un mauvais alignement (cf. exemples de la *Figure III.4*), une différence de diamètre, une différence d'ouverture numérique ou encore un mauvais état de surface de la face d'entrée (ou de sortie) de la fibre, peuvent engendrer des pertes.

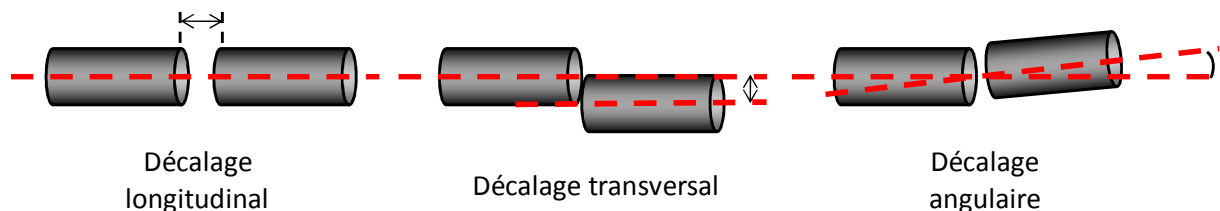


Figure III. 4 : Quelques exemples de mauvais alignements.

Le coefficient de couplage, rapport de la puissance passant dans la fibre sur la puissance totale apportée par le faisceau incident, rend compte de l'efficacité d'un couplage qui doit être maximale.

III. 3 Mesure d'atténuation

L'atténuation caractérise l'affaiblissement du signal au cours de la propagation. Elle constitue une caractéristique majeure des fibres optiques. L'atténuation totale du signal que l'on mesure est la somme des pertes décrites précédemment. Dans les fibres elle peut être évaluée par la méthode dite du « cut back ». Pour effectuer la mesure, la fibre est clivée à ces deux extrémités, c'est-à-dire que l'on réalise une coupure franche de manière à obtenir une cassure lisse et perpendiculaire à l'axe de la fibre. Un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre de longueur L_1 . Les paramètres d'injection sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale. Un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse en sortie de la fibre : le spectre $I_1(\lambda)$ est ainsi enregistré. Un morceau de fibre est ensuite coupé au niveau de la sortie du signal lumineux (afin de préserver les paramètres d'injection du signal en entrée). Un nouveau spectre $I_2(\lambda)$ correspondant à une longueur de fibre L_2 est alors obtenu.

A partir de ces enregistrements on en déduit l'atténuation de la fibre α (en dB/m) en fonction de la longueur d'onde λ à l'aide de l'équation ci dessous :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_1 - L_2} \log_{10} \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)} \quad \text{Equation III. 6}$$

Dans ces travaux les mesures d'atténuation ont été effectuées, en général, sur plusieurs mètres de fibre à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Tensor 37, Bruker. Pour chaque longueur de fibre considérée, plusieurs mesures sont effectuées et le calcul de l'atténuation résultante est obtenu à partir d'une moyenne des spectres obtenus.

III. 4 Obtention de fibres à très faibles pertes optiques

III. 4.1 Origine des impuretés

On dénombre trois sources principales d'impuretés.

- La première correspond à l'atmosphère sous laquelle ont lieu la synthèse du verre et les purifications de celui-ci. Dans les présents travaux ces étapes ont lieu sous vide secondaire (10^{-5} mbar) de manière à limiter la contamination due à l'atmosphère.
- La deuxième origine potentielle d'impuretés provient du creuset de synthèse, dans notre cas il est en silice. La silice peut contenir des atomes d'hydrogène sous forme de groupements O-H. Lors de la synthèse, l'ampoule en silice est chauffée à haute température (jusqu'à 850°C), des impuretés provenant du creuset peuvent alors, par un phénomène de migration, contaminer le bain fondu [7]. Afin d'éviter une telle contamination les montages en silice utilisés pour les synthèses et purifications des verres sont conçus à partir de silice dite « sans O-H ». Cette qualité de silice existe commercialement, la teneur en O-H est de 3 ppm au maximum. Ce faible taux est obtenu après un traitement thermique à 1000°C pendant 30h sous vide [8].
- La troisième source principale d'impuretés a pour origine les produits de départ utilisés. Le *Tableau III.2* répertorie leur provenance ainsi que les puretés annoncées. Malgré des puretés annoncés jusqu'à 7N pour certains éléments, ces derniers peuvent contenir des impuretés métalliques, mais surtout des impuretés telles que le carbone, l'oxygène, l'hydrogène.

Tableau III. 2 : Provenance et pureté des éléments de départ

Élément	Provenance	Pureté
Soufre	STREM CHEMICAL	99,999 %
Sélénium	UMICORE	99,999 %
Tellure	NINGBO UNIVERSITY	99,999 %
Arsenic	TORCH	99,99999 %
Germanium	UMICORE	99,99999 %

III. 4.2 Méthodes de purification des verres de chalcogénure

Les méthodes de purification des verres, utilisées dans cette thèse, combinent l'emploi d'espèces réactives, qui réagissent avec les impuretés hydrogénées ou les oxydes apportés par la présence d'eau, avec deux distillations successives. Ces méthodes sont apparues il y a une vingtaine d'années dans la littérature [9-12]. Il est nécessaire de les adapter et de les optimiser pour chaque composition de verre. En effet, les températures et les temps de distillation sont variables d'une composition à l'autre. De plus, les quantités d'espèces réactives à ajouter sont également à déterminer avec précision. Ces différents procédés sont détaillés ici.

III. 4.2.1 *Emploi d'espèces réactives*

La source principale d'impuretés est la présence d'eau. Ainsi, même à l'état de traces, l'eau constitue un apport d'hydrogène et d'oxygène qui peuvent mener à des pertes optiques importantes. Afin d'éliminer les impuretés hydrogénées et les oxydes générés des espèces réactives sont utilisées.

Le tétrachlorure de tellure (TeCl_4) réagit avec les impuretés hydrogénées pour former du chlorure d'hydrogène (HCl). Le TeCl_4 peut également réagir avec du carbone pour produire du tétrachlorure de carbone (CCl_4). Les températures d'ébullition de ces produits de réaction sont -85°C et 77°C pour respectivement HCl et CCl_4 . Ces espèces se retrouvent ainsi sous forme gazeuse lors de la première étape de distillation et peuvent être éliminées [9, 11, 13]. Le TeCl_4 utilisé dans ces travaux de thèse est commercialisé par Sigma-Aldrich et présente une pureté de 99%.

L'aluminium et le magnésium ont une forte affinité pour l'oxygène [12] et réagissent avec cet élément présent dans le verre pour former de l'alumine ou de l'oxyde de magnésium. Le point de fusion de l'alumine est de 2054°C et le point d'ébullition est égal à 2980°C . L'oxyde de magnésium quant à lui a une température de fusion de 2800°C et une température d'ébullition de 3600°C . Ces espèces restent donc à l'état solide lors des étapes de distillation. L'aluminium et le magnésium ont donc la même utilité, on emploie l'un ou l'autre en fonction des compositions de verres.

III. 4.2.2 *Distillation sous vide dynamique*

Cette première étape de purification consiste à placer le verre préalablement synthétisé dans un réservoir chauffé à la température T_1 . Cette température dépend de la composition du verre cependant dans tous les cas elle est progressivement augmentée lors de la distillation (typiquement de 20°C toutes les heures). Les vapeurs formées dans le premier réservoir se condensent dans le second chauffé à l'aide d'un fil chauffant à la température T_2 ($T_2 < T_1$). Cette zone est chauffée de manière à ce que les impuretés volatiles générées grâce à l'emploi de TeCl_4 , telles que le HCl ou le

CCl_4 , ne se condensent pas dans ce second réservoir et qu'elles se retrouvent capturées dans le piège. T2 est donc déterminée en fonction de la composition du verre et des espèces volatiles formées. Les espèces réfractaires formées en cas d'ajout d'aluminium ou de magnésium restent, elles, dans le premier réservoir. A la fin de la distillation le montage est scellé au niveau des deux doubles flèches (cf. *Figure III. 5*).

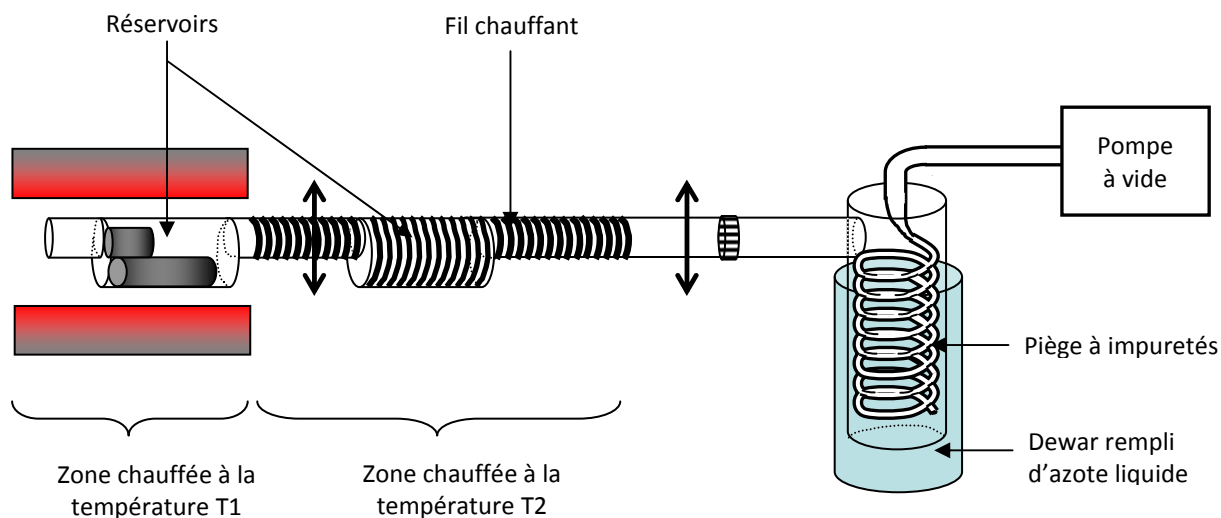


Figure III. 5 : Montage en silice utilisé pour la distillation sous vide dynamique.

III. 4.2.3 Distillation sous vide statique

La seconde distillation sous vide statique permet d'affiner la purification du verre en éliminant les éventuelles impuretés réfractaires restantes. On parle dans ce cas de distillation sous vide statique car le montage n'est pas connecté à une pompe à vide pendant la distillation comme c'était le cas pour la première distillation (dite sous vide dynamique). Le principe est décrit dans la *Figure III. 6*. Le réservoir dans lequel le verre s'est condensé après la première distillation est placé dans un four tubulaire préchauffé à une certaine température. Cette dernière est ensuite augmentée graduellement par paliers successifs de 50°C (typiquement de 500°C à 650°C). On observe ainsi la condensation progressive des vapeurs dans la zone froide.

A l'issue de la distillation, le montage est scellé au niveau de la double flèche. Le tube de synthèse obtenu est ensuite réhomogénéisé avant d'être trempé puis recuit proche de sa T_g . Le barreau de verre ainsi obtenu est prêt à être mis en forme.

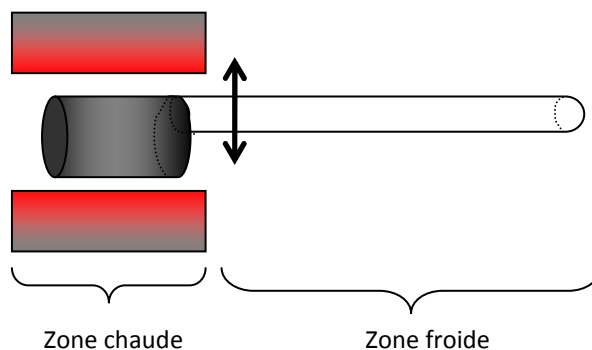


Figure III. 6 : Montage en silice utilisé pour la distillation sous vide statique.

III. 4.3 Pertes optiques atteintes pour les différentes compositions de verres

III. 4.3.1 Résultats obtenus avec la composition $As_{38}Se_{62}$

III. 4.3.1.1 Résultats préliminaires

C'est à partir de cette composition que la méthode du moulage de préforme a été mise au point. Avant les présents travaux, le verre $As_{38}Se_{62}$ avait donc déjà fait l'objet de recherches au niveau de la purification du verre. En tout début de thèse un très bon résultat a permis d'obtenir une fibre microstructurée présentant des pertes inférieures à 50 dB/km dans la région 3-5 μm [14, 15]. Un tel niveau de pertes optiques dans des fibres microstructurées en verre de chalcogénure rivalise avec les plus faibles pertes rapportées dans la littérature [7, 15]. Ce résultat n'a pas été égalé depuis. La Figure III. 7 montre les pertes optiques observées de manière reproductible en octobre 2010 au sein de l'Equipe Verres et Céramiques de Rennes. De plus, cette figure comporte, à titre de comparaison, l'atténuation d'une fibre monoindice issue d'un verre $As_{38}Se_{62}$ non purifié.

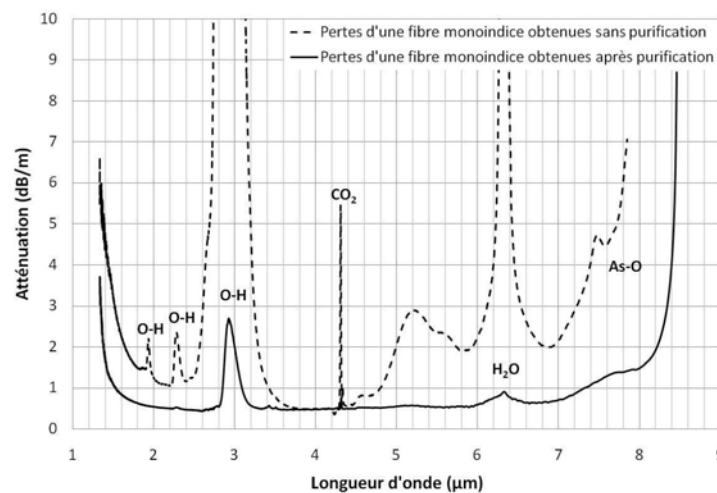


Figure III. 7 : Pertes optiques obtenues de manière reproductible au sein de l'EVC pour la composition $As_{38}Se_{62}$ avant ces travaux de thèse (courbe pleine) et pertes optiques d'une fibre issue d'un verre non purifié (courbe en pointillé).

Le domaine de transmission des fibres $As_{38}Se_{62}$ s'étendait de 1,2 μm à 8,3 μm avec un fond continu aux alentours de 0,5 dB/m. Les fibres présentaient une bande d'absorption liée à la liaison O-H à 2,9 μm . Cette bande s'élevait entre 2 et 5 dB/m selon les synthèses. Une bande d'absorption à 6,32 μm liée à la présence d'eau était également présente. Celle-ci présentait une intensité de quelques dixièmes de dB/m. En revanche la totalité des impuretés hydrogénées étaient éliminées. Un tel résultat était obtenu en ajoutant uniquement du $TeCl_4$ aux éléments de départ. Le verre subissait ensuite une distillation sous vide dynamique puis une distillation sous vide statique avant d'être réhomogénéisé.

Bien que de tels niveaux de pertes permettent déjà une utilisation des fibres pour diverses applications, le travail de purification de cette composition de verre a été approfondi.

III. 4.3.1.2 Multiplication du nombre de distillations

Dans un premier lieu, il a été question de multiplier les distillations afin d'obtenir les pertes les plus faibles possible. Un barreau de verre a donc été purifié tel que décrit précédemment. Une partie de ce barreau de verre a été fibrée directement. La fibre monoindice obtenue est nommée FIBRE 1. La

seconde partie du barreau a quant à elle été purifiée à nouveau. Elle a en effet subi une seconde fois les étapes de distillations sous vide dynamique et sous vide statique. La fibre monoindice obtenue à partir de ce verre est appelée FIBRE 2. Ainsi le verre constituant la FIBRE 1 a subi une série de distillations tandis que le verre constituant la FIBRE 2 en a subi deux. Les pertes optiques des FIBRES 1 et 2 sont reportées dans la *Figure III. 8*

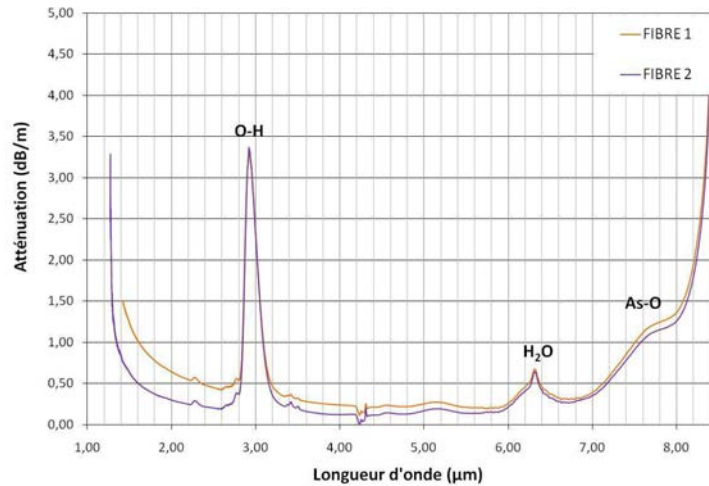


Figure III. 8 : Comparaison des pertes optiques de fibres monoindices obtenues à partir d'un verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ ayant subi 1 série de distillations (FIBRE 1) et deux séries de distillations (FIBRE 2).

L'expérience montre que les deux fibres possèdent des atténuations voisines. Les bandes d'absorption présentent les mêmes intensités quel que soit le nombre d'étapes de distillation. En effet, le TeCl_4 a agi lors de la première série de distillations et il n'en a pas été ajouté lors de la seconde série. On observe toutefois que l'effort de purification supplémentaire permet d'améliorer légèrement les pertes. Le gain est plus important aux courtes longueurs d'onde : à 1,55 μm les pertes ont été diminuées de 0,5 dB/m environ. La seconde série de distillation a ainsi permis d'éliminer quelques particules diffusantes. Cependant, l'amélioration obtenue reste faible par rapport au temps et au coût investis pour l'obtenir.

III. 4.3.1.3 Création d'un reflux avant les distillations

Dans un second temps, nous avons tenté d'améliorer les pertes en créant un reflux avant les deux étapes de distillation. En effet, les multiples évaporations/condensations créées permettent se s'assurer qu'on élimine les espèces dissoutes dans le verre. Pour ce faire, le barreau de verre contenant une faible quantité de TeCl_4 a été placé dans un montage similaire à celui présenté dans la *Figure III.5*, cependant avant de procéder à la distillation le montage a été incliné et la température a été élevée modérément pour former les vapeurs de verre mais éviter leur condensation en zone froide. Après quelques heures de reflux les distillations ont été poursuivies normalement. Le résultat a montré que le reflux n'apporte aucune amélioration au niveau des pertes optiques.

III. 4.3.1.4 Résultats obtenus en fonction des espèces réactives utilisées

Nous avons réalisés plusieurs expériences en modifiant les apports d'espèces réactives. Jusque là, seul le TeCl_4 était utilisé, les oxydes n'étaient donc pas éliminés. Des essais ont donc été menés pour éliminer à la fois les impuretés hydrogénées et les oxydes.

Les effets de l'aluminium et du magnésium ont été comparés. Il s'avère que les deux espèces réactives conduisent au même résultat. Nous avons poursuivi les tentatives avec de l'aluminium car ce dernier est plus simple d'utilisation.

Un verre a été préparé en ajoutant simultanément le TeCl_4 et l'aluminium avec l'arsenic et le sélénium. Le verre ainsi synthétisé a ensuite été distillé sous vide dynamique puis sous vide statique. L'atténuation de la fibre monoindice issue de ce verre est présentée dans la *Figure III.9*. On constate que les oxydes ont bien été éliminés grâce à l'ajout d'aluminium. En effet, aucune bande d'absorption liée à la présence d'oxygène n'est observée. De plus, on remarque que la transmission du verre est plus étendue dans l'infrarouge, la coupure apparaît à $10\text{ }\mu\text{m}$ contre les $8,3\text{ }\mu\text{m}$ habituels lorsque les oxydes sont présents (du fait de la bande As-O à $8,6\text{ }\mu\text{m}$). En revanche, malgré l'emploi de TeCl_4 plusieurs bandes d'absorption liées aux liaisons Se-H traduisent la présence d'impuretés hydrogénées. On constate notamment la présence d'une bande d'absorption à $4,55\text{ }\mu\text{m}$ s'élevant à $5,5\text{ dB/m}$. Les impuretés provenant essentiellement de traces d'eau moléculaire, lorsqu'un atome d'aluminium réagit avec un atome d'oxygène, deux atomes d'hydrogène sont alors libérés. Ainsi, le surplus d'impuretés hydrogénées n'est pas complètement éliminé par le TeCl_4 .

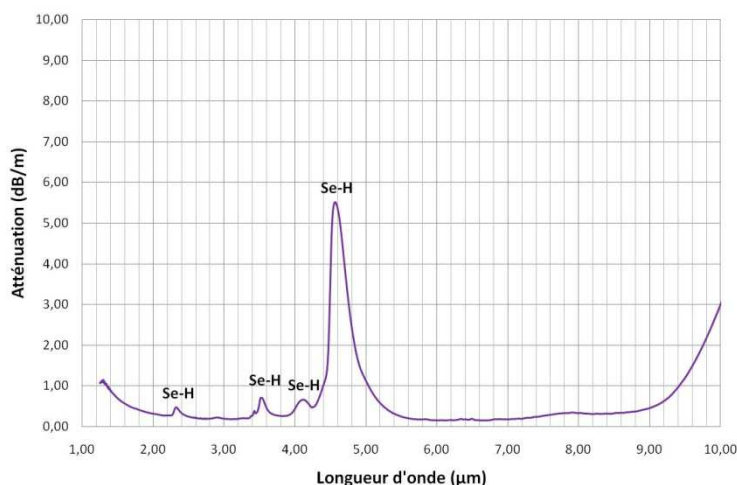


Figure III. 9 : Pertes optiques d'une fibre monoindice $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ issue d'un verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ purifié à l'aide de TeCl_4 et d'aluminium simultanément.

Par la suite nous avons alors tenté de dissocier l'action du TeCl_4 et celle de l'aluminium en réalisant deux séries de distillations et en ajoutant une seule de ces entités réactives à chaque fois.

Un essai a été mené en ajoutant uniquement de l'aluminium lors de la première synthèse avant de purifier le verre par une distillation sous vide dynamique puis une distillation sous vide statique. La fibre monoindice issue de ce verre est appelée FIBRE A. Ensuite, du TeCl_4 a été ajouté au restant du barreau de verre utilisé. Ce nouveau barreau de verre obtenu à ensuite été purifié par une seconde série de distillations. La fibre monoindice obtenue est nommée FIBRE B. Les atténuations des fibres A et B sont présentées dans la *Figure III.10*.

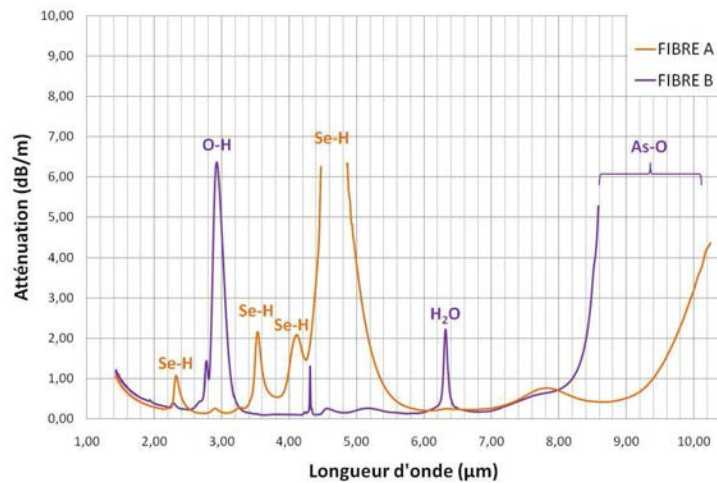


Figure III. 10 : Comparaison des pertes optiques de fibres monoindices obtenues à partir d'un verre ayant été purifié avec de l'aluminium (FIBRE A) et purifié avec de l'aluminium puis du TeCl_4 (FIBRE B).

Cette étude montre que la première série de distillations en présence d'aluminium permet de bien éliminer les oxydes. La FIBRE A ne présente en effet pas de bande d'absorption liée à la présence d'oxygène. Cependant, on retrouve les impuretés hydrogénées traduites par de nombreuses bandes d'absorption. Ces bandes correspondent à la liaison Se-H, la plus intense, située à 4,5 μm , due à l'allongement de la liaison fondamentale et les plus faibles absorptions à 2,3 μm , 3,5 μm et 4,1 μm correspondent à des combinaisons relatives aux vibrations Se-H [16]. Suite à la seconde série de distillations avec emploi de TeCl_4 , on constate que ces impuretés hydrogénées sont bien éliminées. Cependant on retrouve des oxydes au sein de la matrice vitreuse. Une bande d'absorption liée à la liaison O-H est visible à 2,92 μm et une autre bande liée à la liaison As-O limite la transmission dans l'infrarouge à 8,3 μm . Ainsi l'ajout de TeCl_4 , bien que celui-ci soit conservé et pesé sous argon, conduit à un apport d'eau moléculaire et donc d'oxygène.

Un dernier essai a alors été mené en opérant en sens inverse : dans un premier temps c'est le TeCl_4 qui a été ajouté au verre (même processus de purification que dans le paragraphe III. 4.2.1.1) tandis que l'aluminium a été additionné juste avant la seconde série de distillations. La fibre obtenue suite à une première série de distillations est nommée FIBRE A' et la fibre obtenue à la suite de deux séries de distillations est nommée FIBRE B'. Les atténuations des fibres A' et B' sont présentées dans la Figure III. 11.

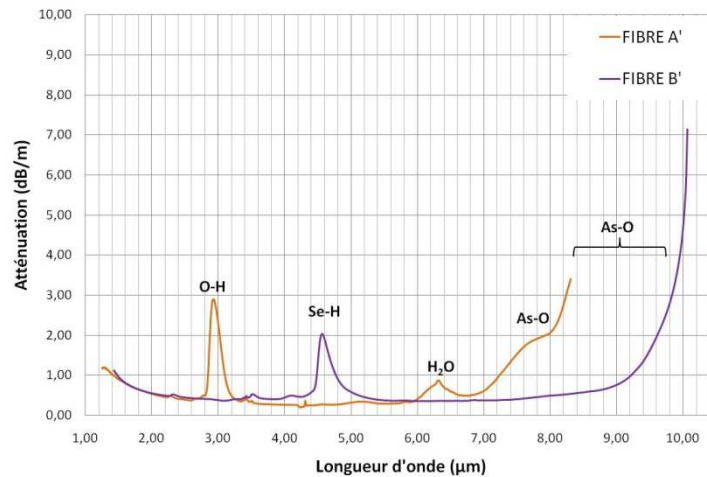


Figure III. 11 : Comparaison des pertes optiques de fibres monoindices $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ issues d'un verre purifié avec du TeCl_4 (FIBRE A') et d'un verre purifié avec du TeCl_4 puis de l'aluminium (FIBRE B').

Dans cette configuration on remarque que les deux séries de distillations a été bénéfique. En effet, la première série de distillations permet grâce à l'emploi du TeCl_4 d'éliminer les impuretés hydrogénées. La seconde série de distillations quant à elle permet d'éliminer les oxydes et seule une faible proportion d'impuretés hydrogénées sont réapportées. La bande d'absorption liée à la liaison Se-H à 4,55 μm ne s'élève effectivement qu'à 2 dB/m.

C'est donc en purifiant le verre dans un premier temps avec du TeCl_4 puis en le purifiant une seconde fois avec de l'aluminium qu'on obtient une réelle amélioration au niveau des pertes optiques. En effet, du fait de l'élimination de la bande O-H à 2,92 μm gênante pour certaines applications, cette procédure de purification rend possible l'emploi des fibres à des longueurs d'onde aux alentours de 3 μm . De plus, l'élimination de la bande d'absorption As-O permet d'augmenter la fenêtre de transmission du verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ d'environ 2 μm dans l'infrarouge. Le nouveau domaine de transparence couvre ainsi une partie de la deuxième fenêtre de transmission atmosphérique (8-12 μm).

III. 4.3.1.5 Evaluation de l'impact de la mise en forme sur les pertes matériau

Une fois que l'on maîtrise les processus de purifications, c'est-à-dire que l'on obtient de faibles pertes matériau (pertes de la fibre monoindice issue du barreau de verre purifié), il est indispensable de s'assurer que la mise en forme du verre afin d'obtenir une fibre microstructurée n'engendre pas de pertes supplémentaires. Pour le vérifier, on réalise à partir d'un même barreau de verre une fibre monoindice ainsi qu'une fibre microstructurée. Leurs pertes optiques sont alors comparées.

La Figure III. 12 présente à titre d'exemple les pertes matériau et les pertes optiques d'une MOF en verre de chalcogénure obtenue par la méthode du « Stack and Draw ». On constate dans ce cas que la mise en forme du verre occasionne une dégradation de la transmission du matériau. Les pertes optiques augmentent en effet d'au moins 10dB/m entre le matériau initial et la fibre optique microstructurée.

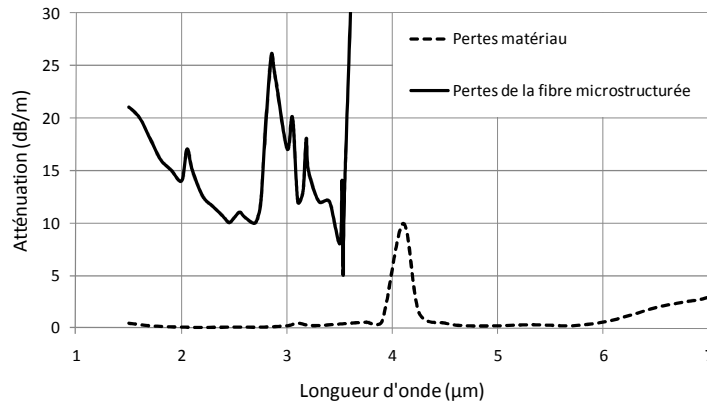


Figure III. 12 : Comparaison entre les pertes matériau et les pertes optique d'une MOF $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{S}_{65}$ ($N_r=3$, $\varnothing=275\mu\text{m}$, $\Lambda=14$, $d/\Lambda=0,429$) obtenue par la méthode « Stack and Draw » [17].

L'impact du moulage et du fibrage sur les propriétés optiques d'un verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ purifié a été évalué de la même façon. Les atténuations de la fibre monoindice et de la MOF issues du même verre sont comparées dans la Figure III.13.

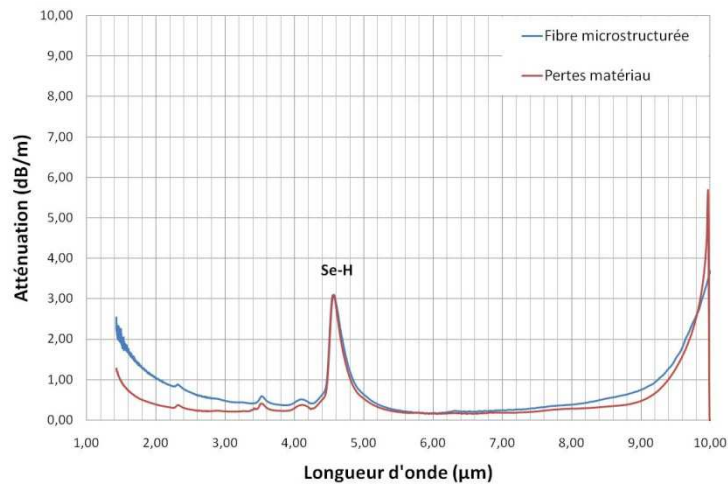


Figure III. 13 : Comparaison entre les pertes matériau et les pertes d'une fibre optique microstructurée $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ présentant une couronne de trous.

La comparaison entre les pertes matériau et les pertes d'une fibre microstructurée montre une divergence aux courtes longueurs d'onde. Celle-ci est due à des pertes par courbure. Une sensibilité à la courbure a en effet été constatée lors de la mesure d'atténuation de la fibre microstructurée. La présence de particules générant de la diffusion n'est cependant pas à exclure complètement car les pertes observées peuvent correspondre à la somme de plusieurs facteurs. Malgré cette légère différence aux courtes longueurs d'onde, les pertes de la fibre microstructurée sont très voisines des pertes matériau. Par conséquent, on en conclut que la mise en forme du verre engendre peu de pertes additionnelles notamment si l'on compare avec les pertes obtenues par la méthode classique du « stack and draw ».

III. 4.3.2 Résultats obtenus avec la composition $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS)

III. 4.3.2.1 Pertes matériau

La composition TAS est connue et utilisée depuis de nombreuses années au sein de l'Equipe Verres et Céramiques de Rennes. Les méthodes de purification étaient donc maîtrisées avant la présente thèse. Cependant, de la même manière que pour la composition $As_{38}Se_{62}$, l'effet de deux séries de distillations a été examiné. La *Figure III.14* montre les pertes optiques de fibres monoindices obtenues à partir de deux verres TAS. Les deux verres ont été purifiés avec du $TeCl_4$ et de l'aluminium simultanément. La seule différence au niveau de la purification des verres est que l'un des deux a subi une seconde série de distillations contrairement à l'autre.

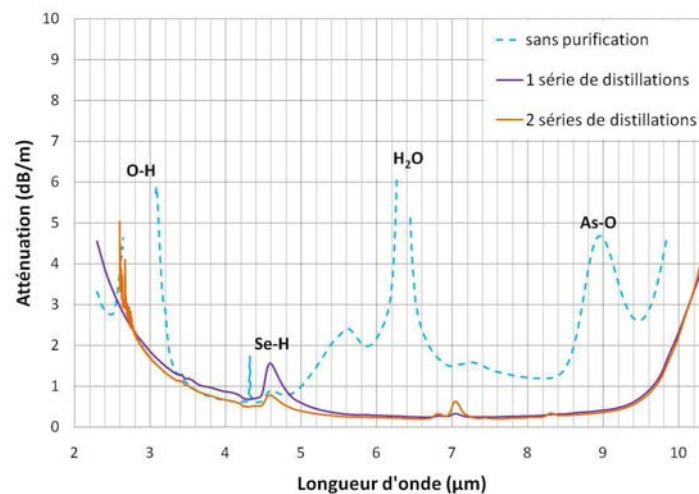


Figure III. 14 : Pertes optiques de fibres monoindices TAS obtenues à partir d'un verre ayant subi une seule série de distillations (courbe violette) et deux séries de distillations (courbe orange) et aucune purification (courbe en pointillé).

On remarque que les atténuations des deux fibres issues de verres purifiés sont similaires. La fenêtre de transparence s'étend de 2 μm à 10,5 μm environ et le fond continu s'élève à 0,25 dB/m. Dans les deux cas une faible bande d'absorption Se-H est visible à 4,55 μm . Cette comparaison montre donc que la répétition des distillations est peu utile.

III. 4.3.2.2 Evaluation de l'impact de la mise en forme sur les pertes matériau

Dans la *Figure III.15* sont superposées les atténuations d'une fibre monoindice et d'une fibre microstructurée, fabriquées à partir du même verre.

Les deux fibres présentent des atténuations similaires. Ce constat indique donc que la mise en forme du verre TAS par les étapes de moulage et de fibrage cause peu de pertes optiques additionnelles.

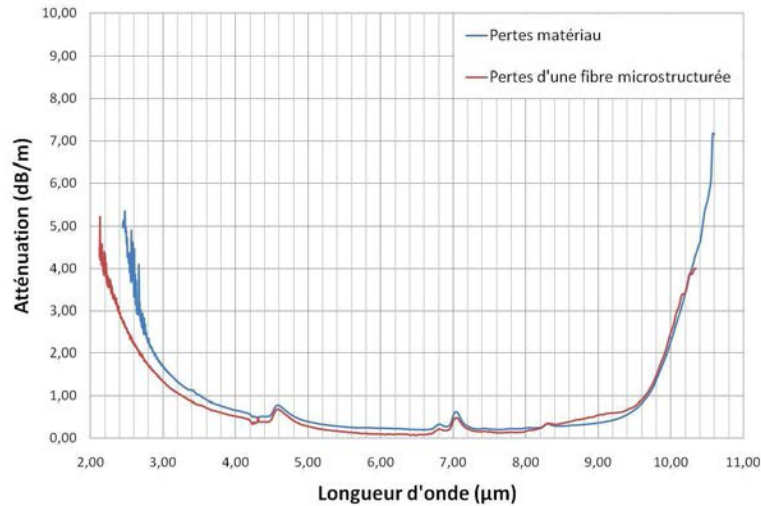


Figure III. 15 : Comparaison entre les pertes matériau et les pertes d'une fibre microstructurée TAS présentant une couronne de trous.

III. 4.3.3 Résultats obtenus avec la composition $As_{40}S_{60}$

III. 4.3.3.1 Purification du soufre

Pour les verres à base de soufre les bandes d'absorption parasites les plus importantes sont liées à la présence d'oxygène, d'hydrogène et de carbone. La Figure III. 16 présente les pertes optiques d'une fibre monodisque $As_{40}S_{60}$ obtenue à partir d'un verre non purifié. Les bandes d'absorption O-H à 2,9μm et S-H à 4,1μm sont larges et très intenses.

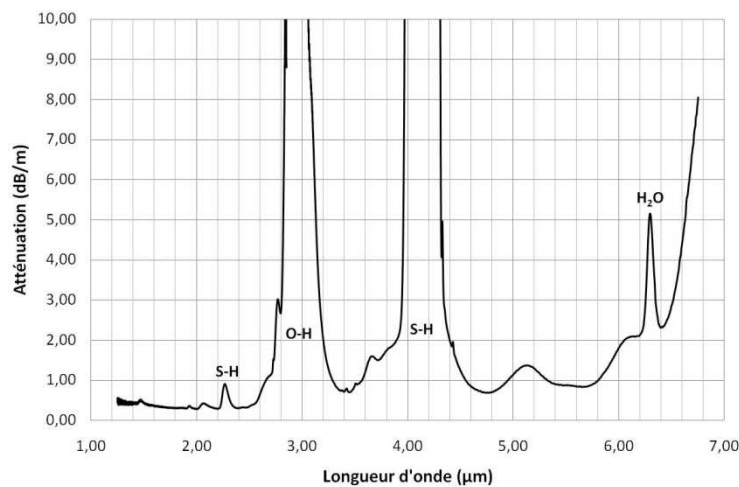


Figure III. 16 : Atténuation d'une fibre monodisque $As_{40}S_{60}$ issue d'un verre non purifié.

Ces pollutions proviennent essentiellement du soufre commercial [18, 19] qui malgré une pureté annoncée à 99,999% contient encore des traces d'humidité et de plusieurs composés carbonés [20]. Il est donc nécessaire de procéder à une purification préliminaire de cet élément de départ. Le montage utilisé pour recourir à la purification du soufre est présenté dans la Figure III. 17.

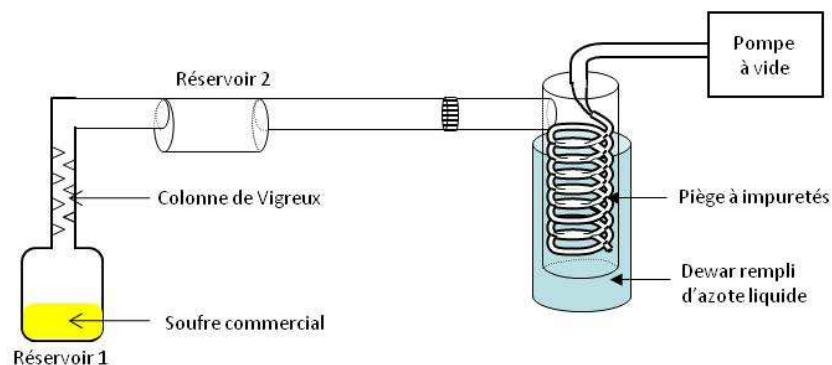


Figure III. 17 : montage expérimental en silice utilisé pour la purification du soufre commercial

La première étape de cette purification consiste à chauffer le réservoir 1 tandis qu'un vide secondaire est généré dans le montage. On procède ainsi à la fusion du soufre suivie d'une ébullition à 125°C. Les 24 heures de reflux du soufre le long de la colonne de Vigreux permettent d'éliminer les impuretés volatiles (eau et anhydride sulfureux). Lors de la seconde étape de la purification un gradient thermique est créé entre le réservoir 1 (chauffé à 170°C) et le réservoir 2 (chauffé à 110°C). Le soufre est alors distillé : les vapeurs formées au niveau du réservoir 1 se condensent dans le réservoir 2. Cette étape permet d'éliminer les impuretés les moins volatiles (carbone et traces de métaux), ces dernières restant à l'état solide dans le réservoir 1. Le soufre ainsi purifié est ensuite conservé sous atmosphère inerte.

III. 4.3.3.2 Synthèse de l' $As_{40}S_{60}$ via l' As_4S_4

Le composé de formule chimique As_4S_4 est un minéral appelé réalgar. Il a été envisagé de préparer de l' $As_{40}S_{60}$ via l' As_4S_4 car Devyatikh et al. ont montré en 1999 que ce composé pouvait être purifié de façon très efficace en le distillant sous vide dynamique [10]. Ce composé ne se présente pas sous forme vitreuse. Afin d'obtenir une composition vitreuse comme l' $As_{40}S_{60}$ du soufre est ensuite additionné à l' As_4S_4 purifié. Ce procédé a permis à ces auteurs de réduire les quantités d'impuretés carbonées et hydrogénées de leurs fibres As-S.

Il a donc été envisagé de préparer de l' $As_{40}S_{60}$ en synthétisant de l' As_4S_4 . Ce dernier a dans un premier temps été purifié par deux distillations sous vide dynamique. Ensuite une proportion de soufre a été additionnée à ce composé de manière à obtenir la composition finale $As_{40}S_{60}$. Le soufre et l' As_4S_4 pré-purifiés ont été distillés ensemble sous vide dynamique puis sous vide statique. Après réhomogénéisation un barreau de verre $As_{40}S_{60}$ a été obtenu. Les pertes de la fibre monoindice issue de ce verre sont présentées dans la Figure III. 18.

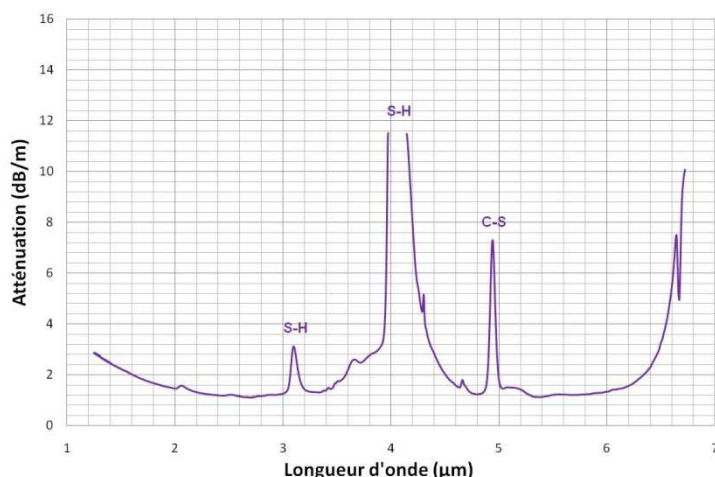


Figure III. 18 : Pertes optiques d'une fibre monoindice $As_{40}S_{60}$ issue d'un verre obtenu à partir d' As_4S_4 et de soufre.

On constate que la fibre présente un fond continu supérieur à 1 dB/m. De plus, on observe la présence d'une large bande d'absorption S-H, aux alentours de 4 μm , d'intensité très élevée (>10dB/m). On note également la présence de carbone, traduite par une fine bande d'absorption C-S à 4,94 μm . Les pertes obtenues étant importantes, un autre procédé de purification de l' $As_{40}S_{60}$ en utilisant de l' As_4S_4 a donc été entrepris.

Ce nouvel essai a consisté à peser l' As_4S_4 et le soufre pré-purifiés en y ajoutant du $TeCl_4$. Après réaction nous avons obtenu un barreau de verre de composition $As_{40}S_{60}$. Ce dernier a été purifié par une distillation sous vide dynamique suivie d'une distillation sous vide statique. Le barreau purifié a été fibré. Les pertes optiques de la fibre monoindice qui en découle sont présentées dans la *Figure III.19*.

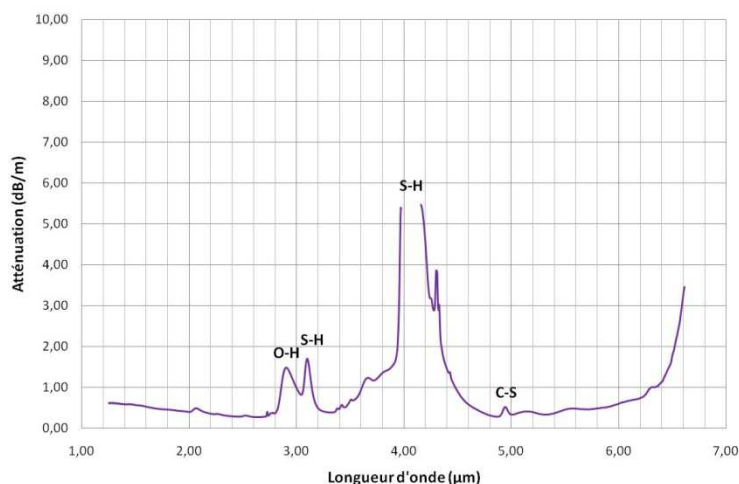


Figure III. 19 : Pertes optiques d'une fibre monoindice $As_{40}S_{60}$ issue d'un verre obtenu à partir d' As_4S_4 et de soufre purifiés et avec ajout de $TeCl_4$.

Par comparaison à la fibre précédente on obtient un fond continu plus bas : 0,3 dB/m contre les 1,2 dB/m précédents. On retrouve les bandes d'absorption S-H et C-S. Cette dernière est toutefois beaucoup moins intense.

Ces résultats montrent que l' As_4S_4 , bien que distillé plusieurs fois, contient certainement encore de l'eau ainsi que du carbone. La purification de ce composé s'avérant ainsi complexe, nous n'avons pas poursuivi la synthèse de l' $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ à partir de l' As_4S_4 .

III. 4.3.3.3 Synthèse par distillations successives et avec emploi de TeCl_4

Une procédure de distillation sans passer par l' As_4S_4 a été entreprise. Du TeCl_4 a été additionné à l'arsenic et au soufre prépurifiés. Le verre obtenu a ensuite suivi les étapes de distillations sous vide dynamique et sous vide statique décrites dans les paragraphes III.4.1.2 et III.4.1.3 de ce chapitre. Le résultat obtenu de manière reproductible (excepté pour l'intensité de la bande d'absorption liée à la liaison S-H à $4,1\mu\text{m}$ qui peut varier d'une synthèse à une autre) est présenté en dans la *Figure III. 20*.

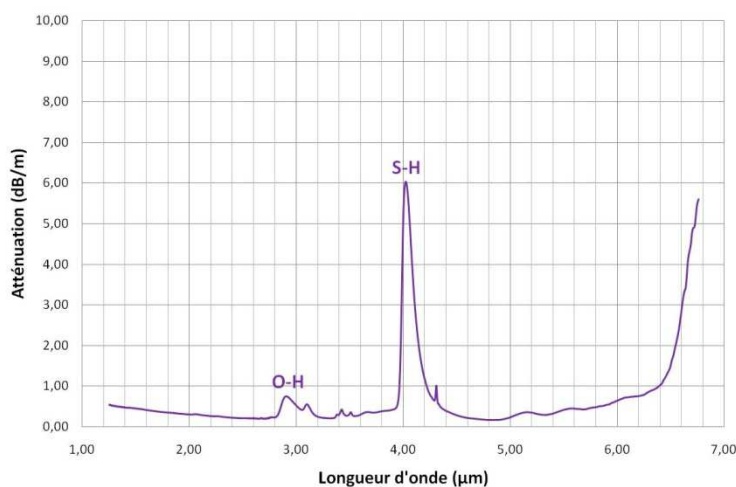


Figure III. 20 : Atténuation d'une fibre monoindice $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ issue d'un verre purifié par des distillations successives avec emploi de TeCl_4 .

Cette procédure de purification permet d'obtenir un fond continu aux alentours de $0,3 \text{ dB/m}$. Il reste cependant quelques impuretés au sein de la matrice vitreuse. En effet, une large bande à $2,9 \mu\text{m}$ traduit la présence de la liaison O-H et une bande d'absorption située à $4,0 \mu\text{m}$, correspondant à la liaison S-H, traduit la présence d'impuretés hydrogénées. La hauteur de la bande d'absorption S-H est élevée comparée à l'intensité des bandes Se-H des autres compositions cependant le coefficient d'extinction de la liaison S-H, exprimé en dB/m/ppm , est 2,5 fois plus important que celui de la liaison Se-H [7, 18]. Cela implique que pour une même quantité d'impuretés hydrogénées la liaison S-H absorbe d'avantage que la liaison Se-H.

Malgré la présence de ces deux bandes d'absorption c'est cette procédure de purification, qui est d'ailleurs plus simple et plus rapide à entreprendre par rapport à celles nécessitant la synthèse et la purification de l' As_4S_4 , qui s'est révélée être la plus efficace.

III. 4.3.3.4 Evaluation de l'impact de la mise en forme sur les pertes matériau

Les atténuations d'une fibre monoindice et d'une fibre microstructurée, fabriquées à partir du même verre $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, sont présentées dans la *Figure III.21* ci-dessous :

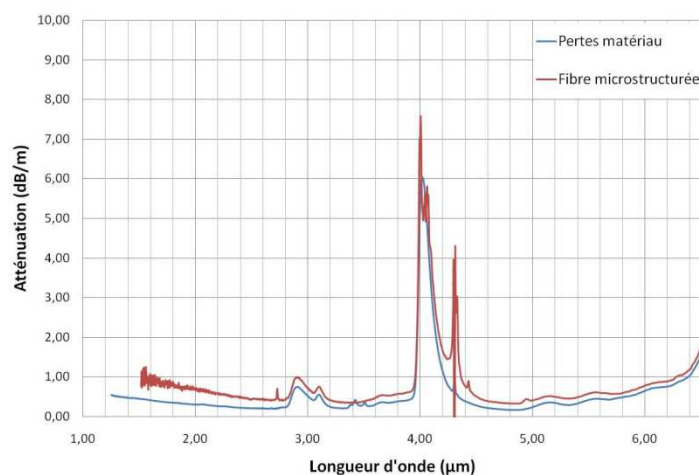


Figure III. 21 : Comparaison entre les pertes matériau et les pertes d'une fibre microstructurée $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ présentant une couronne de trous.

On constate que les deux atténuations sont voisines. Le fond continu de la fibre microstructurée est plus élevé que celui observé pour la fibre monoindice. Cependant l'écart est seulement de 0,1 à 0,4 dB/m en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption à $4,26\mu\text{m}$ observée avec la fibre microstructurée correspond au CO_2 atmosphérique, elle ne correspond donc pas à une impureté présente au sein de la matrice vitreuse. En conclusion, la procédure de mise en forme du verre $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ par moulage puis fibrage est adéquate car celle-ci n'engendre que de faibles pertes additionnelles.

III. 4.3.4 Résultats obtenus avec la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$

III. 4.3.4.1 Pertes matériau

Cette composition a fait l'objet d'une étude sur plusieurs mois afin d'aboutir aux pertes optiques représentées par la courbe orange de la Figure III. 22. La purification optimisée consiste à synthétiser le verre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ en y ajoutant du TeCl_4 ainsi que du magnésium. En effet, dans le cas présent le magnésium s'est avéré être plus efficace que l'aluminium pour éliminer les oxydes. Le verre obtenu est ensuite purifié par une distillation sous vide dynamique suivie d'une distillation sous vide statique.

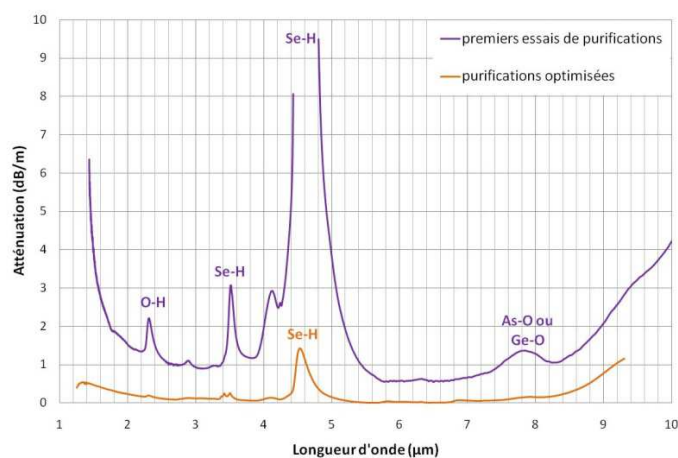


Figure III. 22 : Pertes optiques obtenues après les premières tentatives de purifications (courbe violette) et atténuation d'une fibre monoindice $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ purifiée par des distillations successives et grâce à l'emploi de TeCl_4 et de magnésium (courbe orange).

Après une optimisation des quantités d'additifs, des températures et temps de distillation, un fond continu avoisinant les 0,1 dB/m est obtenu de manière reproductible. Quelques hydrogènes persistent toutefois, leur présence se traduit par une bande d'absorption liée à la liaison Se-H à 4,5 μ m. Une légère bande d'absorption à 7,9 μ m indique également la présence d'oxyde. Cette bande correspond soit à une liaison As-O soit à une liaison Ge-O.

III. 4.3.4.2 Evaluation de l'impact de la mise en forme sur les pertes matériau

L'impact du moulage et du fibrage d'un verre Ge₁₀As₂₂Se₆₈ a été évalué à partir de la Figure III. 23.

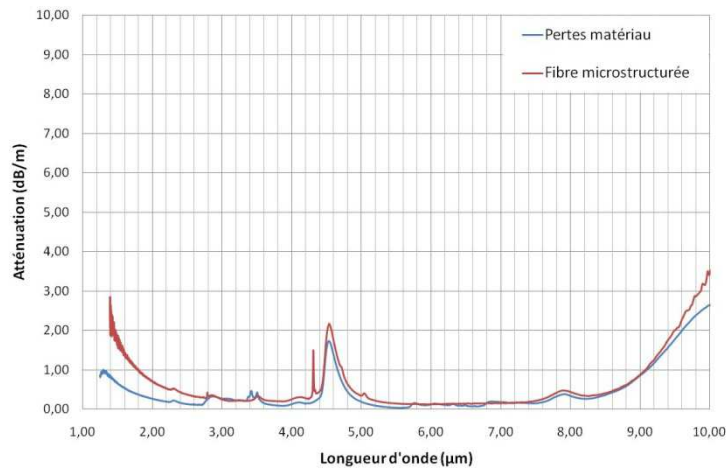


Figure III. 23 : Comparaison entre les pertes matériau et les pertes d'une fibre microstructurée Ge₁₀As₂₂Se₆₈ présentant une couronne de trous.

On constate que les pertes de la fibre microstructurée sont très proches de celles observées sur la fibre monoindice issue du même verre. On note toutefois une divergence aux courtes longueurs d'onde. Cette divergence s'explique par des pertes par courbure observées sur la fibre microstructurées lors de la mesure. Afin de le confirmer, les pertes de la fibre microstructurée à 1,55 μ m ont été estimées à l'aide d'une diode laser monochromatique. La mesure indique qu'elles sont inférieures à 0,7 dB/m. Elles sont donc très voisines des 0,6 dB/m de la fibre monoindice.

III. 5 Etudes de l'évolution dans le temps de la transmission des fibres microstructurées de différentes compositions

III. 5.1 Procédure expérimentale

Ces études de vieillissement ont été menées pour les compositions de verre As₄₀S₆₀, As₃₈Se₆₂, TAS et Ge₁₀As₂₂Se₆₈ à partir de fibres microstructurées présentant 6 trous sur-gonflés. Le diamètre du cœur des fibres obtenues est égal à 20-25 μ m. Seul l'impact au niveau du cœur de chacune des fibres a été évalué. Pour ce faire, un alliage Ga-Sn a été appliqué sur la fibre lors des mesures afin de vider les modes de gaine. L'atténuation de chacune des fibres a été mesurée, à l'aide d'un spectromètre IR à Transformée de Fourier (FTIR) Tensor 37 de chez Bruker, par la méthode du « cut back » et ce, sur plusieurs mois. Entre chacune des mesures les fibres ont été stockées sur des étagères à l'air ambiant. Elles n'ont donc pas été protégées, ni contre la lumière du jour ni contre l'humidité ambiante.

III. 5.2 Evolution de la transmission d'une fibre de composition $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$

Le vieillissement de la fibre a été observé à partir d'une seule fibre dont la géométrie de la microstructure est présentée dans la *Figure III. 24*. Le diamètre extérieur de la fibre est environ égal à $240\text{ }\mu\text{m}$ et le diamètre du cœur de la fibre est égal à $20\text{ }\mu\text{m}$.

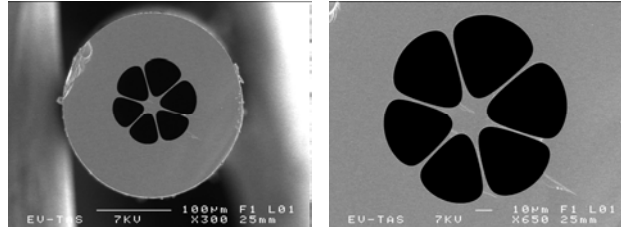


Figure III. 24 : Images MEB de la section transverse de la fibre TAS étudiée pour le vieillissement.

Les pertes optiques du cœur ont été mesurées sur une période de 21 mois. Les courbes d'atténuation obtenues sont présentées dans la *Figure III. 25*.

La variation des pertes aux courtes longueurs d'onde est attribuée à des pertes par courbure. Cette hypothèse se justifie par le fait que la variation des pertes ne dépend pas du temps. La longueur de fibre utilisée pour chaque mesure étant de l'ordre de plusieurs mètres, il n'a pas été possible de s'affranchir de ces courbures.

En ce qui concerne les bandes d'absorption, on constate à partir de T0+118 jours l'apparition d'une bande à $6,32\text{ }\mu\text{m}$ correspondant à l'eau moléculaire et à partir de T0+652 jours une bande à $2,8\text{ }\mu\text{m}$ correspondant à la liaison O-H. Ces bandes présentent des intensités très faibles. La bande liée à la présence d'eau moléculaire s'intensifie légèrement dans le temps : la hauteur de la bande équivaut à $0,2\text{ dB/m}$ après 652 jours. La bande d'absorption à $2,8\text{ }\mu\text{m}$ présente à T0+ 652 jours une intensité correspondant à $0,35\text{ dB/m}$.

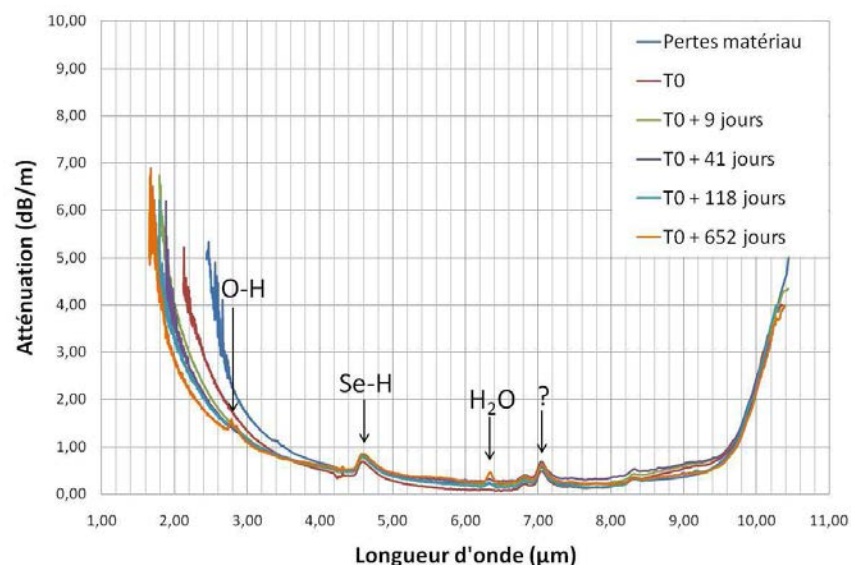


Figure III. 25 : Evolution des pertes optiques du cœur de la fibre TAS

Ce résultat corrobore les observations de P Lucas et al. faites sur une fibre monoindice TAS [21]. Dans cet article, la comparaison entre les atténuations de la fibre fraîchement fibrée et de la même fibre stockée à l'air pendant 3 ans montre en effet l'apparition de bandes d'absorption de faibles

intensités : une bande liée à la liaison O-H à $2,8\mu\text{m}$ et une seconde située à $6,32\mu\text{m}$ correspondant à l'eau moléculaire. Par ailleurs, leur étude a montré que l'oxydation progresse lentement et que cette dernière se limite à quelques nanomètres de profondeur. De plus, selon cet article cette couche d'oxyde formée en surface de fibre peut être éliminée par dissolution dans l'eau après quelques heures d'immersion.

Bilan de l'étude vieillissement des MOFs en verre TAS : pas d'évolution de la transmission de la fibre optique avant 100 jours puis apparition des bandes d'absorption O-H et H_2O à $2,9$ et $6,32\mu\text{m}$ respectivement.

III. 5.3 Evolution de la transmission de fibres de composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$

Afin d'évaluer l'évolution des pertes optiques de fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ dans le temps, deux fibres ont été réalisées. Ces deux fibres présentent la même géométrie : 6 trous d'air sur-gonflés. Elles se différencient par leurs pertes matériau. En effet, dans un cas les oxydes ont été éliminés lors de la purification du verre et dans l'autre non. Les pertes matériau de ces fibres sont présentées dans la Figure III. 26.

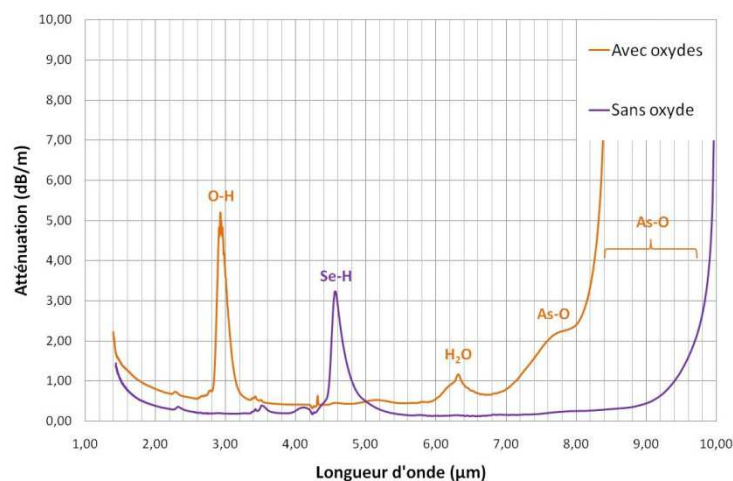


Figure III. 26 : Pertes matériau des deux fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ utilisées pour l'étude vieillissement.

La fibre issue du verre contenant des oxydes présente une bande d'absorption liée à la liaison O-H à $2,92\mu\text{m}$ ainsi qu'une bande d'absorption à $6,32\mu\text{m}$ correspondant à la présence d'eau moléculaire. Les pertes occasionnées par ces bandes d'absorption s'élèvent respectivement à 5 dB/m et 0,7 dB/m. La fibre issue du verre sans oxyde est quant à elle dépourvue de ces bandes. En revanche, elle présente une bande d'absorption à $4,55\mu\text{m}$ s'élevant à 3dB/m qui correspond à la vibration de la liaison Se-H.

L'évolution des pertes optiques de la fibre, conçue à partir du verre comportant des oxydes au sein de sa matrice vitreuse, est présentée dans la Figure III.27. Le fond continu a été normalisé par souci de clarté. En effet, des erreurs de mesures ont conduit à des variations aléatoires du fond continu de l'ordre de 0,7dB/m. Ces variations ont toujours la même origine, les pertes par courbure et ne sont pas dépendantes du temps mais de l'enroulement de la fibre. Les courbes ont donc été normalisées de façon à ce que la valeur à $6\mu\text{m}$ soit égale à 0,25dB/m. Ainsi, dans cette figure on s'intéresse seulement à la hauteur des bandes d'absorption.

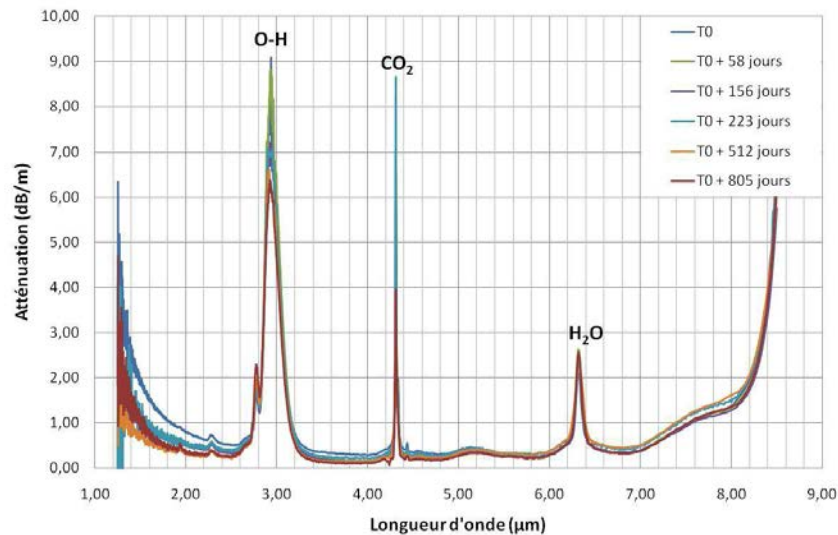


Figure III. 27 : Evolution des pertes optiques d'une fibre microstructurée $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ possédant initialement des oxydes

On constate que la bande O-H à $2,9\mu\text{m}$ présente des variations d'intensité en fonction des mesures réalisées. Cependant ces variations sont aléatoires dans le temps et ne coïncident pas avec la durée d'exposition de la fibre à l'atmosphère ambiante. En fonction de la longueur de fibre utilisée le signal en sortie de fibre était très faible à cette longueur d'onde ce qui explique le signal bruité et les fluctuations d'intensité observées. On remarque que pour la mesure effectuée à T0 + 805 jours le signal est moins bruité et la valeur de l'intensité de la bande d'absorption est la plus faible observée. Ceci traduit que les pertes à $2,9\mu\text{m}$ n'évoluent pas de façon significative dans le temps.

Par ailleurs, la bande d'absorption liée à la présence d'eau moléculaire à $6,32\mu\text{m}$ présente une intensité constante dans le temps. La bande s'élève à $2,5\text{dB/m}$.

En conclusion, lorsqu'elle comporte initialement des oxydes, la composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ présente un vieillissement suffisamment lent pour qu'aucune détérioration significative des pertes optiques ne soit observée plus de deux ans après la fabrication de la fibre.

La même étude a été menée sur une fibre de diamètre de cœur de $25\mu\text{m}$ qui, à $t = T0$, ne présente pas de bandes d'absorption ni à $2,92\mu\text{m}$ ni à $6,32\mu\text{m}$. L'intérêt est de vérifier si on retrouve ou non le même comportement d'évolution de la transmission dans le temps. Un verre sans oxyde peut en effet être plus sensible à l'oxydation. Le résultat des différentes mesures d'atténuation effectuées est présenté dans la Figure III. 28. Les courbes ont également été normalisées du fait de l'erreur de mesure faisant varier la valeur du fond continu de $0,5\text{dB/m}$. Les courbes ont été nivelées de façon à ce qu'elles présentent toutes la même valeur à $6\mu\text{m}$. On s'intéresse donc ici uniquement à l'évolution des bandes d'absorption.

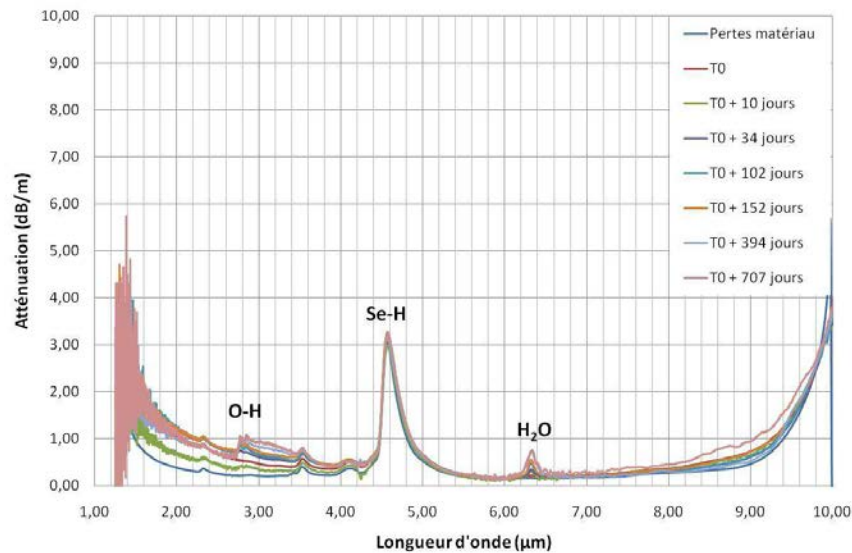


Figure III. 28 : Evolution des pertes optiques d'une fibre microstructurée $As_{38}Se_{62}$ sans oxydes

La variation des pertes aux courtes longueurs d'onde ($\lambda < 4 \mu m$) est due à des pertes par courbure. Les mesures étant faites sur plusieurs mètres il n'a pas été possible de s'en affranchir.

On remarque l'apparition progressive d'une bande d'absorption à $6,32 \mu m$ correspondant à la présence d'eau moléculaire. Cette bande a augmenté de $0,6 dB/m$ en 707 jours. D'autre part, on distingue légèrement un double pic d'absorption autour de $2,8 \mu m$ à partir de $T0 + 34$ jours. Il correspond aux vibrations de liaisons O-H. L'intensité de ce pic augmente de $0,6 dB/m$ en 707 jours.

Bilan de l'étude vieillissement des fibres de composition $As_{38}Se_{62}$: lorsque la composition $As_{38}Se_{62}$ contient initialement des oxydes, on n'observe pas d'évolution d'intensité des bandes d'absorption. En revanche, lorsque la fibre est dépourvue d'oxyde à $T0$ on constate l'apparition de deux bandes d'absorption traduisant la présence d'impuretés. De plus, l'intensité de ces bandes d'absorption augmente dans le temps. Bien que cela n'ait pas été observé dans les délais de notre étude, il est probable qu'au delà d'un certain seuil de pollution on arrive à saturation et que l'intensité des bandes d'absorption O-H et H_2O n'évolue plus. Cela expliquerait la différence de comportement observée entre les deux cas : avec et sans oxydes.

III. 5.4 Evolution de la transmission de fibres de composition $As_{40}S_{60}$

III. 5.4.1 Evolution des bandes d'absorption dans le temps

Pour cette composition de verre des observations préliminaires ont montré que les changements de transmission sont observables quelques heures seulement après le fibrage. Dans ce cas la visualisation de cette évolution n'a donc pas été réalisée par mesure de « cut back » à des intervalles de temps différents. La procédure a consisté à placer un tronçon de fibre sur le spectromètre FTIR et à observer les variations de transmission en direct. La mesure à $T0$ a servi de référence et d'autres mesures ont été prises dans le temps. Les pertes en transmission obtenues ont été converties en dB/m et sont présentées dans les Figures III.29 et III.30.

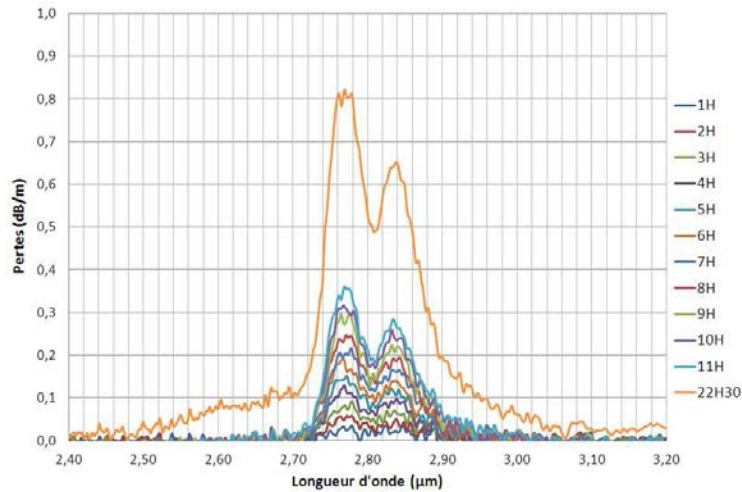


Figure III. 29 : Evolution des pertes optiques dues à la présence de liaisons O-H

Dès les premières heures on remarque une augmentation des pertes. Après 22H30 les pertes ont augmenté de 0,8 dB/m. La mesure suivante à T0+91H n'a pas pu être obtenue car le signal était entièrement absorbé. La bande d'absorption se présente sous la forme d'un double pic dont les sommets sont situés à 2,76 et 2,83 μm. Ils correspondent tous deux à des liaisons O-H mais d'environnements chimiques différents.

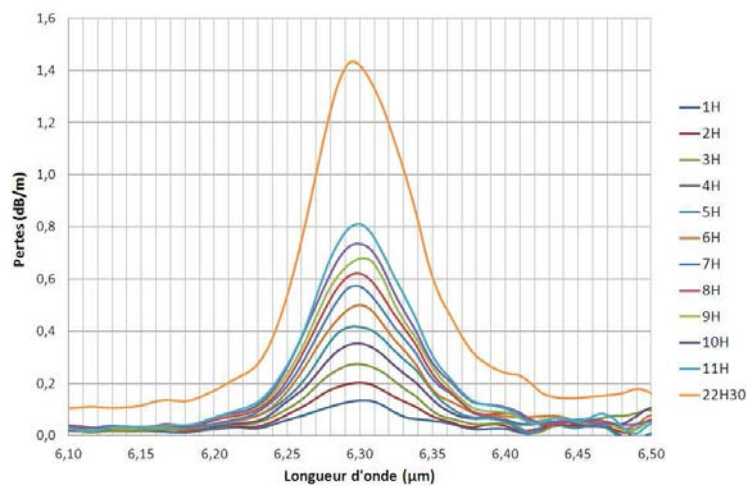


Figure III. 30 : Evolution des pertes optiques de la bande d'absorption liée à la présence d'H₂O

On constate que la bande d'absorption à 6,32 μm, correspondant à la présence d'eau moléculaire, évolue très rapidement. Après 22H30 les pertes ont augmenté de plus de 1,4 dB/m. Tout comme dans le cas précédent, la mesure suivante à T0+91H n'a pas pu être obtenue car les vibrations des liaisons H₂O absorbait tout le signal injecté au sein du cœur de la fibre.

La cinétique de vieillissement des bandes d'absorption O-H et H₂O a été évaluée à partir des valeurs des pertes à 2,8 et 6,32 μm respectivement. Le résultat est présenté dans la Figure III.31.

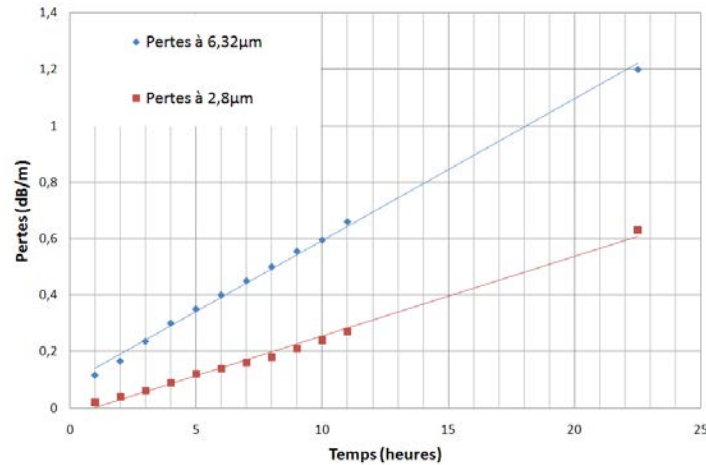


Figure III. 31 : Cinétique du début de vieillissement à 2,8 et 6,32 μm

L'augmentation des pertes dans le temps au début du vieillissement évolue de manière linéaire à la fois dans le cas de la bande d'absorption O-H et dans celui de la bande d'absorption H₂O. Les données obtenues ne permettent pas de savoir si on atteint un seuil de pollution et à partir de quand ce seuil serait atteint.

III. 5.4.2 Comparaison du vieillissement à la lumière du jour et dans le noir

La composition As₄₀S₆₀ est connue pour être photosensible [22, 23]. Afin de vérifier si cette photosensibilité de l'As₄₀S₆₀ a un impact sur l'évolution de la transmission dans le temps des mesures d'atténuation par la méthode du « cut back » ont été réalisées sur deux tronçons d'une même fibre. Après le fibrage, soit à t=T₀, les valeurs des pertes optiques des deux tronçons ont été mesurées. Les tronçons ont été conservés de manière à effectuer une seconde mesure à T₀+42 jours. Au cours de ces 42 jours ils ont été exposés à l'air et l'humidité ambiante, en revanche l'un des tronçons a été conservé à l'abri de la lumière contrairement à l'autre.

Dans un premier temps, l'état de surface des fibres vieilles a été observé au microscope optique. Les images obtenues sont présentées dans la Figure III.32.

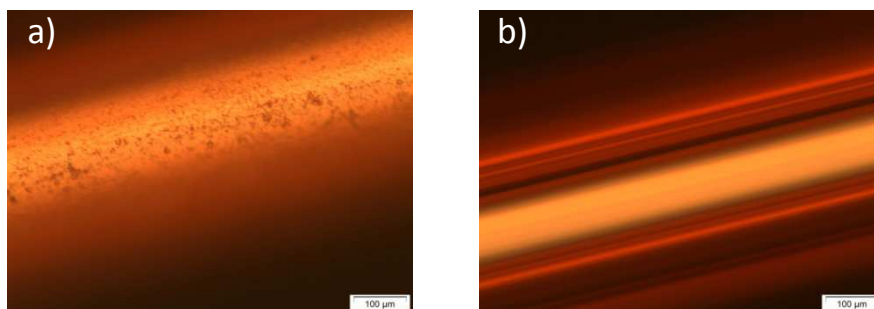


Figure III. 32 : Etat de surface des fibres ayant vieilli 42 jours a) fibre exposée à la lumière du jour b) fibre conservée dans le noir.

On remarque que la fibre ayant vieilli à la lumière du jour présente une multitude de petits cristaux tandis que la fibre conservée dans le noir a une surface lisse et sans défauts. Le verre As₄₀S₆₀ est ainsi photosensible et cristallise lorsqu'il est exposé à la lumière du jour.

Les valeurs des pertes optiques obtenues après 42 jours de vieillissement ont été superposées dans la Figure III.33 et sont comparées aux pertes initiales à t=T₀. Un alliage Gallium-étain a été appliqué

sur les fibres de manière à vider les modes de gaine et n'obtenir ainsi que les pertes du cœur de la fibre. Cependant, du fait de sa surface altérée, l'alliage adhérerait mal à la fibre ayant été exposée à la lumière du jour rendant le vidage de la gaine incomplet. Cette mesure (courbe rouge) correspond ainsi aux pertes optiques de l'ensemble cœur-gaine. Les pertes de la fibre ayant été exposée à la lumière du soleil sont plus importantes que celles de la fibre ayant été conservée à l'abri de la lumière. Ce résultat est cohérent avec l'état de surface dégradé de la fibre. Les pertes dues aux cristaux sont indépendantes de la longueur d'onde car les cristaux sont plus gros que les longueurs d'onde utilisées.

Par ailleurs, on remarque que quelles que soient les conditions de vieillissement, au bout de 42 jours des bandes d'absorption liées aux liaisons O-H et H₂O apparaissent. La bande d'absorption correspondant à la liaison O-H à 2,92 μm a augmenté de manière tellement importante que le signal est totalement absorbé. On ne peut donc connaître la valeur des pertes optiques à cette longueur d'onde. L'harmonique de cette bande d'absorption apparaît dans les deux cas à 1,92 μm , on note toutefois un vieillissement plus important pour la fibre exposée à la lumière du jour. Par ailleurs des pertes apparaissent également autour de 5,44 μm que la fibre soit exposée à la lumière ou non. L'identification de cette large bande d'absorption n'a pas été établie.

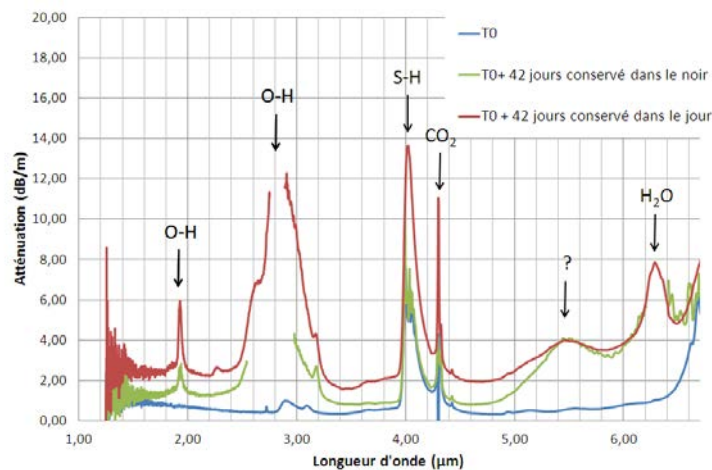


Figure III. 33 : Evolution des pertes optiques d'une fibre As₄₀S₆₀ Nr=1 exposée à la lumière du jour (courbe rouge) ou conservée dans le noir (courbe verte).

Ce résultat montre que les fibres microstructurées As₄₀S₆₀ sont très sensibles dans le temps pour une utilisation dans les fenêtres de transmission atmosphériques 3-5 μm et 8-12 μm . M. Saito a montré sur une fibre monoindice As₄₀S₆₀ de diamètre 0,7mm avec un revêtement Téflon que, bien que conservée dans une atmosphère avec un taux d'humidité inférieur à 10%, les bandes d'absorption liées aux liaisons O-H et H₂O apparaissent [24]. Nos fibres étant constituées de trous d'air, l'interaction entre le verre et l'environnement extérieur est d'autant plus important. Elles sont donc davantage sensibles à l'environnement extérieur que les fibres monoindices. Cette composition semble toutefois plus stable à la longueur d'onde des télécommunications, en effet à 1,55 μm les pertes optiques à t=T0 et t=T0+42jours (vieillissement dans le noir) sont voisines.

Bilan de l'étude vieillissement des fibres de composition As₄₀S₆₀ : les bandes d'absorption O-H Et H₂O s'accroissent dès les premières heures qui suivent le fibrage. De plus, la comparaison de l'évolution de

la transmission d'une fibre non-protégée de l'exposition à la lumière et d'une fibre conservée dans le noir indique que l'exposition à la lumière du jour accélère la cinétique de pollution. Des phénomènes de photo-oxydation semblent donc intervenir.

III. 5.5 Evolution de la transmission d'une fibre de composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$

L'évolution de la transmission d'une fibre microstructurée $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentant un cœur de $20\mu\text{m}$ a été observée. Des mesures d'atténuation ont été réalisées sur une période de 4 mois. Le résultat est reporté dans la Figure III.34.

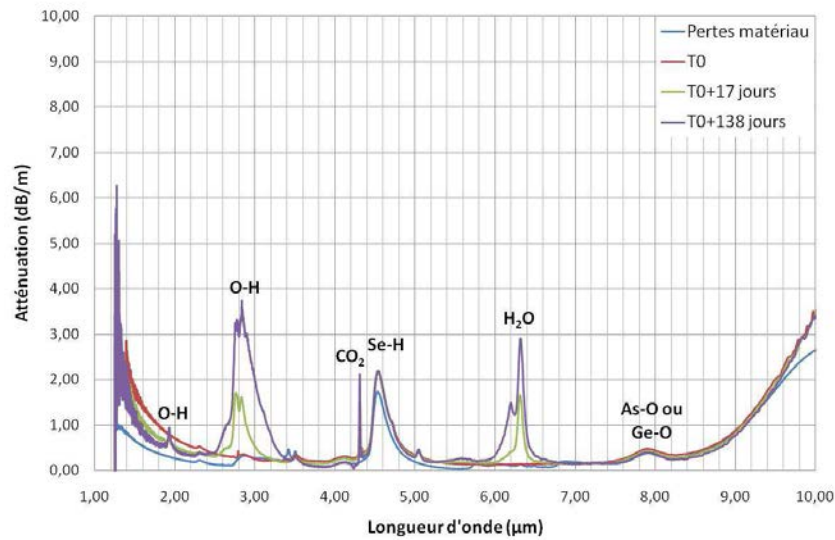


Figure III. 34 : Evolution des pertes optiques du cœur d'une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$.

On constate qu'après deux semaines d'exposition à l'atmosphère ambiante, deux bandes d'absorption absentes à T0 sont apparues. En effet, aux alentours de $2,8\mu\text{m}$ une bande d'absorption traduit la présence de liaisons O-H et une seconde bande centrée à $6,32\mu\text{m}$ indique la présence d'eau moléculaire. Après 138 jours on observe que l'intensité de ces bandes d'absorption a augmenté et qu'elles se sont élargies à leur base. De plus une troisième bande d'absorption apparaît à $1,92\mu\text{m}$. C'est une harmonique de la bande O-H à $2,8\mu\text{m}$.

L'évolution des pertes optiques dans le temps a également été visualisé en direct en plaçant un tronçon de fibre sur le spectromètre FTIR. La mesure à $t=T0$ a servie de référence et d'autres mesures ont été prises dans le temps. Les pertes en transmission des bandes d'absorption ont été converties en dB/m et sont présentées dans les Figures III.35 et III.36.

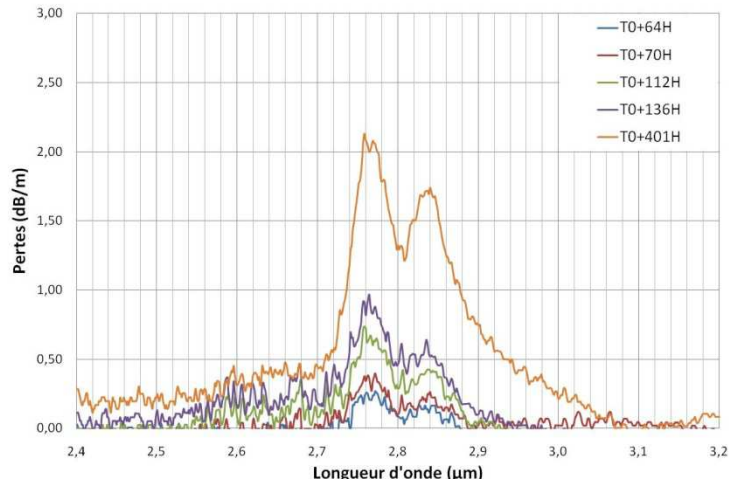


Figure III. 35 : Evolution des pertes optiques dues à la présence de liaisons O-H.

Deux jours après le fibrage on observe déjà une augmentation des pertes aux alentours de $2,8\mu\text{m}$ indiquant la présence de liaisons O-H. A T0+401 heures soit après 17 jours cette bande d'absorption occasionne des pertes s'élevant à plus de 2 dB/m.

En ce qui concerne la bande d'absorption à $6,32\mu\text{m}$ on l'aperçoit également 2 jours après le fibrage et après 17 jours les pertes s'élèvent à 1,8dB/m.

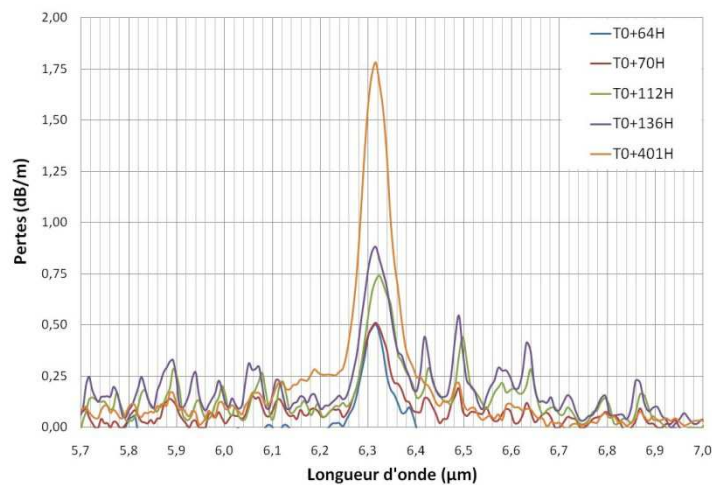


Figure III. 36 : Evolution des pertes optiques de la bande d'absorption liée à la présence d' H_2O .

La cinétique de vieillissement de ces bandes d'absorption O-H et H_2O a été évaluée à partir des valeurs des pertes à $2,83\mu\text{m}$ et $6,32\mu\text{m}$ respectivement. Le résultat est présenté dans la Figure III.37.

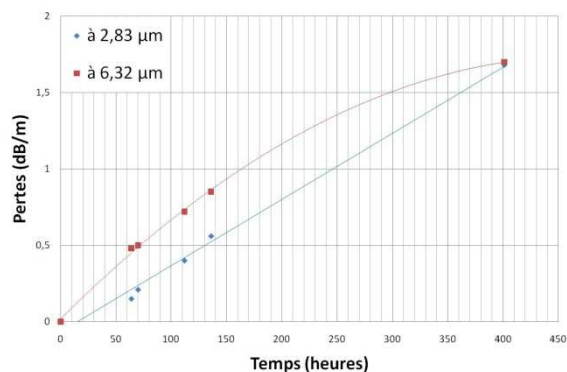


Figure III. 37 : Cinétique du début de vieillissement à $2,8$ et $6,32\mu\text{m}$.

Dans le cas de la bande d'absorption O-H à $2,83\mu\text{m}$, l'évolution des pertes semble linéaire dans le temps sur la durée de l'observation. En revanche, dans le cas de la bande d'absorption traduisant la présence d'eau moléculaire, les pertes n'évoluent pas linéairement. La cinétique ralentie dans le temps ce qui indique qu'on tend vers une saturation.

Bilan de l'étude vieillissement de la fibre de composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$: Les bandes d'absorption liées aux liaisons O-H et H_2O apparaissent quelques jours après le fibrage. En revanche, le fond continu et les pertes à $1,55\mu\text{m}$ n'évoluent pas dans les 4 mois qui suivent le fibrage.

III. 6 Conclusion

Les différentes compositions de verres étudiées au cours de cette thèse ont fait l'objet d'investigations afin d'obtenir des fibres optiques présentant des pertes les plus faibles possible. Une attention particulière a été portée à la purification de ces matériaux via des étapes de distillations et l'emploi d'espèces réactives. Ces procédés ont été optimisés pour chaque composition de verre.

Lorsque les purifications ont abouti à un résultat satisfaisant et reproductible, l'intérêt s'est porté sur les pertes des fibres microstructurées. En effet, la mise en forme du verre peut engendrer de nouvelles pertes optiques. Ainsi, une fois les paramètres du moulage et du fibrage optimisés, des comparaisons ont été faites entre les pertes matériau et les pertes des fibres microstructurées afin d'évaluer l'impact de la mise en forme. Les résultats montrent que pour les quatre compositions de verre (TAS, $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$) la mise en forme par moulage puis fibrage n'apporte pas ou peu de pertes additionnelles comparées aux pertes matériau. Les résultats concernant les pertes optiques des fibres microstructurées sont récapitulés dans le *Tableau III.3*. Les pertes optiques obtenues à l'issue des purifications sont au meilleur niveau de l'état de l'art, excepté pour la composition $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ qui présente toujours une bande S-H importante.

Tableau III. 3 : les pertes optiques obtenues pour les compositions de verre ayant fait l'objet d'une étude.

Composition	Pertes des fibres microstructurées « fraîches »					
	Fond continu	O-H (1,9 μm)	O-H (2,8 μm)	Se-H (4,55 μm)	S-H (4,0 μm)	H ₂ O (6,32 μm)
$\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ (avec oxydes)	0,1 à 0,3 dB/m	NON	3 à 7 dB/m	NON	-	1 à 3 dB/m
$\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ (sans oxydes)	0,2 à 0,5 dB/m	NON	NON	3 à 4 dB/m	-	NON
TAS	0,1 à 0,3 dB/m	NON	NON	0,5 à 1 dB/m	-	NON
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}$	0,5 dB/m	NON	1dB/m	-	6 à 15 dB/m	NON
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$	0,1 à 0,3 dB/m	NON	NON	2 à 3 dB/m	-	NON

Enfin, une étude de l'évolution dans le temps de la transmission des fibres optiques microstructurées de ces quatre même compositions de verre a été menée sur des fibres présentant toutes la même géométrie : une couronne de trous. Le cœur des fibres présente un diamètre d'environ 20-25 μm . Les résultats sont résumés dans le *Tableau III. 4*. On constate des comportements différents d'une composition de verre à une autre. Le seul verre qui n'a pas montré d'évolution de transmission dans le temps, et ce même après plus de deux ans, est le verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ comportant des oxydes initialement. Le verre TAS et le verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ dépourvu d'oxydes sont relativement stables, après un an et demi deux bandes d'absorption traduisent une oxydation, cependant l'intensité de celles-ci se limite à quelques dixièmes de dB/m. Les fibres issues des compositions $\text{Ge}_{10}\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ en revanche montrent une cinétique d'oxydation beaucoup plus rapide. Dans le cas du verre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ les bandes d'absorption liées à la présence d'oxydes sont visibles dès quelques jours et dans le cas de la composition $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ elles apparaissent seulement quelques heures après le fibrage.

Tableau III. 4 : Evolution des pertes optiques des fibres microstructurées étudiées

Composition	Evolution des pertes dans le temps		
	O-H (à 1,9 μ m)	O-H (à 2,8 μ m)	H ₂ O (à 6,32 μ m)
As ₃₈ Se ₆₂ (avec oxydes)	n'apparaît pas jusqu'à 805 jours	Pas d'évolution observée	Pas d'évolution observée
As ₃₈ Se ₆₂ (sans oxydes)	n'apparaît pas jusqu'à 707 jours	+ 0,6 dB/m en 707 jours	+ 0,6 dB/m en 707 jours
TAS	-	+ 0,35 dB/m en 652 jours	+ 0,2 dB/m en 652 jours
As ₄₀ S ₆₀	+2,3 dB/m en 42 jours	Plus de signal après 3 jours	+ 6,8 dB/m en 42 jours
Ge ₁₀ As ₂₂ Se ₆₈	+ 0,3 dB/m en 138 jours	+ 3 dB/m en 138 jours	+ 2,5 dB/m en 138 jours

Cette étude apporte des données qu'on ne trouve pas dans la littérature. Le vieillissement optique de fibres en verre de chalcogénure est rapporté dans quelques articles cependant il s'agit de fibre monoindices et non de fibres optiques microstructurées. Or du fait de la présence des trous d'air, les interfaces air-verre sont beaucoup plus importantes dans le cas des MOFs ce qui rend ces fibres plus sensibles à l'environnement extérieur.

Toutefois, l'étude réalisée peut être complétée sur plusieurs aspects. En effet, entre deux mesures d'atténuation les fibres n'ont pas été soumises à un flux lumineux. Ainsi l'étude effectuée ne prend pas en compte des conditions d'utilisation réelles avec une utilisation plus régulière des fibres.

Par ailleurs, toutes les fibres dont l'évolution de la transmission dans le temps a été étudiée présentent la même géométrie. Il serait intéressant de voir les différences de cinétique d'oxydation pour une même composition vitreuse en fonction de la géométrie de la microstructure.

D'autre part, dans cette étude seul le vieillissement optique des fibres a été observé, il serait également intéressant d'étudier également le vieillissement mécanique.

Enfin, les pertes observées à 1,55 μ m sont affectées par des pertes par courbure. Il n'a donc pas été possible de conclure sur une éventuelle dégradation de la transmission des fibres dans le temps à cette longueur d'onde. Si toutefois une dégradation a lieu, elle ne prédomine pas par rapport aux pertes par courbure.

Lors de cette étude les fibres ont été exposées à la lumière et à l'atmosphère extérieure. L'application d'un revêtement polymère permettrait de protéger la surface des fibres et ainsi éviter toutes dégradations due à l'exposition à la lumière. Par ailleurs, pour contrer le vieillissement optique une voie envisageable consisterait à injecter un gaz neutre au sein des trous constituant la microstructure et d'obstruer les extrémités de la fibre.

III. 7 Références

- [1] C. Kittel, "Physique de l'état solide", *Dunod*, (1998).
- [2] H. C. van de Hulst, "Light scattering by small particles", (1981).
- [3] J. Troles, L. Brilland, F. Smektala, P. Houizot, F. Désévéday, Q. Coulombier, N. Traynor, T. Chartier, T. N. Nguyen, J. L. Adam and G. Renversez, "Chalcogenide Microstructured Fibers for Infrared Systems, Elaboration Modelization, and Characterization", *Fiber and Integrated Optics*, 28(1), p.11-26, (2009).
- [4] T. P. White, B. T. Kuhlmeier, R. C. McPhedran, D. Maystre, G. Renversez, C. M. de Sterke and L. C. Botten, "Multipole method for microstructured optical fibers. I. Formulation", *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(10), p.2322-2330, (2002).
- [5] B. T. Kuhlmeier, T. P. White, G. Renversez, D. Maystre, L. C. Botten, C. M. de Sterke and R. C. McPhedran, "Multipole method for microstructured optical fibers. II. Implementation and results", *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(10), p.2331-2340, (2002).
- [6] L. Brilland, F. Smektala, G. Renversez, T. Chartier, J. Troles, T. Nguyen, N. Traynor and A. Monteville, "Fabrication of complex structures of Holey Fibers in Chalcogenide glass", *Opt. Express*, 14(3), p.1280-1285, (2006).
- [7] M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, G. E. Snopatin, V. S. Shiryayev and V. G. Plotnichenko, "High-Purity Glasses Based on Arsenic Chalcogenides", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 3(2), p.341-349, (2001).
- [8] F. Desevedavy, "Fibres optiques microstructurées à base de verres de chalcogénure pour applications dans le domaine des télécommunications et le moyen IR", *Thèse de l'Université de Rennes1*, (2008).
- [9] D. Lezal, J. Pedlikova, J. Gurovic and R. Vogt, "The preparation of chalcogenide glasses in chlorine reactive atmosphere." *Ceramics (Praha)*, 40(2), p.55, (1996).
- [10] G.G. Devyatikh, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, G.E. Snopatin, E.M. Dianov and V. G. Plotnichenko, "Recent developments in As-S glass fibres", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256 (p.318-322, (1999).
- [11] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, B. Cole, P. Pureza, F. H. Kung and I. D. Aggarwal, "Fabrication of Arsenic Sulfide Optical Fiber with Low Hydrogen Impurities", *Journal of the American Ceramic Society*, 85(8), p.2056-2058, (2002).
- [12] W. A. King, A. G. Clare and W. C. Lacourse, "Laboratory preparation of highly pure As₂Se₃ glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 181(p.231-237, (1995).
- [13] V. S. Shiryayev, M. F. Churbanov, E. M. Dianov and V. G. Plotnichenko, "Recent progress in preparation of chalcogenide As-Se-Te glasses with low impurity content", (2005).
- [14] J. Troles, Q. Coulombier, G. Canat, M. Duhant, W. Renard, P. Toupin, L. Calvez, G. Renversez, F. Smektala, M. El Amraoui, J. L. Adam, T. Chartier, D. Mechin and L. Brilland, "Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm", *Opt. Express*, 18(25), p.26647-26654, (2010).
- [15] G. E. Snopatin, V. S. Shiryayev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov and M. F. Churbanov, "High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics", *Inorganic Materials*, 45(13), p.1439–1460, (2009).

- [16] C. T. Moynihan, P.B. Macedo, M.S. Maklad, R.K. Mohr and R. E. Howard, "Intrinsic and impurity infrared absorption in As₂Se₃ glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 17(3), p.369-385, (1975).
- [17] F. Désévéday, G. Renversez, L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, Q. Coulombier, F. Smektala, N. Traynor and J.-L. Adam, "Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared", *Appl. Opt.*, 47(32), p.6014-6021, (2008).
- [18] G. G. Devyatykh, M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, E. M. Dianov and V. G. Plotnichenko, "Middle infrared As-S, As-Se, Ge-As-Se chalcogenide glass fibres", *International Journal of Optoelectronics*, 7(2), p.237-254, (1992).
- [19] J. Kobelke, J. Kirchhof, K. Schuster and A. Schwuchow, "Effects of carbon, hydrocarbon and hydroxide impurities on praseodymium doped arsenic sulfide based glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284(1-3), p.123-127, (2001).
- [20] P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome 13 (1) : oxygène, ozone, oxydes, eau oxygénée, la combustion, soufre, sélénium, tellure, polonium", (1960).
- [21] P. Lucas, A. A. Wilhelm, M. Videa, C. Boussard-Pledel and B. Bureau, "Chemical stability of chalcogenide infrared glass fibers", *Corrosion Science*, 50(7), p.2047-2052, (2008).
- [22] C. Florea, L. Busse, J. Sanghera, B. Shaw and I. Aggarwal, "A simple phenomenological study of photodarkening in As₂S₃ glasses", *Optical Materials*, 34(8), p.1389-1393, (2012).
- [23] V. I. Mikla, "Photoinduced structural changes and related phenomena in amorphous arsenic chalcogenides", *Journal of Physics-Condensed Matter*, 8(4), p.429-448, (1996).
- [24] M. Saito, "Optical loss increase in an As-S glass infrared fiber due to water diffusion", *Appl. Opt.*, 26(2), p.202-203, (1987).

Chapitre IV :

Elaboration d'un capteur d'espèces chimiques

SOMMAIRE

IV. 1	INTRODUCTION	112
IV. 2	PRINCIPE DE LA DETECTION D'UNE SUBSTANCE	113
IV. 2.1	LA METHODE FEWS (FIBER EVANESCENT WAVE SPECTROSCOPY).....	113
IV. 2.2	PARAMETRES IMPORTANTS POUR UNE FIBRE DEDIEE A LA DETECTION.....	114
IV. 2.2.1	<i>Propriétés optiques de la fibre.....</i>	<i>114</i>
IV. 2.2.2	<i>Longueur de la zone de détection.....</i>	<i>114</i>
IV. 2.2.3	<i>Le diamètre de la fibre.....</i>	<i>114</i>
IV. 2.2.4	<i>Cas des fibres optiques microstructurées</i>	<i>115</i>
IV. 3	ELABORATION D'UN CAPTEUR EN UTILISANT UNE MOF A 6 TROUS SUR-GONFLES.....	116
IV. 3.1	PRINCIPE	116
IV. 3.2	ELIMINATION DE LA GAINÉ PAR ATTAQUE CHIMIQUE	116
IV. 3.3	ELIMINATION DE LA GAINÉ PAR ABRASION MECANIQUE	117
IV. 4	ELABORATION D'UNE FIBRE FENDUE PAR MOULAGE	119
IV. 4.1	PRINCIPE	119
IV. 4.2	PREMIERE CONFIGURATION : 5 CAPILLAIRES SUR LA PREMIERE COURONNE.....	119
IV. 4.3	DEUXIEME CONFIGURATION : 6 CAPILLAIRES SUR LA PREMIERE COURONNE DE TROUS ET 11 SUR LA DEUXIEME.....	121
IV. 4.4	TROISIEME CONFIGURATION : 1 CAPILLAIRE SUR LA PREMIERE COURONNE ET 11 SUR LA DEUXIEME.....	122
IV. 5	ESSAIS DE DETECTION DE LIQUIDES	124
IV. 5.1	PROCEDURE EXPERIMENTALE	124
IV. 5.2	RESULTATS DE DETECTION	124
IV. 6	CONCLUSION	126
IV. 7	REFERENCES	128

IV. 1 Introduction

La détection d'espèces chimiques est d'une grande importance dans des domaines variés tels que l'environnement, la santé et la défense. Par exemple, un intérêt se porte aujourd'hui sur la détection de polluants dans les eaux souterraines, en médecine de nouvelles méthodes pour diagnostiquer des maladies *in situ* sont envisagées, en agroalimentaire il est nécessaire de pouvoir déceler la présence d'agents pathogènes rapidement dans la chaîne de production et la détection de matières dangereuses est identifiée comme l'un des besoins prioritaires pour la défense et la sécurité.

La plupart des molécules organiques et des espèces biochimiques ont des liaisons qui vibrent à des fréquences correspondant au domaine infrarouge. La transmission des fibres en verre de chalcogénure coïncide avec ce domaine spectral. Il est donc envisageable de réaliser un capteur à partir de telles fibres. Des fibres monoindices en verre de chalcogénure ont déjà montré leur potentiel de détection. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la réalisation d'une fibre optique microstructurée présentant une géométrie adaptée à la détection de substances.

Plusieurs approches ont été testées afin d'obtenir une fibre microstructurée permettant la détection d'espèces chimiques. Cependant, quelle que soit la méthode d'élaboration envisagée, la géométrie désirée reste commune : il s'agit de réaliser une fibre optique microstructurée dont le cœur est partiellement exposé à l'environnement extérieur. L'intérêt d'une telle géométrie est de confiner l'énergie du faisceau infrarouge injecté dans le cœur se trouvant au contact de la fente. Ainsi plus le cœur est petit et plus le champ évanescent rayonnera en profondeur dans la fente. Par conséquent, si un milieu absorbant se trouve dans la fente il sera possible de l'identifier.

Dans un premier temps, ce chapitre comprend des explications sur la détection d'espèces chimiques à l'aide de fibres optiques. Ensuite, les différentes approches envisagées pour élaborer une fibre capteur sont décrites. On distinguera la conception d'un capteur à partir d'une fibre microstructurée à 6 trous sur-gonflés et la fabrication d'une fibre fendue par moulage. Enfin, ce chapitre comporte les résultats de premiers essais obtenus à partir de détection dans les liquides.

IV. 2 Principe de la détection d'une substance

IV. 2.1 La méthode FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy)

Plaçons-nous dans le cas d'une fibre monoindice placée dans un milieu non-absorbant. Lorsqu'un faisceau se propage au sein d'une fibre optique multimode, il se réfléchit de multiple fois à l'interface air/verre. Chacune de ces réflexions génère un champ électromagnétique qui induit un champ évanescent à la surface de la fibre [1]. Une illustration de ce champ évanescent est donnée dans la Figure IV. 1.

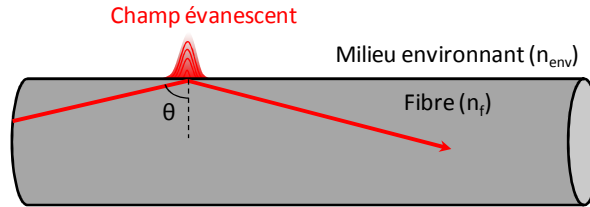


Figure IV.1 : Représentation schématique du champ évanescent induit par réflexion totale interne dans un milieu non-absorbant.

La profondeur de pénétration des ondes évanescentes d_p , dans un diélectrique placé à l'interface de la fibre, dépend de plusieurs facteurs : de la longueur d'onde λ , de l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à la normale θ et des indices de réfraction de la fibre n_f et du milieu environnant n_{env} . D'après Harrick [2], la relation entre ces différents paramètres est donnée par l'Equation IV. 1.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_f^2 \sin^2 \theta - n_{env}^2}} \quad \text{Equation IV. 1}$$

La profondeur de pénétration dans le cas des fibres en verre de chalcogénure est inférieure au micromètre pour des longueurs d'onde comprises entre 2 et 12 μm . Par exemple, pour $n_f=2,8$, $n_{env}=1,3$, $\theta=60^\circ$ et $\lambda=5\mu\text{m}$, d_p est environ égal à 0,4 μm . Le champ évanescent reste donc localisé au voisinage de l'interface. Cependant, l'expérience montre que cette valeur est suffisante pour permettre l'utilisation de ces fibres pour la spectroscopie par ondes évanescentes dans des contextes variés [3, 4].

Dans le cas d'un milieu non absorbant, comme l'air, l'indice de réfraction du milieu est réel. Lorsque la condition de réflexion totale interne est respectée, le coefficient de réflexion R est égal à 1. Par contre, lorsqu'un milieu absorbant est en contact avec la fibre, le coefficient de réflexion prend la forme d'un nombre complexe dont le module n'est plus égal à 1 : sa valeur est fonction des fréquences d'absorption ν du milieu étudié. De même, l'indice de réfraction $\tilde{n}$ dans un milieu absorbant est complexe ($\tilde{n}=n+ik$). Ainsi, dans un milieu absorbant, une partie de l'intensité lumineuse s'échappe alors à l'extérieur de la fibre ($I_{fuite}(\nu)$) et les champs électromagnétiques correspondants sont absorbés par le milieu environnant. Il s'agit de la réflexion totale atténuée (ATR pour Attenuated Total Reflection). L'intensité du signal récupéré en sortie de fibre, $I_0 - I_{fuite}(\nu)$ constitue une signature spectroscopique du milieu en contact avec la fibre (signature infrarouge dans le cas des fibres en verre de chalcogénure). L'étude de ce signal, obtenu sous la forme d'un spectre, permet d'identifier et de quantifier les substances à analyser. Le spectre d'absorption est donné par la relation suivante :

$$A = \log_{10} \frac{I_{ref}}{I_{ech}} \quad \text{Equation IV. 2}$$

I_{ref} représente l'intensité mesurée lorsque la fibre est dans l'air et I_{ech} l'intensité mesurée lorsque la fibre est au contact d'une substance absorbante. Les expressions de I_{ref} et I_{ech} sont données dans les Equations IV. 3 et IV. 4 respectivement.

$$I_{ref}(\theta, \lambda) = R^N(\theta, n_f, k_f, n_{air}, k_{air}) \times I_0(\theta, \lambda) \quad \text{Equation IV. 3}$$

$$I_{ech}(\theta, \lambda) = R^N(\theta, n_f, k_f, n_{ech}, k_{ech}) \times I_0(\theta, \lambda) \quad \text{Equation IV. 4}$$

Avec : N: le nombre de réflexions

I_0 : l'intensité injectée

k: partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu environnant

La partie imaginaire de l'indice de réfraction $\tilde{n}$ est directement reliée au coefficient d'absorption du milieu absorbant $\alpha(\lambda)$ par la relation suivante :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad \text{Equation IV. 5}$$

Ce principe de détection du signal est le même que pour un cristal ATR. Cependant pour éviter les confusions avec les cristaux ATR on utilise l'acronyme FEWS (pour Fiber Evanescent Wave Spectroscopy) pour évoquer la méthode de détection lorsque celle-ci emploie des fibres optiques en tant que capteurs.

IV. 2.2 Paramètres importants pour une fibre dédiée à la détection

La qualité des mesures de détection est principalement régie par les propriétés optiques de la fibre et par les propriétés rattachées à la géométrie du capteur.

IV. 2.2.1 Propriétés optiques de la fibre

Les propriétés optiques de la fibre sont essentiellement liées à la composition vitreuse choisie pour fabriquer la fibre. D'un point de vue optique, il est souhaitable que la fenêtre de transmission du verre soit la plus large possible afin de permettre l'analyse du plus grand nombre d'espèces chimiques notamment dans l'infrarouge, domaine dans lequel se trouve la plupart des signatures spectroscopiques des composés chimiques. Par ailleurs, la fibre doit posséder des pertes les plus faibles possible. En effet, les zones spectrales affectées par des pertes élevées sont à l'origine d'un mauvais rapport signal/bruit qui occasionne des spectres de mauvaise qualité et donc plus difficilement interprétables.

IV. 2.2.2 Longueur de la zone de détection

La longueur de détection, appelée zone sensible, correspond à la longueur de fibre en contact avec la substance à détecter. Des études précédentes sur les fibres en verre de chalcogénure ont montré, logiquement, que la sensibilité du capteur est fonction de cette zone sensible. Plus la longueur de fibre en contact avec la substance analysée est grande, meilleure est la sensibilité du capteur. De la même façon, la fibre détecte d'autant plus facilement une entité chimique qu'elle est en grande concentration dans la solution [5, 6].

IV. 2.2.3 Le diamètre de la fibre

Le diamètre de la fibre au niveau de la zone de contact avec la substance à analyser a une influence sur la sensibilité de la sonde spectroscopique. Cette observation s'explique par l'augmentation du

nombre de réflexions totales des rayons lumineux à l'interface fibre/environnement extérieur quand le diamètre de la fibre diminue. Ceci est schématisé dans la *Figure IV. 2*.

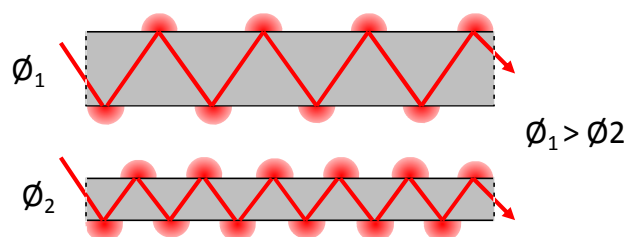


Figure IV. 2 : Nombre de réflexions totales dans une fibre en fonction de son diamètre.

Ainsi, pour une même longueur de contact avec une substance, plus le diamètre de la fibre est petit et plus le signal injecté est absorbé. Il en ressort donc une meilleure sensibilité de détection traduite par des bandes d'absorption plus intenses sur le spectre obtenu.

La configuration des fibres effilées présente un double intérêt pour la détection. D'une part, comme on vient de le voir, l'effilement permet d'accroître la sensibilité de détection, la zone au diamètre réduit représente ainsi la zone sensible du capteur. Le second avantage de cette configuration est de pouvoir injecter un maximum de signal grâce à un diamètre important en entrée.

IV. 2.2.4 Cas des fibres optiques microstructurées

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, de nombreux articles relatent l'utilisation de fibres en verre de chalcogénure pour la détection d'espèces chimiques cependant il s'agit de fibres monoindices [7-10]. A ce jour, seul un article rapporte l'utilisation de MOF en verre de chalcogénure pour la détection [11]. Dans cet article, du CO_2 injecté dans la microstructure d'une fibre As-Se présentant 3 couronnes a été détecté.

Dans les présents travaux, il n'est pas question de remplir les trous de la microstructure par la substance à analyser, une autre approche est envisagée. Elle consiste à ce que le cœur de la fibre soit exposé à l'environnement extérieur comme représenté sur la *Figure IV. 3*. Ainsi, une substance placée au contact du cœur pourra être détectée grâce au champ évanescent rayonnant dans la fente qui donne accès au cœur de la fibre.

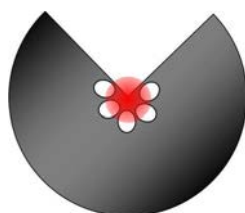


Figure IV. 3 : Principe de détection avec une fibre optique microstructurée.

Dans ce type de configuration, le champ évanescent peut atteindre plusieurs dizaines de pourcents [12-14]. Une telle évanescente est très difficile à obtenir (voire impossible, pour des raisons mécaniques) avec une fibre monoindice classique. Ainsi, en comparaison avec des fibres monoindices, l'avantage de cette configuration est d'avoir une bonne sensibilité grâce à un petit diamètre de cœur tout en conservant une aisance à la manipulation du fait d'un diamètre extérieur plus important.

IV. 3 Elaboration d'un capteur en utilisant une MOF à 6 trous sur-gonflés

IV. 3.1 Principe

L'idée consiste à utiliser la fibre TAS présentant 6 trous sur-gonflés présentée dans la *Figure IV. 4* et d'éliminer localement la gaine afin que le cœur soit partiellement exposé au milieu environnant. Cela revient à enlever les 80µm de matière séparant le cœur de l'environnement extérieur sur une longueur de fibre choisie.

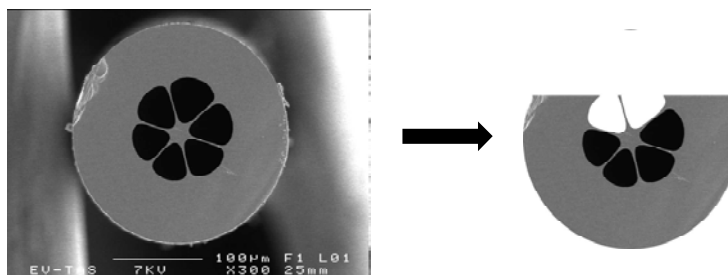


Figure IV.4 : Fibre TAS présentant 6 trous sur-gonflés utilisée pour concevoir un capteur (à gauche) et géométrie de fibre visée après élimination d'une partie de la gaine (à droite).

Afin d'éliminer la gaine deux solutions ont été envisagées : l'attaque chimique et l'abrasion mécanique.

IV. 3.2 Elimination de la gaine par attaque chimique

Pour permettre uniquement une attaque locale de la fibre, du polymère UV a été utilisé afin de protéger les zones que l'on souhaite conserver intactes. Pour ce faire, la fibre est courbée dans un capillaire en borosilicate de 1,4mm de diamètre extérieur. Un polymère UV est versé à l'état liquide à l'intérieur du capillaire et est solidifié par polymérisation à l'aide de rayons ultra-violetts (*cf. Figure IV. 5*). Le capillaire est ensuite éliminé par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique.

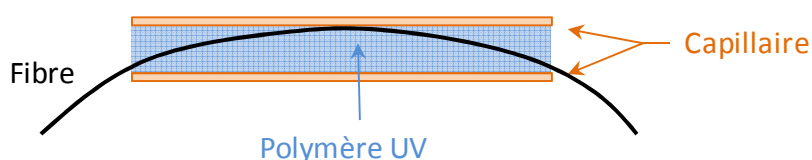


Figure IV. 5 : Fibre courbée maintenue dans du polymère.

La fibre est ainsi protégée sur l'ensemble de son contour. Cependant, du fait de la courbure l'épaisseur du polymère est très fine sur le haut. Un coton-tige imbibé de dichlorométhane permet de dissoudre cette fine pellicule et de rendre ainsi une partie de la fibre exposée à l'air. La photo prise au microscope optique et présentée dans la *Figure IV. 6* montre qu'une partie de la fibre est bien à nu après la dissolution locale du polymère. Grâce au reflet de la lumière du microscope sur la fibre on devine l'aspect lisse de cette dernière avant l'attaque chimique.

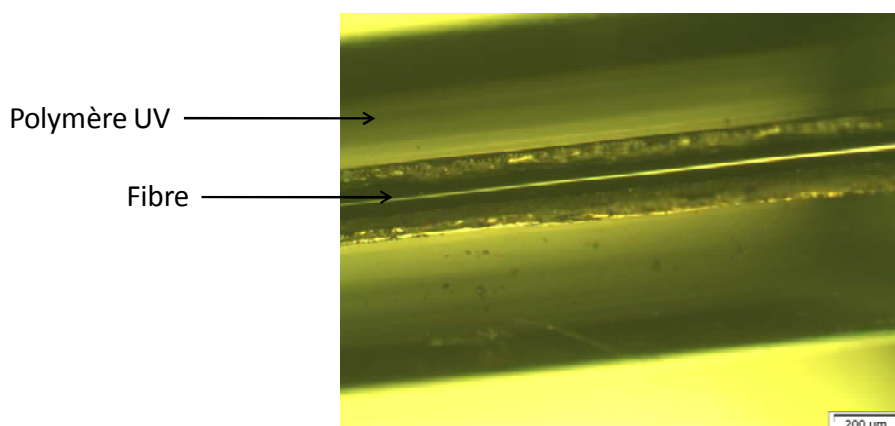


Figure IV. 6 : Fibre maintenue dans le polymère UV et exposée localement à l'environnement extérieur.

L'attaque chimique a ensuite été réalisée par une solution dite « piranha » qui est composée d'un mélange d'eau oxygénée et d'acide sulfurique concentré. En effet, les travaux de D. Le Coq [15] ont montré que la dissolution du verre TAS par une solution piranha est congruente. Cependant nous avons constaté que cette solution n'est pas stable dans le temps, la vitesse de dissolution du verre décroît avec le temps. Or pour éliminer uniquement la gaine de verre entourant et éviter la propagation de la solution dans la microstructure il est nécessaire de connaître avec précision la vitesse de dissolution du verre.

Les essais réalisés pour éliminer la gaine n'ont pas été concluants car après attaque chimique on observe une rugosité de la fibre (cf Figure IV. 7) ce qui est en désaccord avec une dissolution congruente. Par ailleurs, les observations au microscope optique montrent que le polymère UV protégeant la fibre est également détérioré par la solution piranha.

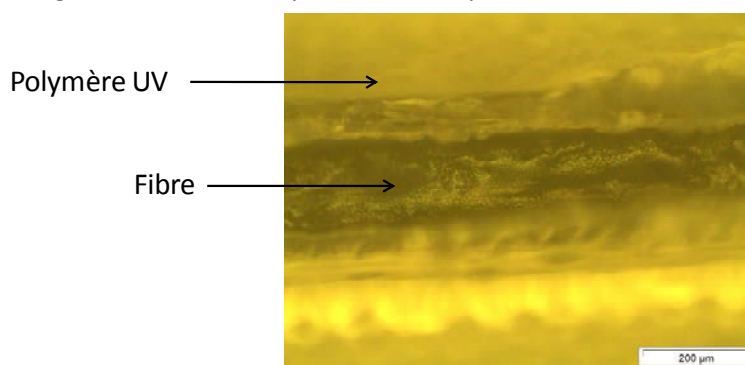


Figure IV. 7 : Photo de la fibre maintenue dans le polymère après immersion dans une solution piranha.

Ainsi, le manque de précision de l'attaque chimique, du point de vue de l'homogénéité de l'attaque ainsi que du contrôle de la vitesse de dissolution nous a amené à envisager une nouvelle méthode pour éliminer la gaine.

IV. 3.3 Elimination de la gaine par abrasion mécanique

La seconde approche tentée pour éliminer la gaine de verre a consisté à placer la fibre sur un support et à usiner la gaine par polissage. Le positionnement de la fibre sur le support choisi, en l'occurrence une lamelle de microscope, est représenté dans la Figure IV.8.

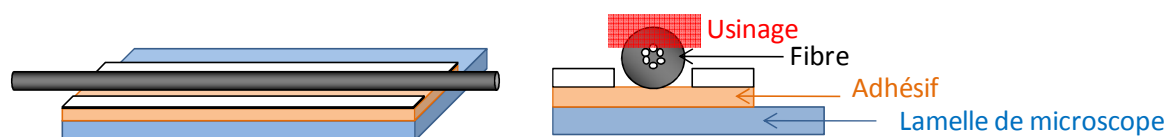


Figure IV. 8 : Maintien de la fibre sur un support.

L'usinage manuel à l'aide de papier de verre permet d'exposer le cœur à l'environnement extérieur. Il faut arrêter l'abrasion à temps afin de ne pas endommager le cœur. Un contrôle de l'usinage à l'aide du microscope optique est ainsi nécessaire. La Figure IV. 9 présente des photos de la surface de la fibre prises à différents moments au cours de l'abrasion.

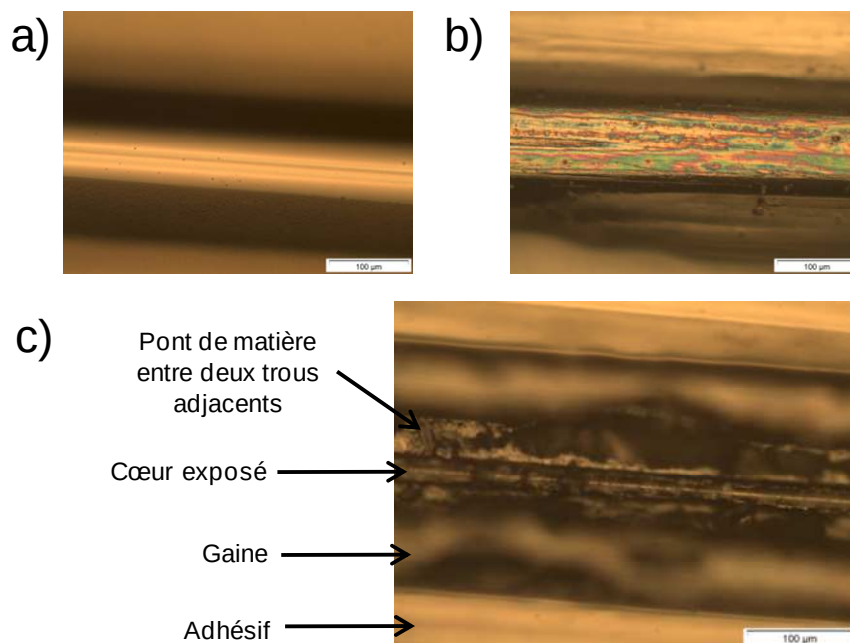


Figure IV. 9 : Photos de la MOF prises au microscope optique a) avant b) au cours et c) après l'abrasion de la gaine.

On constate sur la Figure IV. 9 c) qu'il est bel et bien possible d'exposer le cœur de la fibre à l'environnement extérieur. On observe en effet celui-ci après quelques minutes de polissage. On peut également observer un pont de matière entre deux trous adjacents partiellement cassé.

Ceci prouve la faisabilité d'obtenir une fibre à cœur exposé par abrasion mécanique. Cependant, plusieurs inconvénients de la méthode ont été relevés. Tout d'abord, le fait que l'abrasion soit manuelle pose des problèmes de précision et de reproductibilité de l'usinage. Lors des tentatives, il est souvent arrivé que la fibre casse avant même que le cœur ne soit visible au microscope optique. Bien que le maintien de la fibre paraisse suffisant à première vue, les contraintes appliquées sur la fibre peuvent causer des ruptures. Par ailleurs, les deux extrémités de la lamelle constituent des points de fragilité.

On notera, dans le cadre de cette approche, qu'un montage plus automatisé et moins « manuel » permettrait d'obtenir des fibres à cœur exposé de façon plus reproductible.

IV. 4 Elaboration d'une fibre fendue par moulage

IV. 4.1 Principe

Une autre approche pour élaborer un capteur a consisté à élaborer une MOF présentant une fente depuis le cœur de la fibre jusqu'à l'extérieur. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode du moulage décrite dans le *Chapitre II*. Le moule en silice a donc été modifié afin de créer une fente courant le long de la préforme.

On rappelle que le moule en silice est conçu à partir de guides microstructurés en silice dans lesquels on enfle des capillaires également en silice. Afin de réaliser la fente, les guides en silice sont usinés à l'aide d'une scie circulaire. Dans un axe déterminé, plusieurs rondelles en silice constituant le guide sont éliminées et le tube manchon maintenant ces rondelles est ouvert (*cf. Figure IV. 10*). Dans cette ouverture on enfle une « barrette » de capillaires conçue à partir de capillaires qui se jouxtent les uns aux autres. Dans la *Figure IV. 10*, cette « barrette » est représentée par les points noirs. Les autres capillaires sont enfilés de façon classique dans les rondelles du guide, ils définissent la géométrie de la microstructure.

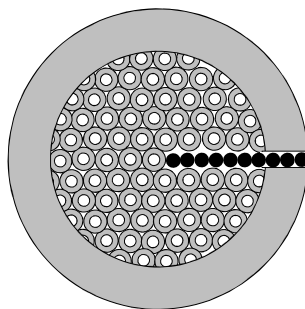


Figure IV. 10 : Usinage des guides en silice pour créer la fente.

Au fur et à mesure des tentatives nous avons rencontré plusieurs problèmes de mise en forme, la configuration du moule a donc évolué afin d'obtenir une géométrie de MOF appropriée à la détection. En fonction des configurations, le nombre et la position des capillaires au sein des guides en silice changent et la profondeur de la fente réalisée est plus ou moins grande.

A l'issue du moulage on récupère une préforme qui présente, au niveau où se trouvait la barrette, des trous séparés par des parois de verre présentant des épaisseurs de l'ordre du dixième de millimètre. Celles-ci sont éliminées à l'aide d'un fil diamanté.

IV. 4.2 Première configuration : 5 capillaires sur la première couronne

Les premiers essais ont été réalisés avec un moule constitué de guides de 16mm de diamètre. Comme le présente la *Figure IV. 11*, la fente a été créée de façon à ce qu'elle atteigne la première couronne de trous et qu'elle touche ainsi la rondelle en silice centrale du guide. Dans cette configuration, le moule est composé de 5 capillaires positionnés sur la première couronne de trous. Ils sont représentés en rouge sur la *Figure IV. 11*.

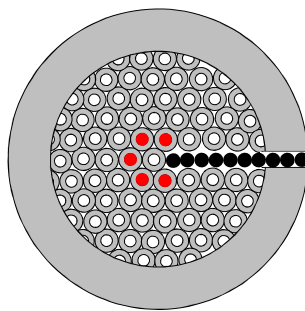


Figure IV. 11 : Positionnement des capillaires au sein du moule en silice pour la réalisation d'une fibre fendue présentant une couronne de trous.

La Figure IV. 12 présente des exemples de géométries de fibre obtenues à partir d'une préforme $As_{38}Se_{62}$ présentant une couronne de trous. Les trois géométries présentées sont issues de la même préforme, elles correspondent à des tronçons différents d'une fibre. Les trous de la microstructure sont gonflés progressivement au cours du fibrage en augmentant la pression injectée dans les trous. Le diamètre extérieur de la fibre est égal à 250 μm environ.

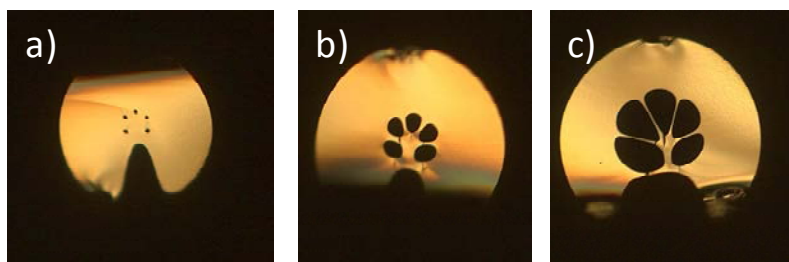


Figure IV. 12 : Evolution de la géométrie de la fibre fendue Nr=1 au cours du fibrage.

Ces photos prises au microscope optique permettent de déceler plusieurs problèmes de mise en forme. Tout d'abord, on constate que la fente est trop éloignée de la microstructure. Cela a plusieurs conséquences : d'une part les ponts de matière entre la fente et les deux trous voisins sont trop épais et d'autre part le cœur est trop éloigné de l'environnement extérieur. Par ailleurs, on constate qu'il est difficile de maîtriser la géométrie de la fibre au cours du fibrage. On remarque en effet sur la Figure IV. 12 c) que la forme et la dimension des cinq trous de la microstructure sont variables. De plus, l'ouverture de la fente se produit d'elle-même au cours du fibrage. Selon les tentatives, l'écartement obtenu a été plus ou moins grand et la maîtrise de la tension ne permet pas de l'accentuer ou au contraire de le limiter.

Un faisceau d'un laser monochromatique ($\lambda=1,55\mu m$) a été injecté dans la fibre. L'observation en champ proche du faisceau en sortie de fibre a été réalisée grâce à une caméra infrarouge. Les images capturées sont présentées dans la Figure IV.13.

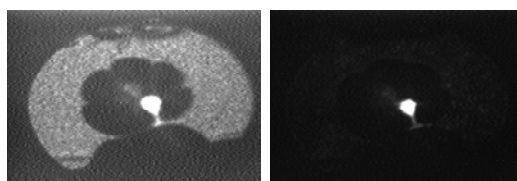


Figure IV. 13 : Observation en champ proche d'un faisceau monochromatique ($\lambda=1,55\mu m$) en sortie de fibre sans (à gauche) et avec (à droite) application d'un alliage Ga-Sn sur la surface de la fibre.

Ces images confirment que le cœur n'est pas en contact avec l'environnement extérieur. On remarque en effet que la majeure partie de l'énergie injectée n'est pas au contact de la fente. Ainsi la géométrie de la fibre n'est pas adaptée à la détection. Par ailleurs, on remarque que l'énergie fuit légèrement du cœur lorsque les ponts de matière sont trop épais.

Ces observations nous ont ainsi amené à modifier la conception du moule en silice.

IV. 4.3 Deuxième configuration : 6 capillaires sur la première couronne de trous et 11 sur la deuxième

Une seconde couronne de trous a été ajoutée afin de limiter les fuites de lumière du cœur vers la gaine notamment au niveau des ponts de matière entre la fente et les trous voisins. Les essais suivants ont donc été réalisés avec un moule de 20mm de diamètre constitué de 17 capillaires dont 6 sur la première couronne et 11 sur la deuxième (*cf. configuration de la Figure IV. 14*). Dans ce cas, la barrette ne touche plus la rondelle en silice centrale du guide mais une rondelle de la première couronne dans laquelle un capillaire est enfilé.

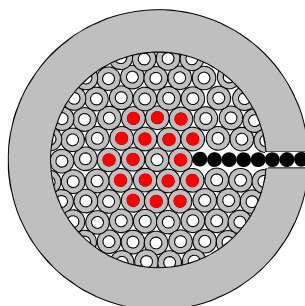


Figure IV. 14 : Positionnement des capillaires au sein du moule en silice pour la réalisation d'une fibre fendue présentant deux couronnes de trous.

Un exemple de préforme conçue à partir du verre $As_{38}Se_{62}$ est présenté dans la *Figure IV. 15*.



Figure IV. 15 : Préforme d'une fibre fendue présentant deux couronnes de trous.

Cette disposition des capillaires au sein du moule en silice a été utilisée pour plusieurs tentatives. Un premier exemple de fibre obtenue est présenté dans la *Figure IV.16*.

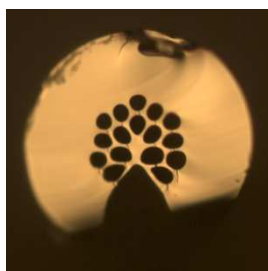


Figure IV. 16 : Fibre fendue présentant deux couronnes de trous.

En comparaison avec la fibre présentant une seule couronne de trous, on remarque que la géométrie est plus régulière. L'ajout d'une seconde couronne permet de confiner la lumière dans le cœur de la fibre à partir de trous présentant des diamètres plus petits. Il en ressort une meilleure maîtrise de la géométrie. Par ailleurs, on constate que la fente est au contact du cœur de la fibre mais celui-ci présente une forme elliptique. Les essais de détection à partir de cette fibre n'ont pas été concluants, la signature infrarouge des espèces chimiques placées au contact de la fibre ne ressortait pas sur les spectres. Du fait de la forme elliptique du cœur, l'énergie injectée n'est pas confinée à proximité de la fente, le champ évanescent ne s'étend donc pas suffisamment dans la fente pour permettre une interaction avec l'espèce chimique en présence.

Lors des différentes tentatives, une fibre présentant une géométrie plus adaptée à la détection à toutefois été obtenue [16]. Des images MEB de cette fibre sont présentées dans la *Figure IV.17*.

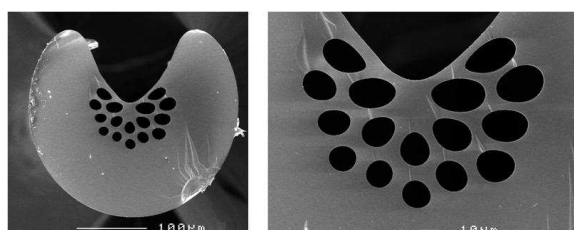


Figure IV. 17 : Photos MEB de la fibre microstructurée à cœur exposé.

Cette fibre est appelée « fibre Microstructurée à Cœur Exposé » (MCE). Elle présente un diamètre extérieur de 290µm et le diamètre du cœur est égal à 15µm. La section du cœur de cette fibre est suffisamment circulaire pour que l'énergie confinée soit au contact de la fente. Ainsi, la détection d'espèces chimiques a été testée à partir de cette fibre. Les résultats obtenus sont présentés dans le *paragraphe IV. 5* intitulé « Essais de détection ».

IV. 4.4 Troisième configuration : 1 capillaire sur la première couronne et 11 sur la deuxième

Le manque de reproductibilité de mise en forme nous a amené à imaginer une troisième configuration de moule. Le positionnement de la barrette et des capillaires est représenté dans la *Figure IV. 18*. Dans ce cas, le moule de 16mm de diamètre est constitué d'une seule couronne de trous mais contrairement à la première configuration, il ne s'agit pas de la couronne entourant la rondelle centrale mais de la suivante. Elle est ainsi constituée de 11 capillaires. La barrette est prolongée d'un capillaire positionné sur une rondelle adjacente à la rondelle centrale. Ainsi, contrairement aux deux premiers moules élaborés, la fente s'avance dans le cœur. Ceci est en effet conçu dans le but de s'assurer que l'énergie injectée soit bien au contact de la fente et par conséquent de la substance à analyser.

On note également que dans cette configuration, le diamètre du cœur est plus grand que dans les deux premières. En effet, pour une fibre de 250µm de diamètre extérieur, le diamètre du cœur avoisinerait 60µm. Une telle dimension est défavorable à une bonne sensibilité de détection. L'idée est donc de réaliser des effilements de la fibre qui serait obtenue afin de réduire le diamètre du cœur et d'accroître le champ évanescent. De plus, comme nous l'avons évoqué au début de ce chapitre, la

zone effilée constitue un capteur sensible et le diamètre plus important en entrée facilite l'injection du signal, deux avantages pour une bonne détection.

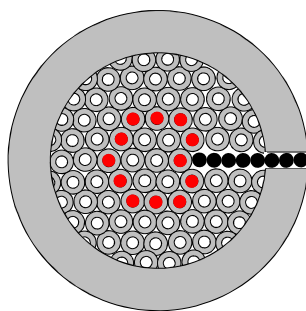


Figure IV. 18 : Positionnement des capillaires au sein du moule en silice de la troisième configuration.

Dans un premier temps nous avons tenté de réaliser des préformes de 16mm de diamètre. Lors de l'élimination des parois de verre dans la fente, les préformes obtenues se sont cassées en deux dans le prolongement de la fente (cf. Figures IV.19). Ceci traduit une fragilité mécanique qui n'avait pas été relevée précédemment.



Figure IV. 19 : Exemples de préformes de 16mm de diamètre cassées en deux.

Afin de résoudre ce problème de fragilité mécanique, nous avons tenté de réaliser une préforme plus volumineuse. Une tentative de moulage d'une préforme de 20mm de diamètre a alors été réalisée. La photo de la préforme obtenue est présentée dans la Figure IV.20.



Figure IV. 20 : Préforme de 20mm de diamètre pour la réalisation d'une fibre fendue.

L'augmentation du volume a permis d'obtenir une préforme plus solide et il a ainsi été possible de procéder au fibrage. Les différentes géométries de fibres obtenues au cours du fibrage sont présentées dans la Figure IV. 21.

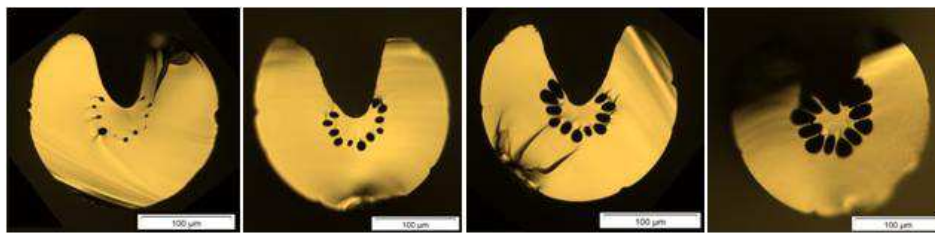


Figure IV. 21 : Fibres fendues obtenues à partir de la préforme de 20mm de diamètre présentant une fente qui se prolonge dans le cœur.

On constate que la fente est cette fois ci bien au contact du cœur de la fibre. Cependant malgré une pollution extérieure, la fibre a cristallisé en surface au cours du fibrage. Il n'a donc pas été possible de maîtriser la géométrie de la microstructure. Cette configuration reste toutefois prometteuse mais il faudrait réitérer les tentatives pour confirmer la faisabilité et la reproductibilité de la mise en forme.

IV. 5 Essais de détection de liquides

IV. 5.1 Procédure expérimentale

Les détections ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR Bruker Tensor 37. Une première mesure est effectuée sans milieu absorbant en contact avec la fibre. Cette mesure sert de référence. Ensuite un second spectre est enregistré alors que 2cm de fibre sont immergés dans une phase liquide.

Il a été démontré que l'absorption d'une onde évanescente est inversement proportionnelle au diamètre de la fibre pour une même longueur d'interaction [3]. Ainsi une réduction du diamètre d'une fibre améliore la sensibilité de détection de celle-ci. Afin d'évaluer les capacités de détection de la fibre MCE, les mesures de détection ont également été réalisées sur deux fibres monoindices pour comparaison : l'une présentant un diamètre de 250µm et l'autre un diamètre de 110µm. Dans le cas de la fibre MCE, on rappelle que la fibre utilisée est celle présentée dans la *Figure IV. 17*. Les mesures de détection ont été réalisées dans deux configurations différentes : lorsque le signal est injecté à la fois dans le cœur et dans la gaine et quand les modes de gaine sont éliminés grâce à l'application d'un alliage Ga-Sn en surface de fibre. Ainsi pour chaque substance à analyser, 4 spectres ont été obtenus.

IV. 5.2 Résultats de détection

Les essais de détection ont été réalisés avec les solvants à disposition. Ainsi, ont été placés au contact de la fibre : de l'acétone (100% vol.), de l'isopropanol (100% vol.), de l'éthanol (100% vol.) et du dichlorométhane (100% vol.). Quel que soit le liquide analysé, les sensibilités à la détection de chacune des fibres sont équivalentes. La *Figure IV. 22* présente à titre d'exemple les résultats obtenus pour la détection de l'acétone.

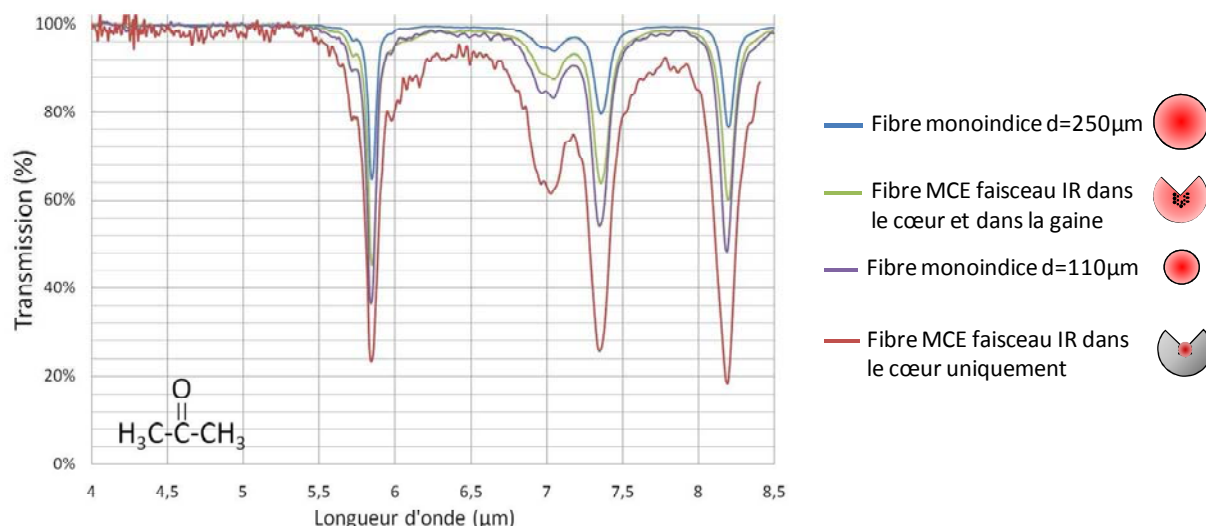


Figure IV. 22 : Détection de l'acétone à partir de fibres monoindices et de la fibre MCE.

Quelle que soit la fibre utilisée on parvient à obtenir la signature infrarouge de l'acétone. Le pic d'absorption observé à 5,8μm, par exemple, correspond à la vibration de la double liaison C=O typique des cétones. Cependant, on remarque que l'absorption est plus ou moins importante d'une fibre à l'autre. Entre la fibre monoindice de diamètre 250μm et la fibre MCE avec l'énergie dans le cœur et dans la gaine (courbes bleue et violette respectivement) c'est la fibre MCE qui présente la plus grande sensibilité bien que son diamètre extérieur (290μm) soit plus grand. Ceci s'explique par la brisure de la symétrie qui conduit davantage de réflexions en surface de fibre. La sensibilité de la fibre MCE est proche de celle de la fibre monoindice de diamètre 110μm. La meilleure configuration du point de vue de la sensibilité de détection est obtenue avec la fibre MCE lorsque l'analyse concerne seulement les informations provenant de la lumière injectée dans le cœur. Pour cette analyse les informations provenant de la lumière guidée dans la gaine de la fibre sont éliminées en appliquant un alliage Ga-Sn sur la surface de la fibre. En effet, l'application de ce revêtement supprime tous les modes de gaine. Un meilleur contraste est alors observé bien que le cœur de 15μm de diamètre ne soit que partiellement exposé au solvant. Dans ce cas l'interaction entre le faisceau guidé et le liquide a lieu à la surface du cœur, là où l'onde évanescente est plus intense.

La détection à partir d'une fibre monoindice de diamètre 15μm aboutirait probablement à un meilleur contraste que celui obtenu avec la fibre MCE. Toutefois, une fibre présentant un si petit diamètre extérieur serait fragile et par conséquent difficile à manipuler.

IV. 6 Conclusion

Trois voies ont été envisagées pour élaborer un capteur d'espèces chimiques à partir d'une fibre optique microstructurée en verre de chalcogénure. Les deux premières ont consisté à éliminer la gaine de verre d'une MOF à 6 trous sur-gonflés. L'attaque chimique et l'abrasion mécanique de la gaine ont été les deux solutions abordées. La dernière approche pour obtenir une fibre à cœur exposé a consisté à adapter le moule en silice afin de concevoir une préforme qui présente une fente depuis le cœur jusqu'à l'extérieur.

En ce qui concerne l'élimination de la gaine par attaque chimique, la dissolution du verre TAS dans la solution piranha (mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée) s'est révélée être non-congruente. Ceci pose des problèmes dans le contrôle de l'attaque. Il n'a donc pas été possible d'exposer le cœur de la MOF à l'environnement extérieur par cette voie. Elle n'a donc pas été retenue.

L'abrasion mécanique de la gaine de verre de la MOF avec papier du verre a permis d'obtenir des fibres à cœur exposé. La faisabilité de cette approche est donc confirmée. En revanche, la méthode manuelle n'est pas suffisamment précise et reproductible. Ainsi, il n'a pas été possible d'aller jusqu'aux essais de détection à cause de cassures des fibres usinées. Toutefois, cette approche est intéressante et la mise au point d'un montage automatisé pourrait permettre d'obtenir plus facilement des fibres capteur.

Enfin, la réalisation de fibres à cœur exposé par moulage a été entreprise. L'étape déterminante réside dans la conception du moule en silice qu'il faut adapter pour pouvoir créer une fente et ainsi permettre l'ouverture du cœur sur l'environnement extérieur. La configuration du moule en silice a évolué aux cours des différentes tentatives. En effet, les premiers essais, réalisés avec une couronne de trous ont montré des problèmes de maîtrise de la mise en forme au cours du fibrage conduisant à des géométries de fibres non-adaptées à la détection. En conséquence, une deuxième configuration de moule a été envisagée afin d'obtenir une fibre présentant deux couronnes de trous. A partir d'une telle configuration il a été possible d'obtenir une MOF à cœur exposée présentant une géométrie adaptée à la détection et des essais de détection de solvants ont été réalisés. Cependant, un manque de reproductibilité de la méthode a été noté. Certains essais ont en effet abouti à des fibres dont la fente est trop éloignée du cœur, ce qui est rédhibitoire pour une bonne sensibilité à la détection. Ainsi une troisième configuration a été envisagée afin de s'assurer que le cœur soit au contact de la fente. Dans cette configuration les capillaires sont positionnés sur la deuxième couronne et la fente se prolonge jusqu'à la première couronne. Cette configuration a été pensée afin d'obtenir une fibre à cœur exposé présentant un diamètre de cœur de plusieurs dizaines de micromètres. Une telle fibre ne serait pas très sensible, l'idée serait alors de l'effiler afin de réduire le diamètre du cœur le plus possible et ainsi d'augmenter l'évanescence du signal injecté et donc la sensibilité à la détection. Bien que plusieurs préformes aient été obtenues, elles se sont cassées avant le fibrage ce qui traduit la fragilité mécanique de cette configuration. Dans de futures tentatives il serait intéressant de réaliser cette configuration sur un moule non plus de 16mm mais de 20mm de diamètre. En effet, l'augmentation du volume de la préforme pourrait éventuellement permettre de minimiser cette fragilité mécanique.

En ce qui concerne les essais de détection réalisés à partir d'une fibre à cœur exposé présentant deux couronnes de trous, les résultats montrent que lorsque l'on confine la lumière injectée dans le cœur de la fibre, on obtient une sensibilité accrue. En effet, dans ce cas la fibre élaborée présente une meilleure sensibilité qu'une fibre monoindice présentant un diamètre deux fois plus petit.

L'effilement d'une fibre à cœur exposée est une voie à envisagée afin d'accroître davantage la sensibilité des fibres élaborées. L'obtention de fibres dont les diamètres de cœur seraient inférieurs aux longueurs d'onde injectées ($<10\text{ }\mu\text{m}$) devrait en effet permettre d'accentuer l'évanescence de signal.

IV. 7 Références

- [1] J. P. Pérez, R. Carles and R. Fleckinger, "Electromagnétisme", *Masson*, (1996).
- [2] N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", *W. Sons*, (1967).
- [3] P. Lucas, M. A. Solis, D. L. Coq, C. Juncker, M. R. Riley, J. Collier, D. E. Boesewetter, C. Boussard-Pledel and B. Bureau, "Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(2), p.355-362, (2006).
- [4] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J. L. Adam, J. Troles, H. L. Ma, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley and J. H. Simmons, "Recent advances in chalcogenide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345(p.276-283, (2004).
- [5] J. S. Sanghera, F. H. Kung, P. C. Pureza, V. Q. Nguyen, R. E. Miklos and I. D. Aggarwal, "Infrared evanescent-absorption spectroscopy with chalcogenide glass-fiber", *Applied Optics*, 33(27), p.6315-6322, (1994).
- [6] J. Lucas, X. H. Zhang, K. LeFoulgoc, G. Fonteneau and E. Fogret, "Non-oxide glasses for optical waveguide applications", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203(p.127-134, (1996).
- [7] M. L. Brandily, V. Monbet, B. Bureau, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, J. L. Adam and O. Sire, "Identification of foodborne pathogens within food matrices by IR spectroscopy", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 160(1), p.202-206, (2011).
- [8] J. Keirsse, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, O. Sire, B. Bureau, B. Turlin, P. Leroyer and J. Lucas, "Chalcogenide glass fibers used as biosensors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326 à 327(0), p.430-433, (2003).
- [9] K. Michel, B. Bureau, C. Boussard-Pledel, T. Jouan, J. L. Adam, K. Staubmann and T. Baumann, "Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101(1-2), p.252-259, (2004).
- [10] K. Michel, B. Bureau, C. Pouvreau, J. C. Sangleboeuf, C. Boussard-Pledel, T. Jouan, T. Rouxel, J. L. Adam, K. Staubmann, H. Steiner, T. Baumann, A. Katzir, J. Bayona and W. Konz, "Development of a chalcogenide glass fiber device for in situ pollutant detection", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327(0), p.434-438, (2003).
- [11] F. Charpentier, B. Bureau, J. Troles, C. Boussard-Pledel, K. Michel-Le Pierrès, F. Smektala and J.-L. Adam, "Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers", *Optical Materials*, 31(3), p.496-500, (2009).
- [12] T. Palmisano, F. Prudenizano, S. C. Warren-Smith and T. M. Monroe, "Design of exposed-core fiber for methadone monitoring in biological fluids", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(8-9), p.2000-2004, (2011).
- [13] S. C. Warren-Smith, S. Afshar V and T. M. Monroe, "Theoretical study of liquid-immersed exposed-core microstructured optical fibers for sensing", *Opt. Express*, 16(12), p.9034-9045, (2008).
- [14] T. M. Monroe, S. Warren-Smith, E. P. Scharfner, A. François, S. Heng, H. Ebendorff-Heidepriem and S. Afshar V, "Sensing with suspended-core optical fibers", *Optical Fiber Technology*, 16(6), p.343-356, (2010).
- [15] D. L. Coq, "Nouvelle méthode d'élaboration de fibres optiques double indice en verre de chalcogénures. Application à la spectroscopie infrarouge." *Université de Rennes1*, (2002).
- [16] P. Toupin, L. Brilland, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, D. Mechin, J.-L. Adam and J. Troles, "Comparison between chalcogenide glass single index and microstructured exposed-core fibers for chemical sensing", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 0), (2013).

Chapitre V :

Observations d'effets non-linéaires dans les
fibres optiques microstructurées élaborées

SOMMAIRE

V. 1	INTRODUCTION	130
V. 2	INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON-LINEAIRE	132
V. 2.1	ORIGINE DE LA NON-LINEARITE OPTIQUE	132
V. 2.2	EFFETS NON-LINEAIRES DU TROISIEME ORDRE	133
V. 2.2.1	<i>L'effet Kerr et l'automodulation de phase</i>	<i>133</i>
V. 2.2.2	<i>Mélange à quatre ondes.....</i>	<i>133</i>
V. 2.2.3	<i>Diffusion Raman.....</i>	<i>135</i>
V. 2.2.4	<i>Diffusion Brillouin.....</i>	<i>136</i>
V. 3	GENERATION DE SUPERCONTINUUM	138
V. 3.1	CONDITIONS D'OBTENTION D'UN SUPERCONTINUUM.....	138
V. 3.2	CHOIX DU MATERIAU	139
V. 3.3	CHOIX DE LA GEOMETRIE.....	140
V. 3.4	DISPOSITIF DE CARACTERISATION DES FIBRES.....	142
V. 3.5	RESULTATS OBTENUS AVEC LA COMPOSITION $As_{38}Se_{62}$	143
V. 3.5.1	<i>Résultats préliminaires : en régime nanoseconde</i>	<i>143</i>
V. 3.5.2	<i>Résultats en régime picoseconde.....</i>	<i>144</i>
V. 3.6	RESULTATS OBTENUS EN REGIME PICOSECONDE AVEC LA COMPOSITION $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$	146
V. 3.6.1	<i>Fibre à cœur suspendu effilée</i>	<i>146</i>
V. 3.6.2	<i>Fibres présentant un caractère monomode.....</i>	<i>146</i>
V. 3.7	BILAN DES ESSAIS POUR LA GENERATION DE SUPERCONTINUUM	147
V. 4	TRAITEMENT DE SIGNAUX TOUT-OPTIQUE A 1,55μM	148
V. 4.1	MOYENS D'EVALUER LA QUALITE DES SIGNAUX	148
V. 4.1.1	<i>Diagramme de l'œil</i>	<i>148</i>
V. 4.1.2	<i>Mesure du BER.....</i>	<i>148</i>
V. 4.2	CHOIX DU MATERIAU ET DE LA GEOMETRIE DE LA FIBRE	149
V. 4.3	CONVERSION DE LONGUEURS D'ONDE	150
V. 4.3.1	<i>Résultats préliminaires : fibres de composition $As_{38}Se_{62}$.....</i>	<i>150</i>
V. 4.3.2	<i>Résultats obtenus avec la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$.....</i>	<i>151</i>
V. 4.3.3	<i>Qualité du signal converti</i>	<i>152</i>
V. 4.4	DEMULTIPLEXAGE.....	154
V. 4.4.1	<i>Le principe.....</i>	<i>154</i>
V. 4.4.2	<i>Résultats</i>	<i>154</i>
V. 4.5	BILAN SUR LES EXPERIENCES DE TRAITEMENT DU SIGNAL TOUT-OPTIQUE A 1,55 μ M	155
V. 5	LASER BRILLOUIN A FIBRE.....	156
V. 5.1	CONTEXTE DE L'ETUDE.....	156
V. 5.2	CHOIX DU MATERIAU ET DE LA GEOMETRIE	156
V. 5.3	LE DISPOSITIF.....	157
V. 5.4	SEUIL LASER	158
V. 5.5	ONDES STOKES D'ORDRES SUPERIEURS	159
V. 6	CONCLUSION	160
V. 7	REFERENCES	161

V. 1 Introduction

Seulement quelques mois après la première mise en œuvre d'une source laser par Maiman en 1960 [1], Franken et al. réalisèrent la première démonstration de la génération de la seconde harmonique à 2ω à partir d'un faisceau laser à la fréquence ω [2]. Pour se faire, ils propagèrent le faisceau d'un laser à rubis à 694,3nm à travers un cristal de quartz et observèrent la création d'un faisceau de lumière ultraviolette à 347,2nm. Par la suite, de nombreuses études ont porté sur les effets optiques non-linéaires dans les matériaux.

Dans un premier temps, ce chapitre comporte une explication sur l'origine des effets non-linéaires. On verra ainsi que seuls les effets non-linéaires du troisième ordre peuvent être observés dans les verres. Les mécanismes à l'origine des effets non-linéaires observés au cours de ces travaux seront décrits. On évoquera ainsi des effets non-linéaires élastiques tels que l'automodulation de phase et le mélange à quatre ondes et des effets non-linéaires inélastiques comme les phénomènes de diffusions Raman et Brillouin stimulées.

A travers ce chapitre, on remarquera le travail collaboratif qui a été effectué afin de tester les capacités des fibres élaborées vis-à-vis de la conversion de longueurs d'onde. En effet, ces travaux s'inscrivent dans divers projets.

Tout d'abord, un partenariat avec l'ONERA à Palaiseau et l'Institut Fresnel de Marseille a été entrepris dans le but de générer un supercontinuum dans le moyen infrarouge. L'acronyme du projet associé est CONFIAN (pour CONTinuum à Fibres Infrarouges hAutement Non linéaires). L'objectif de ce projet réside dans l'élaboration de nouvelles sources dans le moyen infrarouge. En effet, actuellement les sources large bande les plus courantes émettant dans ce domaine spectral sont les corps noirs. Cependant ceux-ci présentent une forte divergence et sont peu lumineux. La génération de supercontinuum constitue une voie pour obtenir de nouvelles sources. Elle se base sur l'élargissement spectral d'une impulsion par des processus non-linéaires. Ce projet a débuté un an avant cette thèse. On évoquera ainsi les résultats obtenus antérieurement avec les fibres de composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ avant de présenter les résultats obtenus avec la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$.

Ensuite, deux collaborations ont été effectuées avec le laboratoire FOTON à Lannion. L'une d'entre elles a été dédiée au traitement de signaux tout optique aux longueurs d'onde des télécommunications par fibre. L'objectif de cette coopération est de réaliser des systèmes de transmission de données à des débits supérieurs à 50 Gb/s. Pour ce faire, l'idée consiste à s'affranchir des conversions entre composants optiques et électroniques qui limitent le débit des données transférées en réalisant des systèmes dit « tout-optiques ». Les fibres hautement non-linéaires permettraient à la fois le transport et la conversion de données. On verra ainsi des exemples de conversions de longueurs d'onde et de démultiplexage de données à haut débit.

Le second partenariat avec le laboratoire FOTON s'inscrit dans le cadre du projet ATOS (Antenne acoustique en technologie Tout Optique pour la Surveillance). Notre participation à ce projet a consisté à élaborer des fibres optiques microstructurées afin de réaliser un laser à fibre Brillouin compact et peu gourmand en énergie. En effet, l'utilisation de matériaux présentant un gain Brillouin important permet de réduire la longueur de fibre utile. De ce fait les verres de chalcogénure

représentent de bons candidats. D'autre part, les fibres présentant des aires effectives réduites permettent de confiner la lumière et d'exalter les effets non-linéaires. L'augmentation des effets non-linéaires permet de pouvoir les observer à des seuils de puissance plus bas, ce qui va de pair avec une diminution de consommation d'énergie. Ainsi les MOFs en verre de chalcogénure présentent un intérêt en optique non-linéaire grâce au matériau qui les constitue et grâce à réalisation de géométries pouvant atteindre des diamètres de cœur inférieurs à $5\mu\text{m}$.

V. 2 Introduction à l'optique non-linéaire

V. 2.1 Origine de la non-linéarité optique

En général, les phénomènes optiques observés tous les jours sont des effets linéaires : quand une onde lumineuse interagit avec la matière, celle-ci répond de façon harmonique. Les propriétés optiques non-linéaires, quant à elles, résultent principalement de l'interaction du matériau avec le champ électrique d'une onde électromagnétique intense.

Dans le cas d'un diélectrique parfait, sous l'action d'un champ électrique, tel que celui d'un faisceau laser, on observe un déplacement des charges par rapport à leurs positions d'équilibre. Les charges positives du matériau sont entraînées selon la direction du champ tandis que les charges négatives sont entraînées en sens inverse. Ces phénomènes génèrent ainsi des dipôles induits. Le diélectrique se polarise alors uniformément dans son volume. Les charges positives (les noyaux) ayant une masse considérablement plus importante que celle des charges négatives (les électrons), il est possible de considérer selon l'approximation de Born-Oppenheimer que seuls les électrons sont animés d'un mouvement oscillant sous l'action du champ électrique de l'onde lumineuse.

Sous l'action d'une onde électromagnétique de faible intensité, le déplacement des charges est faible, le dipôle induit oscille autour de sa position d'équilibre à la même fréquence que celle du champ électrique de l'onde. Dans ce cas, la polarisation P du matériau est linéaire et s'exprime par :

$$P = \chi^{(1)} E \quad \text{Equation V.1}$$

Le terme $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité d'ordre un. Elle est directement reliée à l'indice de réfraction linéaire du milieu n_0 et à l'absorption linéaire α tels que :

$$n_0 = \sqrt{\text{Re}(\chi^{(1)}) + 1} \quad \text{Equation V.2}$$

$$\alpha = \frac{\omega}{c.n_0} \text{Im}(\chi^{(1)}) \quad \text{Equation V.3}$$

Avec $\text{Re}(\chi^{(1)})$: partie réelle de la susceptibilité du premier ordre
 $\text{Im}(\chi^{(1)})$: partie imaginaire de la susceptibilité du premier ordre
 c : célérité de la lumière
 ω : pulsation de l'onde lumineuse

En revanche, lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique atteint des valeurs de l'ordre de l'attraction coulombienne entre le noyau et les électrons, le déplacement des charges est important et le dipôle oscille de façon anharmonique. La polarisation résultante peut s'écrire en fonction des puissances croissantes du champ électrique (ou optique) E (cf. Equation V.4).

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} \cdot EEE + \dots) \quad \text{Equation V.4}$$

Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ représentent les susceptibilités du deuxième et troisième ordre respectivement. Les propriétés non-linéaires du second ordre ne s'expriment que dans les matériaux non-centrosymétriques. Ainsi dans les matériaux isotropes comme le verre, on n'observe pas de phénomènes non-linéaires d'ordre 2. A l'inverse, les propriétés non-linéaires d'ordre 3 sont présentes dans les matériaux centrosymétriques et donc plus spécifiquement dans les verres. Nous nous intéresserons donc dans ces travaux uniquement aux effets non-linéaires du troisième ordre. Il

s'agira donc dans tous les cas d'effets non-linéaires électroniques rapides avec des temps de réaction de l'ordre de la femtoseconde.

V. 2.2 Effets non-linéaires du troisième ordre

Parmi les effets non-linéaires du troisième ordre on distingue les effets non-linéaires élastiques et inélastiques. Les effets élastiques ne mettent pas en jeu des transferts d'énergie entre le champ et le milieu non-linéaire contrairement aux effets inélastiques. Ainsi, on retrouve parmi les effets non-linéaires élastiques du troisième ordre, l'effet Kerr comprenant l'automodulation de phase et le mélange à quatre ondes. La diffusion Raman stimulée et la diffusion Brillouin stimulée sont elles des effets non-linéaires inélastiques. Ces différents effets, décrits succinctement ici, ne constituent pas une liste exhaustive des effets non-linéaires cependant ce sont les plus souvent observés et les plus étudiés pour des applications comme la génération de sources larges bandes ou la régénération de signal télécom.

V. 2.2.1 L'effet Kerr et l'automodulation de phase

Ce phénomène, découvert en 1964 par G. Mayer et F. Gires [3], s'exprime par la variation de l'indice de réfraction d'un matériau avec l'intensité d'un rayonnement lumineux. En effet l'indice de réfraction n dépend de l'intensité du signal I selon :

$$n = n_0 + n_2 I \quad \text{Equation V. 5}$$

Où n_0 est l'indice de réfraction linéaire et n_2 l'indice de réfraction non-linéaire. L'effet Kerr intervient ainsi lorsque l'intensité du signal devient si importante qu'elle modifie l'indice de réfraction n du milieu.

L'une des conséquences de l'effet Kerr sur la propagation d'impulsions lumineuses dans une fibre est l'automodulation de phase (SPM pour Self Phase Modulation). L'automodulation de phase se manifeste par un élargissement spectral d'une impulsion courte se propageant dans une fibre non-linéaire. La variation de l'indice de réfraction générée par effet Kerr induit en effet un décalage non-linéaire de la phase dans l'impulsion. Le spectre de l'impulsion se retrouve alors élargi en fréquence. Cet effet a déjà été observé dans des MOFs en verre de chalcogénure [4-6].

V. 2.2.2 Mélange à quatre ondes

Le mélange à quatre ondes (FWM pour Four Wave Mixing) est un effet non-linéaire permettant à partir de certaines fréquences d'en générer de nouvelles. Il existe plusieurs types de conversions en fonction du nombre de fréquences incidentes et du nombre de fréquences créées.

Dans ces travaux nous nous intéresserons au cas où deux ondes, dites ondes de pompe, l'une de fréquences ω_1 et l'autre de fréquence ω_2 , génèrent simultanément deux nouvelles ondes de fréquences ω_4 et ω_3 appelées ondes Stokes et anti-Stokes respectivement (elles peuvent être également évoquées ensemble sous le terme « idler »). La Figure V. 1 illustre ce mécanisme. Dans ce cas les fréquences sont reliées les unes aux autres selon :

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4 \quad \text{Equation V. 6}$$

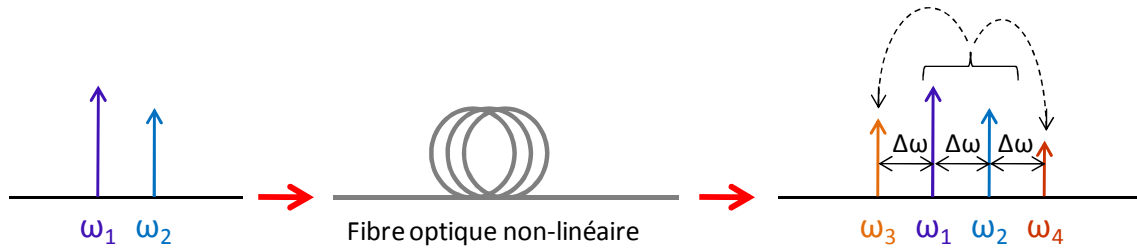


Figure V. 1 : Principe du mélange à 4 ondes.

La longueur d'onde du signal converti peut être contrôlée en ajustant l'une des fréquences ω_1 ou ω_2 . En effet, le décalage fréquentiel $\Delta\omega$ entre les ondes incidentes, l'une continue et l'autre pulsée, se répercute au niveau des idlers, on a ainsi :

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = \omega_4 - \omega_2 = \omega_1 - \omega_3 \quad \text{Equation V. 7}$$

L'efficacité de la conversion de longueur d'onde η est quantifiée à partir du rapport de la puissance du pic de l'idler en sortie de fibre sur la puissance de l'onde incidente en entrée de fibre. Par exemple, pour l'idler de fréquence ω_3 l'efficacité correspond soit à $\eta = P_3(L)/P_1(0)$ soit à $\eta = P_3(L)/P_2(0)$. L'efficacité maximale qu'il est possible d'atteindre est donnée par l'Equation V. 8 :

$$\eta_{max} = \gamma^2 L^2 P_1^2(0) \quad \text{Equation V. 8}$$

Avec : γ : paramètre non-linéaire

L : longueur de la fibre

$P_1(0)$: Puissance de l'onde incidente de fréquence ω_1 en entrée de fibre

La courbe de la Figure IV. 2 est un exemple de courbe obtenue en représentant η en fonction de l'accordabilité en longueur d'onde $\Delta\lambda$. On remarque que l'efficacité du mélange à quatre ondes varie avec $\Delta\lambda$. On observe la présence d'un minimum local noté $\Delta\lambda_0$. La détermination de ce minimum permet de définir le domaine pour lequel $\Delta\lambda$ présente une efficacité de conversion de longueur d'onde acceptable. En effet, la valeur limite à ne pas dépasser pour avoir une efficacité de conversion suffisante est $\Delta\lambda_c$ tel que $\Delta\lambda_c = 0,67 \cdot \Delta\lambda_0$ [7]. Cette valeur correspond à l'écart pour lequel l'efficacité est réduite d'un facteur deux (3dB) par rapport à l'efficacité maximale. Ainsi plus $\Delta\lambda_0$ est grand et plus la plage de fréquence, comprise entre les deux ondes incidentes, permettant d'obtenir une conversion efficace est grande. Il est ainsi important que la dispersion de la fibre soit la plus faible possible (en valeur absolue). En effet $\Delta\lambda_0$ est lié à la dispersion D selon :

$$\Delta\lambda_0 = \frac{\lambda_0}{\sqrt{cL|D|}} \quad \text{Equation V. 9}$$

Le mélange à quatre ondes est donc utilisé dans des fibres pour générer de nouvelles longueurs d'onde. Cependant, cet effet permet également l'amplification. Le gain associé est dit paramétrique [8].

Un mélange à quatre ondes généré dans une fibre AsSe à cœur suspendu a permis d'obtenir, en 2010, une conversion de fréquences ultrarapides avec des taux de répétition élevés (10GHz) [4].

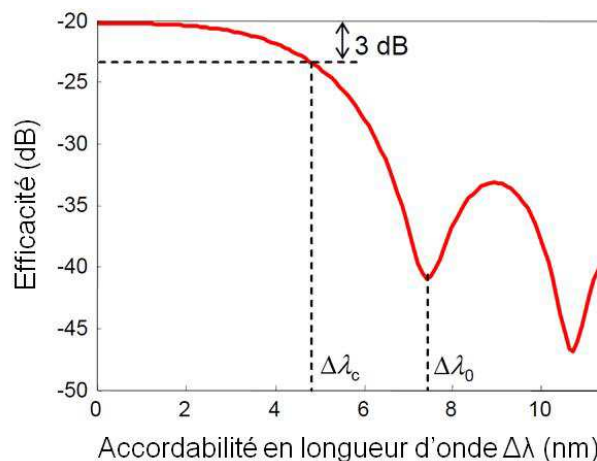


Figure V. 2 : Exemple d'efficacité de mélanges à quatre ondes en fonction du décalage fréquentiel entre onde de pompe et signal [7].

V. 2.2.3 Diffusion Raman

La diffusion Raman est un effet non-linéaire inélastique qui conduit à un décalage en fréquence de l'onde incidente. Le décalage en fréquence dépend des modes de vibration du milieu, d'où l'application du phénomène à la spectroscopie Raman. Le principe de l'effet Raman est présenté dans la Figure V. 3. On distingue deux types de diffusion Raman : la diffusion Raman Stokes pour laquelle le photon émis présente une fréquence ν_s inférieure à la fréquence ν_p du photon incident et la diffusion Raman anti-Stokes dans le cas où le photon émis présente une fréquence ν_{as} supérieure à ν_p . Il est plus difficile d'observer de la diffusion Raman anti-Stokes car il faut apporter une énergie de vibration suffisante pour exciter le milieu.

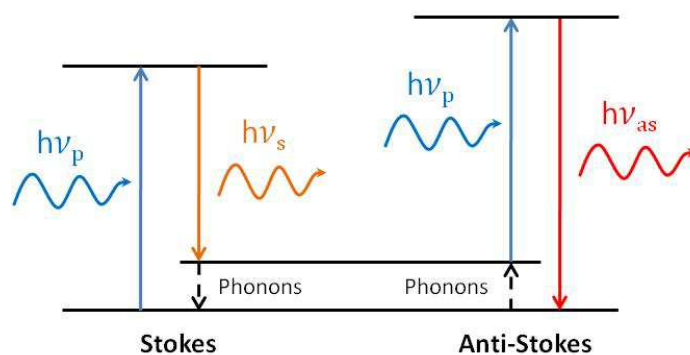


Figure V. 3 : Schéma de principe de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.

Cet effet Raman est spontané, cependant lorsque le flux de photons de pompe est suffisamment élevé, l'émission induite d'un photon provoque la désexcitation d'un photon déjà dans un état excité ($h\nu^*$). Le photon émis est alors identique en tout point au photon incident. Les photons ainsi émis viennent donc renforcer l'énergie de l'onde incidente par « duplication », c'est la diffusion Raman stimulée (SRS pour Stimulated Raman Scattering) (cf. Figure V. 4). Cette amplification est caractérisée par la valeur du coefficient de gain Raman noté g_R qui est exprimé en m/W.

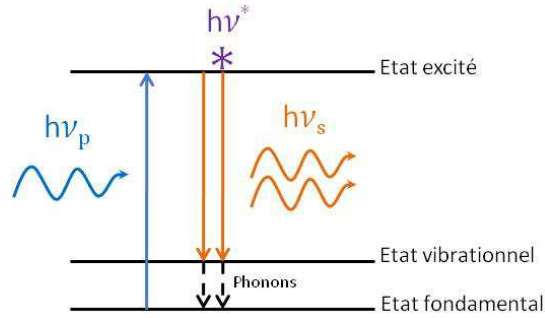


Figure V. 4 : Schéma de principe de la diffusion Raman stimulée.

Un autre paramètre important de la diffusion Raman stimulée est le seuil Raman. Il correspond à la valeur de la puissance de l'onde incidente pour laquelle la puissance de l'onde Stokes P_s générée égale celle de la pompe P_p en sortie de fibre. La relation traduisant cette condition est donnée dans l'Equation V. 10.

$$P_s(L) = P_p(L) = P_0(-\alpha_p L) \quad \text{Equation V. 10}$$

Avec : P_0 : la puissance du signal en entrée de fibre
 α_p : les pertes de la fibre à la fréquence de la pompe
 L : la longueur de la fibre

V. 2.2.4 Diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin résulte de l'interaction entre une onde optique incidente et une onde acoustique. Les molécules composant le milieu diffusant se déplacent autour de leur position d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique ce qui engendre des ondes acoustiques de faibles amplitudes. La présence de ces ondes acoustiques occasionne des fluctuations de densité du milieu, il en résulte par conséquent des variations d'indice de réfraction. Ainsi, quand une onde électromagnétique se propage dans un tel milieu, elle est diffractée sur un réseau d'indices qui se déplace à la vitesse de l'onde acoustique. Cette diffraction donne naissance à une onde diffusée (Stokes ou anti-Stokes) présentant un décalage fréquentiel avec l'onde de pompe. Le décalage fréquentiel de l'onde Stokes ν_s s'exprime par [9]:

$$\nu_s = \frac{2n\nu_a}{\lambda_p} \quad \text{Equation V. 11}$$

Avec : n : indice de réfraction
 ν_a : vitesse de l'onde acoustique
 λ_p : longueur d'onde de la pompe

Dans le cas des fibres optiques, la diffusion Brillouin n'a lieu que dans la direction opposée à celle de l'onde incidente.

Dans le processus spontané, seule une faible partie de l'énergie de pompe est rétrodiffusée. Cependant, lorsque l'intensité du faisceau de pompe devient importante, la diffusion peut être amplifiée, on parle alors de diffusion Brillouin Stimulée. Du fait de la rétrodiffusion, l'onde Stokes générée interfère avec l'onde de pompe. De plus, l'onde Stokes ayant subi un décalage fréquentiel, l'interférence génère des battements d'intensités électromagnétiques qui se propagent dans la même direction que le faisceau incident. Le milieu va réagir au battement des ondes optiques via le

phénomène de l'électrostriction¹ : une nouvelle onde acoustique est créée. Cette onde va à son tour interagir avec l'onde incidente pour former une nouvelle onde Stokes et ainsi de suite [10] (cf. Figure V. 5). En régime stimulé la majeure partie de la puissance injectée est transférée à l'onde Stokes.

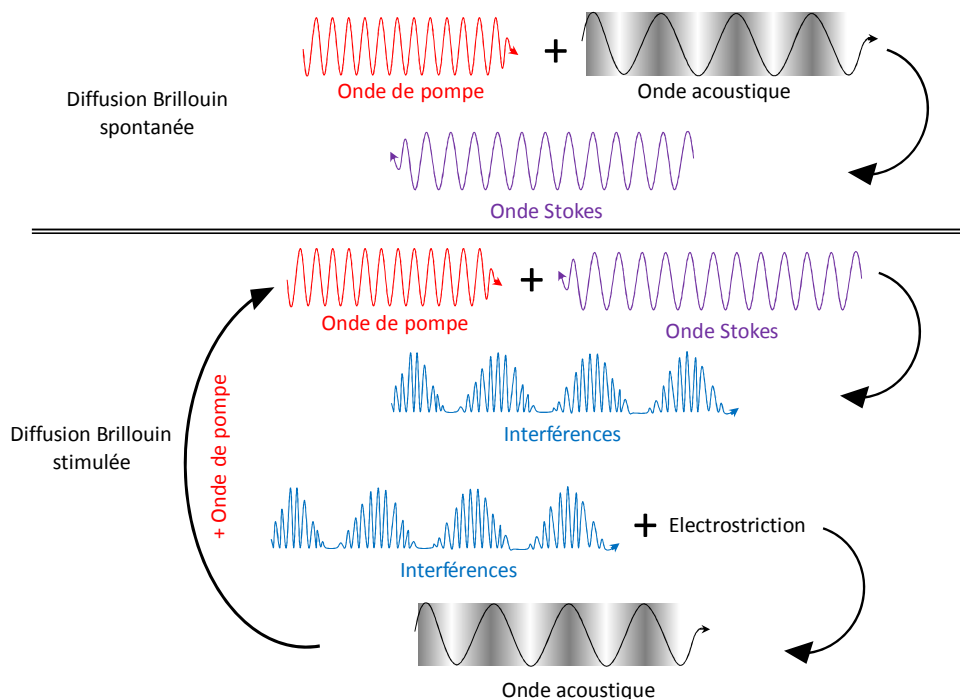


Figure V. 5 : Diffusion Brillouin spontanée et stimulée.

De façon similaire à la diffusion Raman stimulée, l'accroissement de l'onde Stokes est caractérisé par le gain Brillouin noté g_B et exprimé en m/W. Il caractérise l'accroissement de l'onde Stokes rétrodiffusée. L'expression du gain Brillouin est donnée dans l'Equation V. 12.

$$g_B = \frac{2\pi n^7 p_{12}^2}{c \rho \lambda_p^2 \Delta \nu_B \nu_a} \quad \text{Equation V. 12}$$

Avec : n : indice de réfraction
 p_{12} : coefficient photoélastique
 c : célérité de la lumière
 ρ : masse volumique du matériau
 λ_p : longueur d'onde de la pompe
 $\Delta \nu_B$: largeur de la bande de gain Brillouin spontané
 ν_a : vitesse de l'onde acoustique

On définit également le seuil Brillouin comme la puissance critique au-delà de laquelle le régime stimulé prend le dessus sur le régime spontané. Tout comme dans le cas de la diffusion Raman stimulée, la valeur de ce seuil correspond à la puissance de l'onde de pompe en entrée de fibre nécessaire pour que la puissance de l'onde Stokes générée égale celle de l'onde de pompe en sortie de fibre. Ce seuil est très important, surtout dans le domaine des télécommunications optiques, car il

¹ L'électrostriction est une propriété consistant en la déformation d'un matériau sous l'effet d'un champ électromagnétique. La déformation occasionnée engendre des variations de densités et donc d'indice de réfraction. Le phénomène d'électrostriction est d'autant plus important que l'indice non-linéaire du milieu est élevé.

permet de prédire la puissance de pompe maximale qui peut être injectée dans une longueur de fibre donnée avant une quelconque dégradation du rapport signal sur bruit.

V. 3 Génération de supercontinuum

Actuellement les sources large bande les plus courantes émettant dans l'infrarouge sont les corps noirs. Ces sources présentent une forte divergence et sont peu lumineuses. Il y a ainsi un manque de sources laser dans le domaine infrarouge. L'une des voies explorées pour obtenir de nouvelles sources infrarouge est la génération de supercontinuum. Un supercontinuum (noté SC) est une source laser basée sur l'élargissement spectral d'une impulsion par des processus non-linéaires. Il présente ainsi les avantages d'une source laser à savoir une forte directivité, une forte luminance et une forte cohérence. Les fibres en silice permettent d'obtenir des supercontinuuums cependant ils ne s'étendent pas au-delà de $2,5\mu\text{m}$ du fait de l'absorption de la silice.

L'objectif de notre recherche est d'obtenir un supercontinuum dans le moyen infrarouge ($3\text{-}5\mu\text{m}$) à partir d'un laser dont la longueur d'onde d'émission est centrée autour de $2\mu\text{m}$ (source disponible à l'ONERA). Pour cela, il faut concevoir une fibre optique répondant à plusieurs critères. En effet, le choix du matériau et la détermination de la structure de la fibre sont primordiaux.

V. 3.1 Conditions d'obtention d'un supercontinuum

Comme nous l'avons vu précédemment, l'indice de réfraction et donc la dispersion chromatique d'un matériau, dépend de la longueur d'onde. Il existe ainsi pour chaque matériau une longueur d'onde à laquelle la dispersion matériau est nulle. On rappelle que ce point est appelé ZDW (pour Zero Dispersion Wavelength). La zone telle que $\lambda < \lambda_{\text{ZDW}}$ correspond au régime de dispersion normale ($D < 0$) et la zone pour laquelle $\lambda > \lambda_{\text{ZDW}}$ correspond au régime de dispersion anormale ($D > 0$). Une source de pompe adaptée à la génération d'un supercontinuum doit présenter (pour une meilleure efficacité des effets non-linéaires) une longueur d'onde légèrement supérieure à la longueur d'onde du zéro de dispersion chromatique, c'est-à-dire en régime de dispersion anormal. Il n'est cependant pas toujours possible de trouver une telle source notamment lorsque les verres utilisés sont très dispersifs, ce qui est le cas des verres de chalcogénure.

Comme nous l'avons évoqué dans le *Chapitre I*, la génération de supercontinuum est initiée par l'effet d'automodulation de phase ou par mélange à quatre ondes. Ensuite son extension dépend de différents effets en fonction du régime de dispersion dans lequel on se trouve. En effet, en régime de dispersion anormale le mécanisme de formation du supercontinuum est la fission de soliton : au bout d'une certaine distance un soliton se divise en plusieurs autres et ces derniers se décalent alors vers les grandes longueurs d'onde sous l'action de la diffusion Raman. En régime de dispersion normale l'accroissement spectral est issu de la diffusion Raman, de l'automodulation de phase et de la modulation de phase croisée. Bien que l'utilisation d'une pompe en régime de dispersion normale ne constitue pas le cas le plus favorable, l'obtention d'un supercontinuum est possible. En effet, il est possible d'utiliser un signal en régime de dispersion normale et de le décaler en régime de dispersion anormale grâce à de multiples sauts Raman. Le signal se retrouve alors en régime de dispersion anormale ce qui permet l'élargissement du spectre et l'obtention d'un supercontinuum.

La gestion de la dispersion est un enjeu clé dans l'obtention d'un supercontinuum. Il faut donc tenir compte de la dispersion du matériau utilisé. Il faut également trouver une géométrie de fibre adaptée afin de modifier la dispersion chromatique totale de la fibre et ainsi décaler le ZDW d'une manière la plus favorable possible. Il faut donc s'assurer également que la mise en forme nécessaire n'engendre pas de pertes additionnelles qui seraient rédhibitoires à l'obtention du SC.

V. 3.2 Choix du matériau

Comme nous l'avons évoqué, les verres de chalcogénure sont des matériaux très dispersifs. L'évolution des courbes de dispersion des matériaux $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ a été calculée à l'Institut Fresnel à Marseille. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure V. 6.

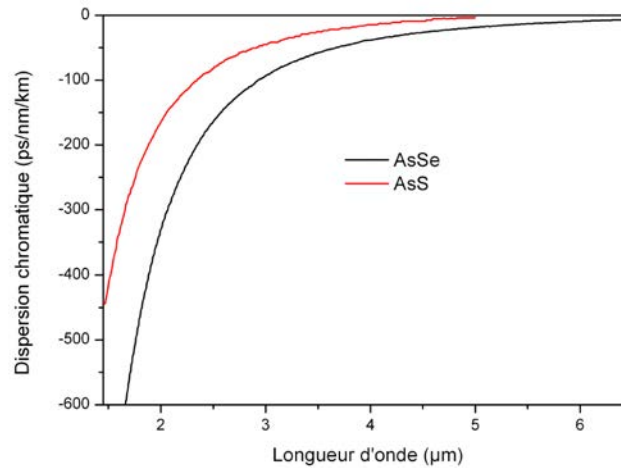


Figure V. 6 : Dispersion des verres $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ et $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$.

On constate que le zéro de dispersion chromatique du verre $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ se situe vers $5\mu\text{m}$ et celui du verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ est proche de $7\mu\text{m}$. Dans les deux cas les ZDWs sont trop éloignés de la longueur d'onde de pompe à $2\mu\text{m}$ qui sera utilisée pour la génération d'un supercontinuum. On constate toutefois que les verres à base de soufre sont moins dispersifs que les verres au sélénium.

Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les sulfures sont moins stables dans le temps. De plus, Gao et al. ont généré de la lumière dans des fibres microstructurées $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ à partir d'un signal de pompe de 1557nm . Et ces longueurs d'onde appartenant au domaine du visible causent des dommages irréversibles à la fibre du fait du haut coefficient d'absorption des verres de chalcogénure dans cette région empêchant ainsi l'étendue du supercontinuum [11]. Selon les auteurs, ces dommages pourraient toutefois être évités par une propagation monomode du signal de la pompe.

Ainsi, malgré un zéro de dispersion chromatique moins favorable, c'est la composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ qui a été retenue dans un premier temps. On notera qu'elle présente un indice de réfraction non-linéaire de plus de 500 fois supérieur à celui de la silice. De plus, cette composition était la plus connue et maîtrisée d'un point de vue de mise en forme au lancement de la recherche en vue de l'obtention d'un SC.

Par la suite, nous nous sommes intéressés aux compositions du système Ge-As-Se. Les verres de ce système vitreux ont théoriquement un seuil de dommage plus élevé. De plus, ils présentent des indices de réfraction non-linéaires élevés (de l'ordre de 400 fois supérieur à celui de la silice) [12, 13]

et de nombreuses compositions ont des propriétés favorables aux traitements tout-optiques [13-15]. Par ailleurs, les verres de ce système ternaire se montrent stables vis-à-vis de la cristallisation [16]. Nous nous sommes focalisés sur la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. L'indice de réfraction de ce verre a été mesuré à deux longueurs d'onde uniquement : il est égal à 2,635 et à 2,618 à 1,31 μm et 1,55 μm respectivement. Ainsi, les valeurs de dispersion matériau ne sont pas encore disponibles et on ne connaît pas la valeur du zéro de dispersion pour cette composition. Cependant, par extrapolation à la vue des indices de réfraction, le ZDW du $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ est probablement compris entre celui de l' $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ et celui de l' $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ c'est-à-dire entre 5 et 7 μm .

V. 3.3 Choix de la géométrie

Afin de compenser la dispersion matériau défavorable des verres de chalcogénure, il est nécessaire de jouer sur la géométrie de la fibre. En effet, comme nous l'avons vu dans le *Chapitre I*, la dispersion chromatique correspond approximativement à la somme de la dispersion du matériau et à celle du guide. Ainsi, en réalisant des fibres optiques microstructurées il est possible de décaler la longueur d'onde du zéro de dispersion chromatique vers les courtes longueurs d'onde et par conséquent de se rapprocher des 2 μm visés. Les modélisations de notre système ont montré que la dispersion pouvait être décalée vers les courtes longueurs d'onde avec des fibres présentant de petits diamètres de cœur (<5 μm).

La première géométrie réalisée pour obtenir des fibres présentant des petits cœurs consiste en un cœur suspendu par 3 ponts de matière qui séparent 3 trous sur-gonflés (cf. *Figure V. 7*).

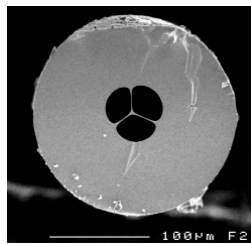


Figure V. 7 : Le cliché MEB de la section transverse d'une fibre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu. Le diamètre du cœur, correspondant au cercle circonscrit au cœur triangulaire, est d'environ 3 μm .

Les diamètres de cœur atteints avec ce type de géométrie avoisinent les 3 μm . A titre d'exemple, la dispersion chromatique d'une fibre à cœur suspendu $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ présentant un diamètre de 3,5 μm est comparée à la dispersion du matériau dans la *Figure V.8*. La longueur d'onde du zéro de dispersion chromatique de la fibre est inférieure à 3,25 μm . Cette géométrie permet ainsi de se rapprocher de la longueur d'onde de pompe de plus de 3 μm par rapport au zéro de dispersion du matériau massif. Cependant la source utilisée par notre partenaire à l'ONERA émettant un signal à 2 μm , on reste malgré tout dans un régime de dispersion normale.

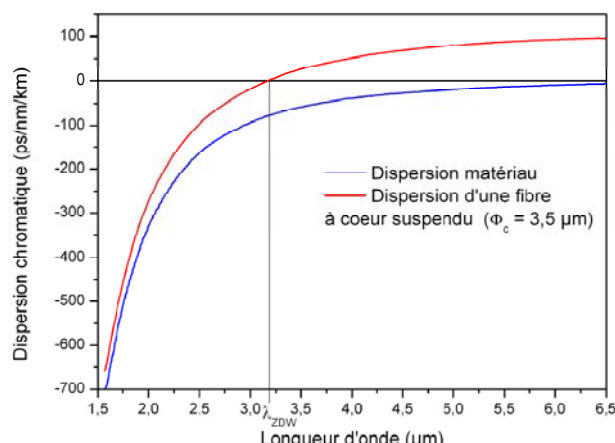


Figure V. 8 : Dispersion chromatique de la fibre à cœur suspendu de diamètre de cœur 3,5μm comparée à celle du matériau massif.

Afin de réduire davantage le cœur de la fibre et ainsi décaler le ZDW vers des longueurs d'onde encore plus courtes, des fibres ont été effilées. Elles présentent ainsi un diamètre extérieur ϕ_{fe} et un diamètre de cœur réduit ϕ_{ce} sur une longueur $L_{effilée}$ tel que schématisé dans la Figure V. 9. Le diamètre de la fibre dans la zone non-effilée est noté ϕ_f et celui du cœur de la fibre ϕ_c .

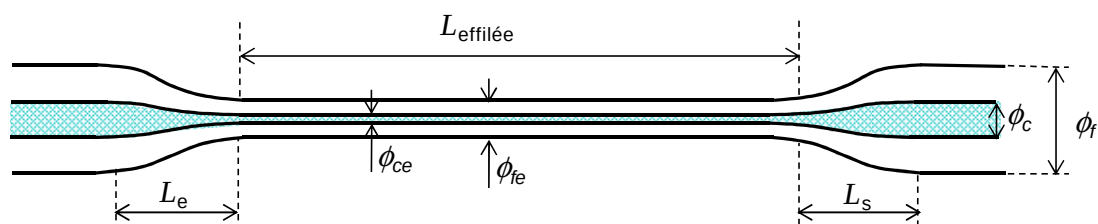


Figure V. 9 : Représentation schématique d'une fibre effilée.

On pourrait se dire qu'il est plus simple de réaliser directement une fibre de diamètre ϕ_{fe} cependant une telle configuration aurait deux inconvénients majeurs : une manipulation délicate de la fibre et une injection du signal compliquée du fait du faible diamètre de cœur.

L'institut Fresnel a montré qu'un diamètre de cœur de 1,04μm permettrait de décaler le zéro de dispersion chromatique à 1960nm comme on peut le voir sur la Figure V. 10. Un cœur de 1,11μm permettrait d'avoir un ZDW à 2μm. Ces calculs montrent qu'une telle géométrie de fibre permet d'obtenir une dispersion chromatique très proche de la longueur d'onde du signal de pompe. Cependant, cela montre également que la position du zéro de dispersion chromatique est très sensible au diamètre du cœur de la fibre.

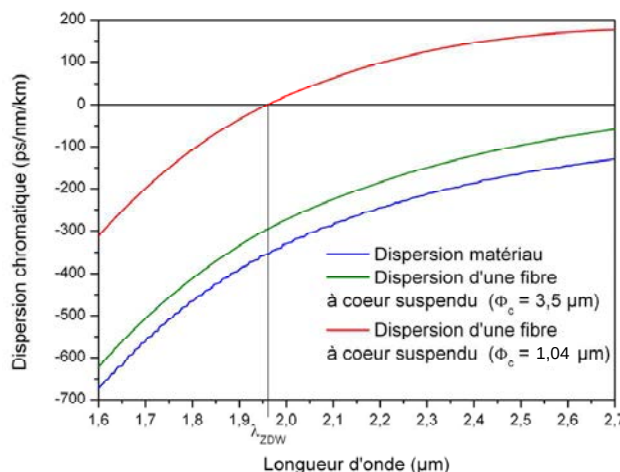


Figure V. 10 : Comparaison entre la dispersion matérielle ($\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$), la dispersion chromatique d'une fibre à cœur suspendu de 3,5 μm de diamètre de cœur et la dispersion chromatique d'une fibre effilée de 1,11 μm de diamètre de cœur.

Par la suite une seconde géométrie de fibre à petit diamètre de cœur a été réalisée. Il s'agit de fibres présentant 3 couronnes de trous formant un cœur inférieur à 5 μm de diamètre. Un exemple de fibre obtenue est présenté dans la *Figure V. 11*. Cette géométrie n'a pu être obtenue qu'à partir de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. En effet, comme nous l'avons montré dans le *Chapitre II*, ce verre est très stable vis-à-vis de la cristallisation et peut ainsi subir plusieurs étapes de fibrage sans que cela n'engendre de pertes optiques additionnelles. L'avantage d'une telle géométrie est que l'on peut élaborer des fibres à petits diamètres de cœur présentant un caractère monomode [17]. En effet, les configurations à cœur suspendu présentent quant à elles un fort caractère multimode.

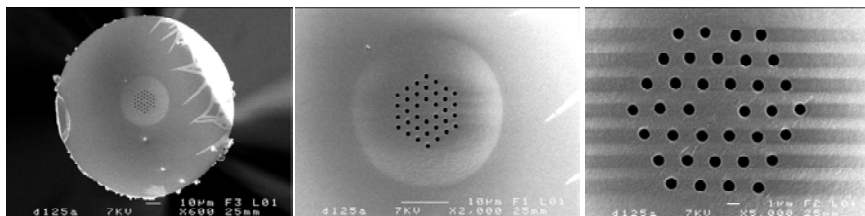


Figure V. 11 : Section transverse d'une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentant 3 couronnes de trous. Le diamètre du cœur est environ égal à 4 μm.

V. 3.4 Dispositif de caractérisation des fibres

Les fibres réalisées pour la génération de supercontinuum ont été caractérisées à l'ONERA par M. Duhant et G. Canat à Palaiseau. Le montage utilisé pour l'obtention du SC est présenté dans la *Figure V. 12* ci-dessous :

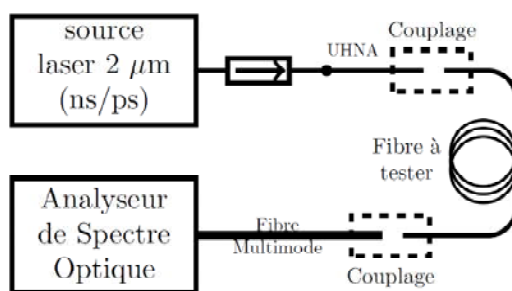


Figure V. 12 : Montage expérimental utilisé pour observer la génération de supercontinuum dans les MOFs en verre de chalcogénure.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la source utilisée pour la génération de supercontinuum émet à une longueur d'onde autour de $2\mu\text{m}$. Cependant, deux cadences d'impulsions ont pu être testées : le régime nanoseconde et le régime picoseconde. En effet, les fibres élaborées ont été pompées à l'aide des deux lasers infrarouges suivants (conçus à l'ONERA par W. Renard) :

- une source à commutation de gain en régime nanoseconde émettant des impulsions d'environ 10ns à un taux de répétition de 10 ou 20kHz et une longueur d'onde de 1995nm.
- une source à verrouillage de mode en régime picoseconde émettant des impulsions d'environ 4ps à un taux de répétition de 11,2Mhz et une longueur d'onde de 1960nm.

Les fibres microstructurées ayant une aire effective réduite, l'injection du signal se fait via une fibre silice à grande ouverture numérique (UHNA pour Ultra High Numerical Aperture, $ON \approx 0,35$). Cette fibre possède un diamètre de mode d'environ $5\mu\text{m}$ et est donc plus adaptée, du point de vue du couplage, qu'une fibre silice de type SMF (pour Single Mode Fiber) dont le diamètre de mode est de $14\mu\text{m}$. L'optimisation de l'alignement entre la fibre silice UHNA et les fibres microstructurées à tester est assurée par un système de micro-positionneurs. Les modes se propageant dans la gaine de la MOF en verre de chalcogénure sont éliminés en appliquant sur la surface de la fibre un alliage Gallium-Indium sur une dizaine de centimètres. Le signal en sortie de fibre est récolté par un analyseur de spectre optique (OSA). L'analyseur utilisé permet d'obtenir des spectres entre 1200 et 2400nm. Pour acquérir un spectre au-delà de 2400nm, un monochromateur associé à un détecteur In-Sb est employé.

V. 3.5 Résultats obtenus avec la composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$

V. 3.5.1 Résultats préliminaires : en régime nanoseconde

Cette thématique de recherche était déjà lancée avant la présente thèse. La caractérisation en régime nanoseconde d'une fibre à cœur suspendu de 3,6m de long présentant un diamètre de cœur de l'ordre de $3\mu\text{m}$ avait alors permis d'observer trois sauts Raman centrés vers 2092, 2196 et 2322nm [18]. Le spectre obtenu à l'époque à l'aide de l'OSA est présenté dans la *Figure V. 13*. On constate une apparition progressive de ces sauts avec l'augmentation de la puissance lumineuse injectée dans la fibre. Il faut en effet que la puissance dépasse un certain seuil pour que le saut ait lieu.

Par ailleurs, en augmentant la puissance en entrée, il a été constaté que la fibre subit un claquage diélectrique sur la face d'entrée provoquant ainsi la fusion du cœur sur quelques millimètres.

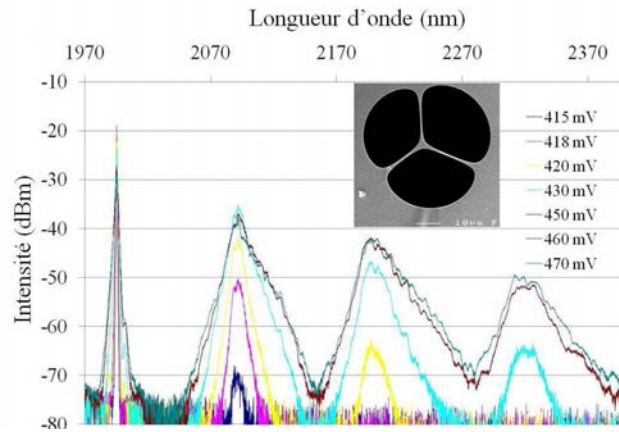


Figure V. 13 : Spectres observés en sortie de fibre As-Se à cœur suspendu en fonction de la tension appliquée au laser. En insert, la photo MEB de la fibre utilisée [18].

V. 3.5.2 Résultats en régime picoseconde

V. 3.5.2.1 Fibre à cœur suspendu

Nous avons tenté d'obtenir un supercontinuum, toujours à l'aide d'une fibre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu présentant un diamètre de cœur de $3,5\mu\text{m}$, mais cette fois-ci en injectant un signal en régime picoseconde. L'évolution du spectre en fonction de la puissance crête (puissance maximale du train d'impulsion) injectée est présentée dans la Figure V. 14. La longueur de fibre utilisée est de 70cm.

En régime picoseconde il est possible d'injecter un signal présentant des puissances crêtes bien supérieures que dans le cas du régime nanoseconde, sans endommager la fibre. En effet, le seuil de dommage d'une fibre est inversement proportionnel à la racine carrée de la durée des impulsions injectées.

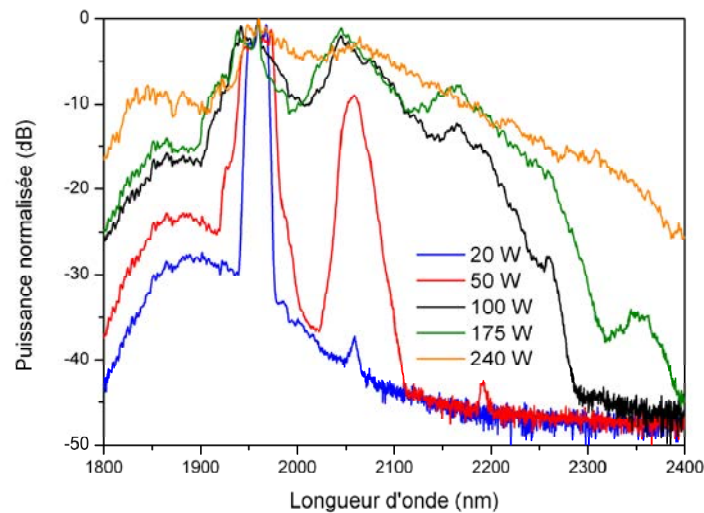


Figure V. 14 : Evolution du spectre en fonction de la puissance crête du signal injecté en régime picoseconde.

Les spectres obtenus en injectant de faibles puissances crêtes (20 et 50W) présentent l'apparition de pics à 2060 et 2192nm. Ils correspondent à une réponse Raman. A plus fortes puissances, l'élargissement du signal de la pompe dû à l'automodulation de phase provoque un élargissement des pics causé par effet Raman. Ces derniers se recouvrent alors, aboutissant à l'obtention d'un

supercontinuum qui s'étend au-delà des 2400nm pour une puissance crête de 240W. Ce dernier est formé en régime de dispersion normale.

V. 3.5.2.2 Fibre à cœur suspendu effilée

Les fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu effilées ont été dans un premier temps testées en régime nanoseconde. Avec cette cadence d'impulsions, seuls des sauts Raman ont été observés. Ils apparaissent toutefois à de faibles puissances crêtes comparé aux puissances nécessaires pour observer le même phénomène dans les fibres non-effilées. L'effilement permet donc d'exacerber davantage les effets non-linéaires.

En régime picoseconde, des supercontinuum ont pu être observés. Un exemple est présenté dans la *Figure V.15*. Les paramètres géométriques de la fibre effilée utilisée pour obtenir ce SC sont répertoriés dans le *Tableau V. 1*.

Tableau V. 1 : paramètres géométriques de la fibre utilisée pour générer les spectres de la Figure V.16

$\varnothing_c$ (μm)	L_e (cm)	$L_{\text{effilée}}$ (cm)	L_s (cm)	$\varnothing_{ce}$ (μm)
5,5	10	5	10	0,8

En injectant 25W de puissance crête on constate l'apparition de plusieurs pics autour de la longueur d'onde de pompe. Il a été montré que ces pics sont dus à la présence simultanée de mélange à quatre ondes et de diffusion Raman [19]. L'augmentation de la puissance de pompe jusqu'à 150W de puissance crête a permis d'obtenir un supercontinuum s'étendant au-delà de 2600nm. La réduction du diamètre de cœur de la fibre de 5,5 à 0,8 μm par effilement a donc bien décalé le zéro de dispersion chromatique en dessous de 2 μm . La pompe se retrouve ainsi en régime de dispersion anormale.

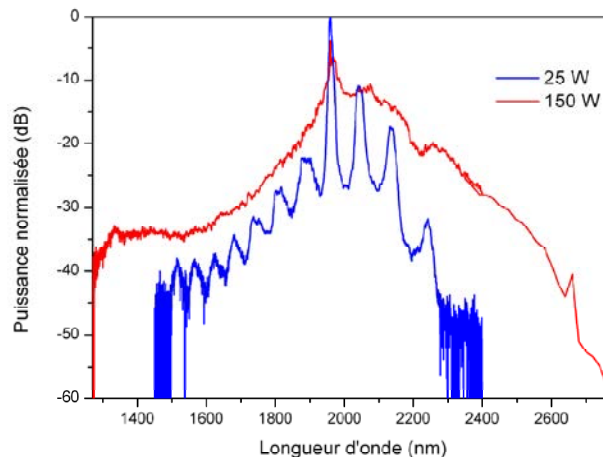


Figure V. 15 : Spectres observés après propagation dans une fibre effilée $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ en régime picoseconde.

V. 3.6 Résultats obtenus en régime picoseconde avec la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$

V. 3.6.1 Fibre à cœur suspendu effilée

Une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ à cœur suspendu effilée a été testée. Les paramètres géométriques de cette fibre sont listés dans le *Tableau V. 2*. Les spectres récoltés à l'OSA sont présentés dans la *Figure V. 16*.

Tableau V. 2 : paramètres géométriques de la fibre utilisée pour générer les spectres de la Figure V.16

$\varnothing_c$ (μm)	L_e (cm)	$L_{\text{effilée}}$ (cm)	L_s (cm)	$\varnothing_{ce}$ (μm)
5,9	7	25	7	1,6

Pour une puissance crête de 1,46kW le supercontinuum obtenu s'étend de 1400 à 2400nm. La structure bosselée vers 1500nm est typique de la présence d'ondes dispersives. En effet, chaque soliton émis est associé à une onde dispersive émise aux courtes longueurs d'onde [19]. Un pic traduisant la présence d'un saut Raman est visible à 2066nm.

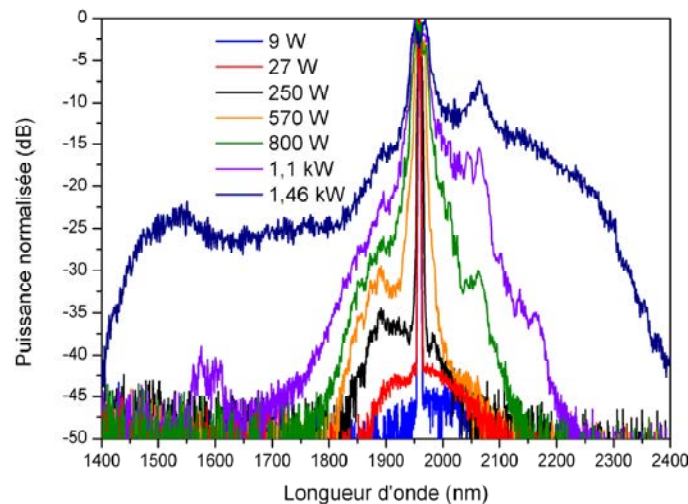


Figure V. 16 : Spectres observés après propagation dans une fibre effilée $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ en régime picoseconde en fonction de la puissance crête du signal injecté.

V. 3.6.2 Fibres présentant un caractère monomode

Les paramètres géométriques de la fibre utilisée sont répertoriés dans le *Tableau V.3*. Les spectres obtenus en injectant le signal en régime picoseconde sont présentés dans la *Figure V. 17*.

Tableau V. 3 : paramètres géométriques de la fibre utilisée pour générer les spectres de la Figure V.17

$\varnothing_{\text{ext}}$ (μm)	$\varnothing_c$ (μm)	d (μm)	Λ (μm)	d/Λ
134	3,8	1,22	2,55	0,48

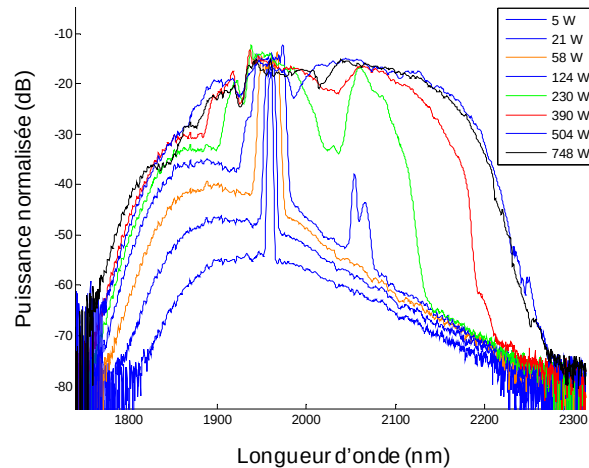


Figure V. 17 : Spectres observés après propagation dans une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentant un caractère monomode, en régime picoseconde, en fonction de la puissance crête du signal injecté.

Les supercontinuuums ne s'étendent pas au-delà de 2250nm. On constate que la forme du supercontinuum obtenu diffère par rapport à celle observée dans le cas d'utilisation de fibres multimodes. Le haut du spectre est en effet plus aplati. Le caractère monomode permet ainsi la génération d'un supercontinuum plus régulier. Aucune explication n'est avancée pour le moment.

V. 3.7 Bilan des essais pour la génération de supercontinuum

Les essais préliminaires à cette thèse avaient été réalisés en régime nanoseconde et seuls des sauts Raman avaient alors été observés. En travaillant en régime picoseconde, il a été possible d'injecter davantage de puissance crête dans les fibres et des supercontinuuums ont pu être observés.

Deux géométries de fibres ont été réalisées pour ces travaux : des fibres à cœur suspendu multimodes et des fibres à trois couronnes de trous monomodes.

L'effilement de fibres à cœur suspendu a permis d'obtenir des diamètres de cœur inférieurs au micromètre et ainsi de travailler avec une longueur d'onde de pompe en régime de dispersion anormale, ce qui est le cas le plus favorable pour obtenir un élargissement spectral. Cependant, l'élargissement spectral n'a atteint au mieux que 2,6 μm .

L'intérêt s'est alors porté sur les fibres $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ monomodes. Il a été possible d'obtenir une fibre avec un diamètre de cœur inférieur à 4 μm cependant un tel diamètre ne permet pas d'atteindre le régime de dispersion anormale. Un supercontinuum a toutefois été obtenu, il s'étend jusqu'à 2,25 μm .

En conclusion, il a donc été possible d'obtenir des supercontinuuums mais ceci ne s'étendent pas au-delà des 3 μm . Or, pour pouvoir utiliser les supercontinuuums générés en tant que source IR il faut que ceux-ci correspondent aux fenêtres de transparence atmosphériques 3-5 μm et/ou 8-12 μm .

V. 4 Traitement de signaux tout-optique à 1,55 μm

Actuellement, les systèmes de transmission de données conventionnels sont constitués de composants optiques et électroniques. Les données circulent en effet via de la lumière se propageant le long de fibres optiques. Des dispositifs électroniques de part et d'autre de la fibre permettent la conversion du signal électrique en lumière ou inversement. La partie électronique des systèmes constitue le facteur limitant du point de vue du débit de données transférées. Les systèmes ne peuvent ainsi pas traiter des signaux émis à des débits supérieurs à 50 Gb/s [7]. En conséquence, pour augmenter davantage la capacité de débit de données, le développement du traitement de signal nécessite le passage vers des systèmes dits « tout-optique » qui éliminent les conversions optiques/électroniques. L'exploitation des effets non-linéaires est une solution pour passer à des systèmes tout-optique. Les fibres en verre de chalcogénure représentent ainsi un intérêt en tant que milieu hautement non-linéaire afin de réaliser des conversions de données au-delà de 50Gb/s.

Les capacités de conversion de données des MOFs en verre de chalcogénures élaborées dans ces travaux ont été testées au Laboratoire FOTON à Lannion par S. D. Le et T. Chartier.

V. 4.1 Moyens d'évaluer la qualité des signaux

Il existe plusieurs critères de qualité du signal optique cependant nous n'en évoquerons que deux ici : le diagramme de l'œil et la mesure du taux d'erreur de bit dite « BER » (pour Bit-Error-Rate).

V. 4.1.1 Diagramme de l'œil

Le diagramme de l'œil est obtenu par la superposition de toutes les formes d'ondes correspondant à toutes les possibilités des séquences de bit d'un signal (constitué de « 0 » et de « 1 »). Il donne une estimation qualitative de la dégradation du signal. Il permet de relever par exemple des fluctuations d'intensité, des décalages temporels ou encore des interférences entre signaux. Plus l'œil est fermé et moins bonne est la distinction entre les « 0 » et les « 1 ». La Figure V.18 présente des schémas de diagrammes de l'œil, l'un ouvert et l'autre fermé.

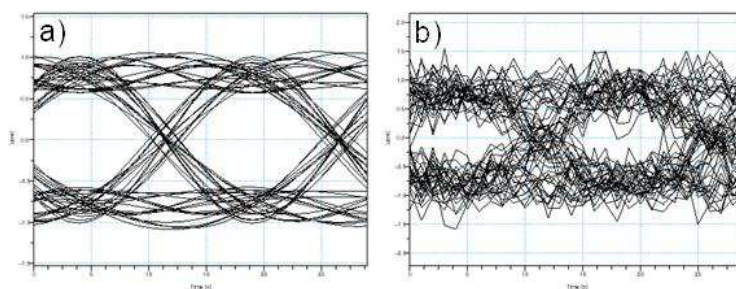


Figure V. 18 : Exemple de diagramme de l'œil a) ouvert b) fermé.

V. 4.1.2 Mesure du BER

Le BER est le critère utilisé pour quantifier la qualité d'une transmission optique. Il est lié à la probabilité d'identification incorrecte d'un bit. En effet, à cause d'accumulation de bruit le long de la fibre, un symbole « 0 » peut être lu comme un symbole « 1 » par exemple. Le BER correspond au rapport entre le nombre de bits erronés sur le nombre total de bits transmis. On considère qu'un

rapport $BER=10^{-9}$ (c'est-à-dire une erreur sur un milliard) est la valeur requise pour un bon fonctionnement.

Le BER mesuré est ensuite comparé au BER obtenu par transmission directe (sans fibre). Cette référence est dite « back-to-back » et est notée B2B. On quantifie alors la dégradation du signal à travers la fibre en superposant les valeurs BER et B2B obtenues en fonction de la puissance reçue. Ainsi lorsqu'un signal est détérioré il faudra d'avantage de puissance pour obtenir le même taux d'erreur. La puissance additionnelle nécessaire pour obtenir un BER à 10^{-9} est appelée puissance de pénalité.

V. 4.2 Choix du matériau et de la géométrie de la fibre

Comme mentionné dans le Chapitre I, le paramètre non-linéaire γ des fibres est donné par :

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda A_{eff}} \quad \text{Equation V. 13}$$

Où n_2 est l'indice de réfraction non-linéaire du matériau constituant la fibre, A_{eff} l'aire effective du mode, et λ la longueur d'onde.

Ainsi, plus γ est grand et plus les effets non-linéaires nécessaires à la conversion de signal sont importants. On ressort ainsi deux prérequis de l'Equation V. 13 : les effets non-linéaires seront exacerbés avec des matériaux présentant un fort indice de réfraction non-linéaire et avec des fibres présentant une faible aire effective. Par ailleurs, les pertes optiques du guide d'onde à $1,55\mu m$ doivent être les plus faibles possible ($<1dB/m$). Ceci constitue la troisième condition essentielle à l'élaboration d'un guide d'onde adapté au traitement de signal tout optique.

Nous avons vu dans le Chapitre I que l'un des intérêts majeurs des verres de chalcogénure réside dans leur forte non-linéarité qui, on le rappelle, peut être jusqu'à 1000 fois supérieure à celle de la silice (cf. Tableau I. 2). Ainsi, les verres de chalcogénure représentent de bons candidats du point de vue de leur indice de réfraction non-linéaire.

En ce qui concerne l'aire effective, elle peut être abaissée en diminuant le diamètre du cœur de la fibre. En comparaison avec les fibres conventionnelles, les fibres optiques microstructurées permettent d'atteindre des aires effectives beaucoup plus faibles (de l'ordre de quelques μm^2). Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre II, la géométrie des fibres à cœur suspendu permet d'atteindre, en une seule étape de fibrage, des diamètres de cœur de $3-4\mu m$. En revanche pour atteindre des diamètres de cœur inférieurs à $10\mu m$ avec les autres géométries on doit recourir soit à l'effilement soit au fibrage en deux étapes.

Il est donc primordial d'obtenir des fibres présentant de petits diamètres de cœur. L'une des difficultés dans la réalisation de telles fibres réside dans le fait que la mise en forme peut engendrer des pertes optiques additionnelles. Il faut sélectionner le matériau approprié, certaines compositions de verre ne supportent pas de multiples chauffements et cristallisent. C'est le cas de la composition $As_{38}Se_{62}$. De plus, il faut maîtriser l'ensemble des étapes de mise en forme pour obtenir des structures régulières. Des défauts dans la régularité de la géométrie peuvent conduire à des pertes de guidage importantes.

V. 4.3 Conversion de longueurs d'onde

V. 4.3.1 Résultats préliminaires : fibres de composition $As_{38}Se_{62}$

Antérieurement à ces travaux de thèse, les premiers essais de démonstration d'effets non-linéaires ont été effectués à partir de fibres de composition $As_{38}Se_{62}$. En effet, la technique du moulage était encore en développement et les expériences de mise en forme étaient réalisées avec cette composition. De plus, les problèmes de cristallisation de ce verre lors de la seconde étape d'échauffement n'avaient pas encore été identifiés.

En 2009, l'observation de l'effet d'automodulation de phase avait été faite avec une fibre présentant trois couronnes de trous et un diamètre de cœur égal à $2\mu m$ [20] (cf. Figure V.19). Le coefficient non-linéaire mesuré était égal à $15\ 000 W^{-1} km^{-1}$. Cependant, les pertes optiques de la fibre s'élevaient alors à 15dB/m. Ces pertes excessives sont liées en partie à des défauts structuraux : le diamètre des trous de la microstructure est irrégulier et trois trous sont très rapprochés les uns des autres. Des problèmes de cristallisation peuvent également être la cause d'une diffusion de faisceau à $1,55\mu m$.

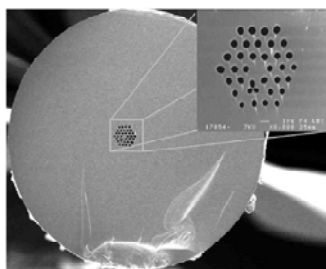


Figure V. 19 : Vue en coupe de la fibre $As_{38}Se_{62}$ (Nr=3, $\varnothing_c=2\mu m$) obtenue en 2009 [20].

En 2010, le changement de la géométrie au profit d'une fibre à cœur suspendu a permis d'abaisser les pertes à 4,6dB/m [4]. Cette fibre présentait un diamètre de cœur de $2\mu m$ et le coefficient non-linéaire mesuré était égal à $31\ 300 W^{-1} km^{-1}$. De plus, à partir de cette fibre une conversion de fréquence ultrarapide avec un taux de répétition élevé (10GHz) a été démontrée avec l'effet de mélange à quatre ondes (cf. Figure V. 20).

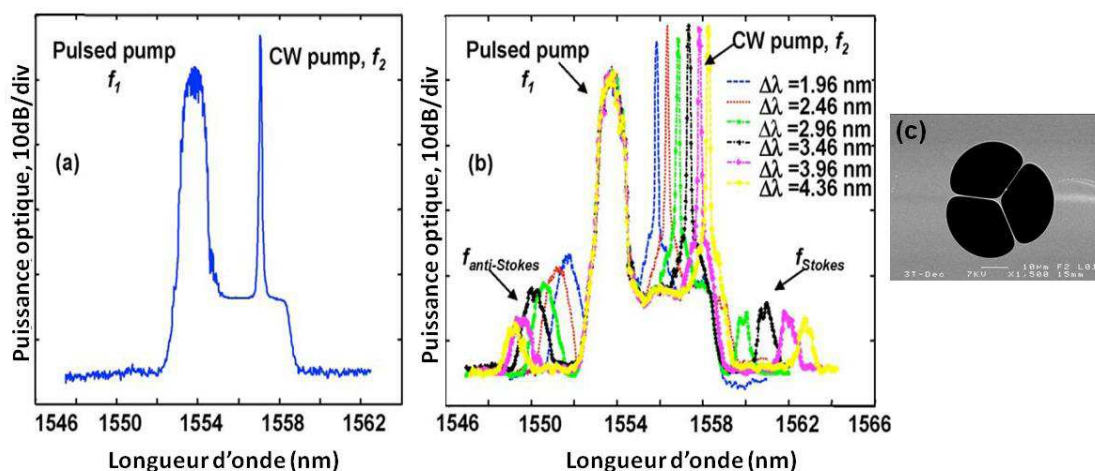


Figure V. 20 : Conversion de longueurs d'onde dans une fibre $As_{38}Se_{62}$ à cœur suspendu ($\varnothing_c=2\mu m$) a) Spectre en entrée de fibre b) Spectre en sortie de fibre c) Photo MEB de la fibre utilisée [4].

Cependant le diagramme de l'œil correspondant est dégradé. La *Figure V.21* illustre le diagramme de l'œil en entrée et en sortie de la fibre. On constate que le diagramme de l'œil des données en sortie de fibre est fermé. Cette dégradation du signal peut être expliquée par le caractère multimode de la fibre [21].

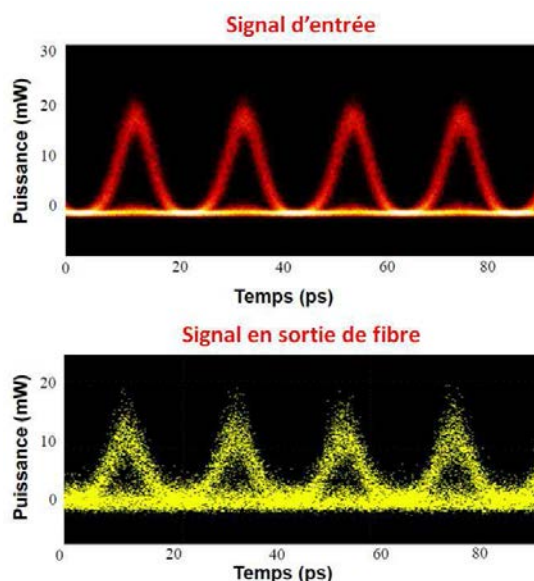


Figure V. 21 : Diagramme de l'œil des données à 42,7 Gb/s mesuré en entrée et en sortie de fibre $As_{38}Se_{62}$ à cœur suspendu.

V. 4.3.2 Résultats obtenus avec la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$

Comme nous l'avons vu au *Chapitre II*, des fibres optiques microstructurées à faibles pertes optiques présentant de petits diamètres de cœur ($<10\mu m$) et une propagation monomode ont pu être réalisées. Ceci a été possible grâce à la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$. Ce verre s'est en effet révélé très stable vis-à-vis de la cristallisation. Il peut subir de multiples échauffements sans que ses propriétés optiques ne soient détériorées.

Ainsi, une fibre de cette composition présentant un diamètre de cœur inférieur à $2\mu m$ a été réalisée. Pour ce faire, une fibre à petit diamètre de cœur a été obtenue par la méthode du fibrage en deux étapes. La fibre obtenue qui présentait un diamètre de cœur ϕ_c environ égal à $3,2\mu m$ a ensuite été effilée sur une longueur $L_{effilée}$ de 50cm ce qui a permis d'atteindre dans cette zone un diamètre de cœur ϕ_{ce} d'environ $1,38\mu m$. Le détail des paramètres géométriques de la fibre est donné dans le *Tableau V. 4*. ϕ_{ext} et ϕ_{fe} correspondent au diamètre extérieur de la fibre respectivement avant et après effilement. L_e et L_s représentent les longueurs des zones de transition entre les régions effilées et non-effilées respectivement en entrée et en sortie.

Tableau V. 4 : paramètres géométriques de la fibre utilisée pour la conversion de longueurs d'onde

$\phi_{ext} (\mu m)$	$\phi_c (\mu m)$	$L_e (cm)$	$L_{effilée} (cm)$	$L_s (cm)$	$\phi_{fe} (\mu m)$	$\phi_{ce} (\mu m)$
124	$\approx 3,2$	3	50	3	48	$\approx 1,38$

Les pertes de la fibre ont été mesurées au laboratoire FOTON à Lannion, elles sont égales à 0,9dB/m à $1,55\mu m$. Le coefficient non-linéaire de cette fibre effilée, évalué également au laboratoire FOTON, est égal à $25\ 000 W^{-1} km^{-1}$.

Le montage expérimental utilisé pour la conversion de longueurs d'onde est présenté dans la *Figure V. 22*. Le signal à 170,8Gb/s OOK (On-Off Keying) et le signal de la pompe continue sont amplifiés par les composants notés EDFA (pour Erbium-Doped Fiber Amplifier) et le contrôle de la polarisation est effectué par les composants noté PC (pour Polarization Controller). Ils sont ensuite combinés avant d'être injectés dans la fibre. En sortie de fibre, un filtre passe bande centré à 1545,5nm est utilisé pour sélectionner l'onde convertie. Elle est ensuite amplifiée et filtrée avant d'être envoyée au receveur.

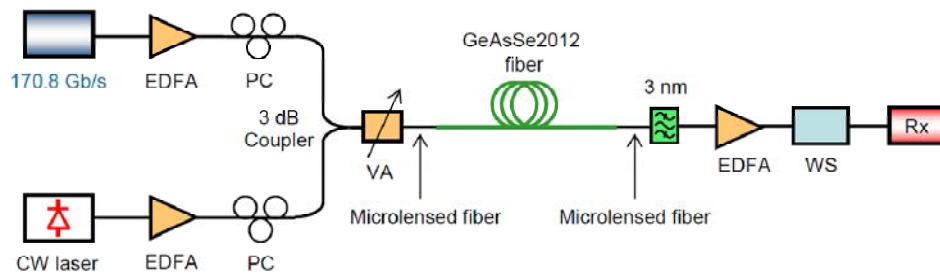


Figure V. 22 : Montage expérimental pour la conversion de longueurs d'onde d'un signal à 170,8Gb/s par mélange à quatre ondes.

La *Figure V.23* montre un exemple de conversion de longueurs d'onde obtenue. Dans cette expérience le décalage $\Delta\lambda$ entre les deux signaux est égal à 4,65nm (*Figure V. 23 a*). On constate l'apparition de nouvelles longueurs d'onde sur le spectre en sortie de fibre (*Figure V. 23 b*). Cela traduit un effet de mélange à quatre ondes important. Dans ce cas le signal traité correspond aux « idlers » anti-Stokes.

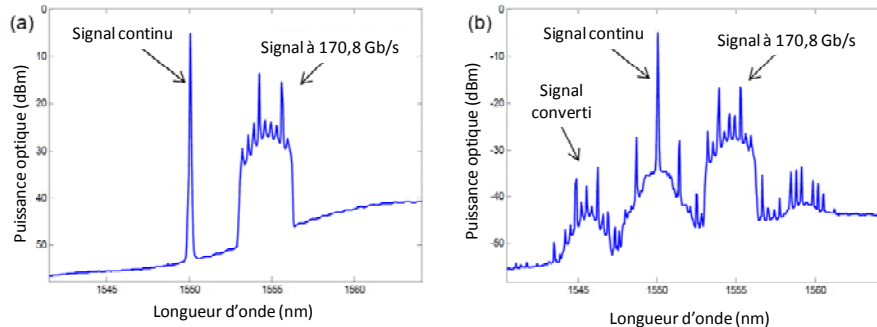


Figure V. 23 : Conversion de longueurs d'onde d'une signal à 170,8 Gb/s dans une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ a) Spectre en entrée de fibre b) Spectre en sortie de fibre.

V. 4.3.3 Qualité du signal converti

Le diagramme de l'œil du signal converti est illustré dans la *Figure V. 24 b*). En comparaison au diagramme de l'œil d'avant la conversion (*Figure V. 24 a*), on remarque qu'il est plus bruité sur le niveau « 1 ». En revanche le diagramme de l'œil du signal converti est plus propre que celui d'avant conversion au niveau « 0 ».

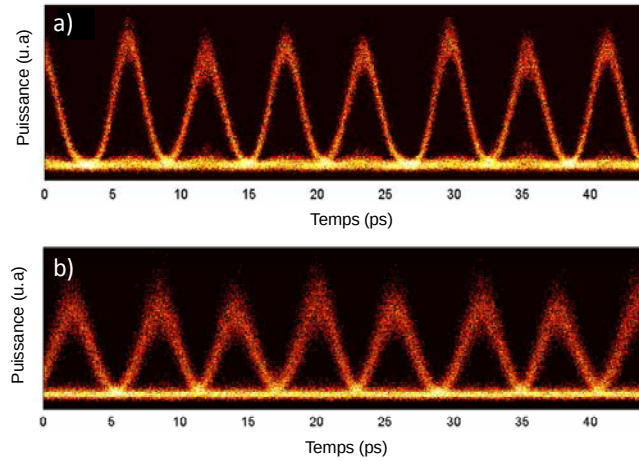


Figure V. 24 : Diagramme de l'œil à 1,55μm du signal à 170,8 Gb/s a) avant la conversion b) après la conversion.

La Figure V. 25 décrit l'évolution du BER pour le signal converti et celle du B2B du signal OOK à 170Gb/s. On en déduit une pénalité de puissance de 2dB.

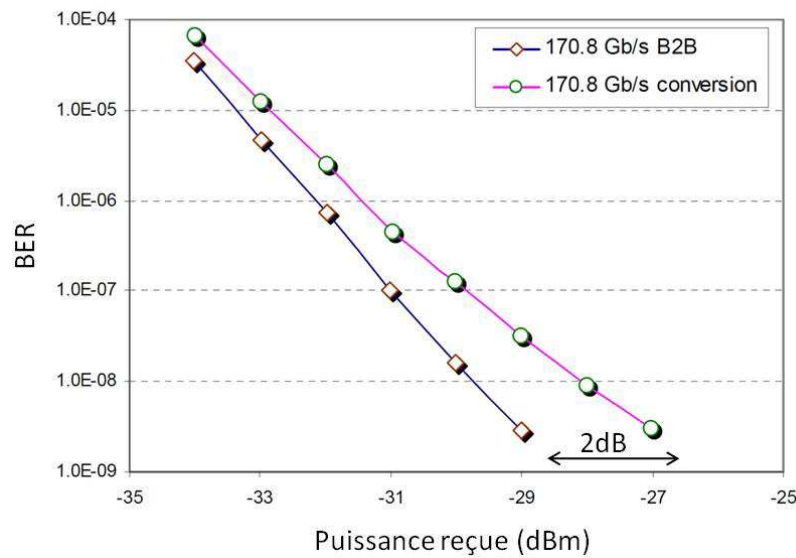


Figure V. 25 : Mesure BER du signal à 170,8Gb/s converti et référence B2B.

Cette expérience constitue la première démonstration de conversion de longueurs d'onde à un taux supérieur à 160Gb/s dans une fibre optique microstructurée en verre de chalcogénure. Dans cette expérience la puissance totale en entrée est de 100mW. Cependant, l'utilisation d'une fibre présentant une longueur effilée supérieure à 50cm permettrait de réduire cette puissance. De plus, des longueurs effilées plus grandes permettraient également d'augmenter l'efficacité du mélange à quatre ondes et ainsi d'éviter la puissance de pénalité.

V. 4.4 Démultiplexage

V. 4.4.1 Le principe

Le principe du démultiplexage est similaire à la conversion de longueurs d'onde par mélange à quatre ondes décrite dans le *paragraphe V.2.2.2*. Cependant, le signal de pompe continu est remplacé par un signal d'horloge optique. La *Figure V. 26* présente le schéma de principe du démultiplexage d'un signal à 160Gb/s en un signal à 40Gb/s à l'aide d'une horloge optique à 40GHz.

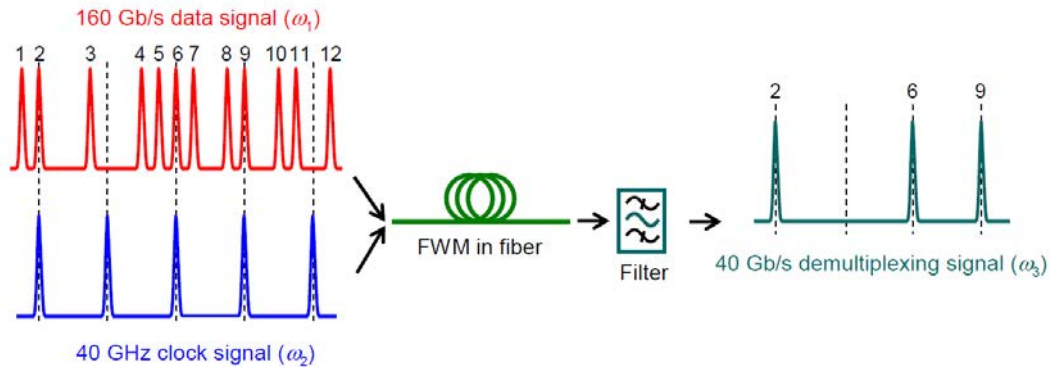


Figure V. 26 : Schéma de principe du démultiplexage.

A partir du signal d'entrée de fréquence ω_1 et du signal de l'horloge de fréquence ω_2 , l'effet de mélange à quatre ondes produit une nouvelle fréquence ω_3 . Seules les impulsions du signal à 160Gb/s coïncidant avec les impulsions de l'horloge sont collectées. Par exemple dans la *Figure V. 26* seuls les impulsions numérotées 2, 6 et 9 sont démultiplexées. En faisant varier le délai temporel entre les 40GHz du signal de l'horloge et les 160Gb/s du signal de données, on peut sélectionner les impulsions que l'on souhaite démultiplexer. Le mélange à quatre ondes ne peut être efficace que si les signaux d'entrée restent synchronisés dans la fibre.

V. 4.4.2 Résultats

La géométrie de la fibre optique microstructurée analysée est la même que celle utilisée pour la conversion de longueurs d'onde (*paragraphe V. 4.3.2*) à la différence près que la longueur de la zone effilée $L_{\text{effilée}}$ n'est pas de 50 mais de 30cm. Les autres paramètres géométriques sont inchangés et sont donc répertoriés dans le *Tableau V. 4*.

Le résultat du démultiplexage d'un signal à 170,8Gb/s à l'aide d'une horloge optique à 42,7GHz est présenté dans la *Figure V. 27*.

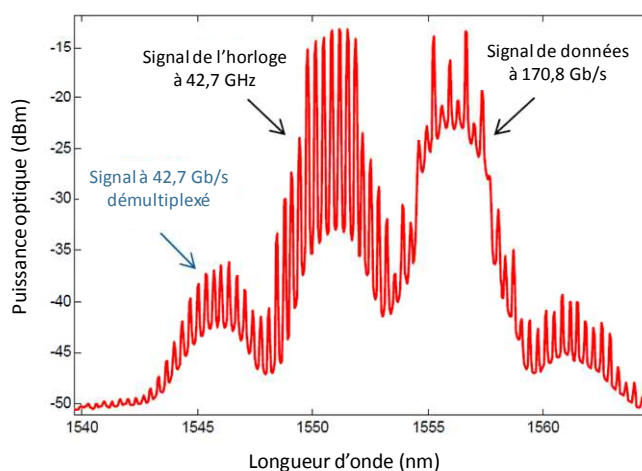


Figure V. 27 : Spectre obtenu en sortie de fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ ($\varnothing_c = 1,4\mu\text{m}$).

Ce spectre en sortie de fibre montre les « idlers » générés par mélange à quatre ondes. Ces nouvelles longueurs d'ondes apparaissent de part et d'autre des signaux injectés. Les ondes anti-Stokes sont plus puissantes car l'intensité du pic du signal de l'horloge est plus importante que celle du signal de données. Ce sont les ondes anti-Stokes qui ont été choisies pour être le signal à traiter.

Les diagrammes de l'œil des signaux avant et après démultiplexage sont présentés dans la Figure V. 28.

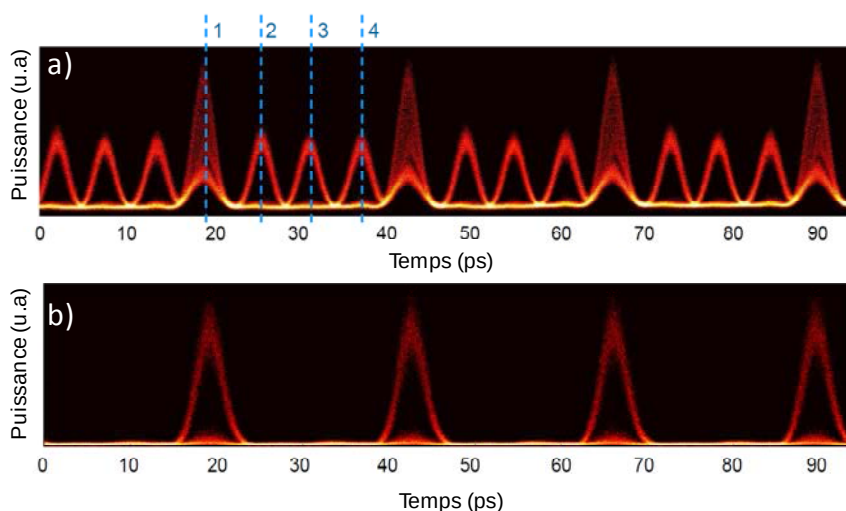


Figure V. 28 : Diagrammes de l'œil a) du signal à 170,8 Gb/s et du signal à 42,7 GHz avant injection dans la fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ b) du signal à 42,7 GHz après démultiplexage.

On constate que le diagramme de l'œil du signal démultiplexé présente un léger bruit au niveau « 1 ». Cependant le diagramme est bien ouvert et la forme des impulsions est symétrique. La durée des impulsions du signal démultiplexé est de 3,9 ps. Cette durée est supérieure à celle du signal d'entrée.

V. 4.5 Bilan sur les expériences de traitement du signal tout-optique à 1,55 μm

Antérieurement à ces travaux des démonstrations de conversion de longueurs d'onde tout-optique avaient déjà pu être réalisées dans des fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu. Cependant, la qualité du signal converti était dégradée par rapport à celle du signal en entrée. Cela s'explique par le caractère multimode des fibres à cœur suspendu.

Dans ces travaux nous avons donc développé des fibres $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ à faible aire effective, présentant de faibles pertes optiques et un caractère monomode. Les essais de conversion de longueurs d'onde au sein de telles fibres ont permis de traiter des données à 170,8Gb/s. Ce sont les premières démonstrations de traitement du signal tout optique à de tels débits dans les fibres microstructurées en verre de chalcogénure. De plus, le comportement monomode des fibres permet d'obtenir un signal converti de qualité et donc d'avoir peu d'erreurs de conversion.

Par ailleurs, au cours de ces travaux une autre fonction tout optique a été testée : le démultiplexage. Les premières démonstrations de démultiplexage tout-optique ont pu être réalisées dans des fibres microstructurées en verre de chalcogénure grâce aux fibres $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ monomodes.

V. 5 Laser Brillouin à fibre

V. 5.1 Contexte de l'étude

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet ATOS (Antenne acoustique en technologie Tout Optique pour la Surveillance). La majeure partie du projet ATOS concerne l'étude d'hydrophone à base de lasers à réseaux de Bragg en silice. Les présents travaux constituent donc une partie plus exploratoire du projet et ont pour objectif d'obtenir un laser Brillouin compact présentant un seuil laser relativement bas. En effet, une alternative pour avoir des systèmes plus compacts et moins gourmands en énergie consiste à utiliser des matériaux ayant un coefficient de gain Brillouin plus important, ce qui est le cas des verres de chalcogénure. Une seconde option est d'utiliser des fibres présentant des aires effectives réduites. Les MOFs présentent une géométrie adaptée car elles permettent de confiner la lumière de manière plus intense dans le cœur de la fibre exaltant ainsi les effets non-linéaires. Les MOFs en verre de chalcogénure réalisées au cours de cette thèse combinent ces deux alternatives et sont donc de bons candidats à l'élaboration d'un tel laser à fibre Brillouin à faible bruit et à forte cohérence.

L'étude et la caractérisation de la diffusion Brillouin stimulée dans les fibres en verre de chalcogénure élaborées ont été réalisées par K. H. Tow et P. Besnard au Laboratoire FOTON à Lannion.

V. 5.2 Choix du matériau et de la géométrie

En ce qui concerne la géométrie de la fibre, des fibres présentant des aires effectives réduites sont recherchées. Deux géométries de fibre ont donc été réalisées : des fibres à cœur suspendu et des fibres monomodes à petits diamètres de cœur ($<10\mu\text{m}$) (cf. *Figure V. 29*).

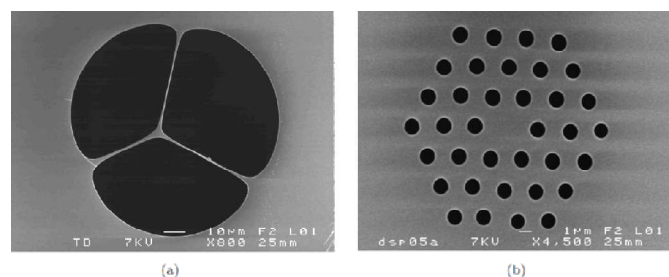


Figure V. 29 : Images MEB des fibres en verre de chalcogénure caractérisées a) Fibre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu b) Fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ à trois couronnes de trous.

Les fibres à cœur suspendu ont été élaborées à partir de la composition $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ tandis que la fibre à trois couronnes de trous a été réalisée à partir de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Les valeurs des

coefficients de gain Brillouin g_B des fibres réalisées sont répertoriées dans le *Tableau V. 5*. Ce tableau comprend également le diamètre de cœur des fibres $\varnothing_c$, leurs aires effectives A_{eff} ainsi que leurs pertes optiques α à 1,55 μm .

Tableau V. 5 : Coefficients de gain Brillouin mesurés

Composition	$\varnothing_c$ (μm)	A_{eff} (μm^2)	α (dB/m)	$g_B \cdot 10^{-9}$ (W/m)
As ₃₈ Se ₆₂	4	13,0	1,0	5,5
As ₃₈ Se ₆₂	5	8,0	1,0	5,0
Ge ₁₀ As ₂₂ Se ₆₈	3,8	8,1	0,65	4,4
Silice (SMF-28)	9	78	0,0002	0,044

Pour une aire effective similaire, la fibre Ge₁₀As₂₂Se₆₈ présente un coefficient de gain Brillouin inférieur à la fibre As₃₈Se₆₂ à cœur suspendu de 5 μm de diamètre. De ce point de vue la composition As₃₈Se₆₂ est donc plus intéressante. Cependant, en ce qui concerne les pertes optiques, la composition Ge₁₀As₂₂Se₆₈ permet d'obtenir des fibres strictement monomodes à petits diamètres de cœur présentant des pertes inférieures au dB/m. Du point de vue de la transmission c'est donc la composition Ge₁₀As₂₂Se₆₈ qui est la plus favorable.

V. 5.3 Le dispositif

Le schéma du laser Brillouin réalisé est présenté dans la *Figure V. 30*. La cavité laser est constituée d'un anneau composé d'une fibre optique microstructurée en verre de chalcogénure couplée à une fibre silice à grande ouverture numérique (HNA). Un contrôleur de polarisation est également inclus dans la cavité. Il permet de faire correspondre la polarisation entre l'onde Stokes et l'onde de pompe afin d'avoir le maximum de signal en sortie du laser Brillouin à fibre (BFL). On rappelle que l'onde Stokes générée se propage dans le sens opposé à celui du signal de la pompe. Le signal de pompe est injecté dans la cavité via le port #2 du circulateur optique. Ce circulateur permet, à l'issue d'un tour, de conserver dans la cavité uniquement l'onde Stokes générée. En effet les ondes de la pompe sont arrêtées lorsqu'elles arrivent au port #3. Ainsi la pompe optique n'est pas résonante dans la cavité contrairement à l'onde Stokes.

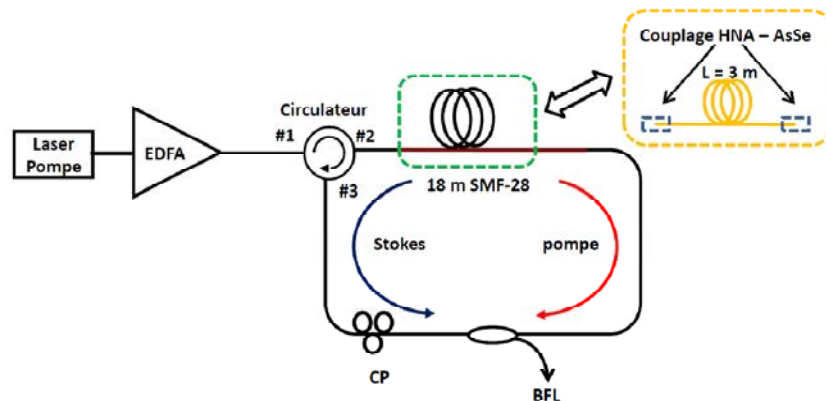


Figure V. 30 : Banc expérimental de la cavité du laser Brillouin à fibre.

V. 5.4 Seuil laser

Afin d'évaluer le seuil Brillouin du laser, la puissance de la composante Stokes en fonction de la puissance injectée dans la fibre à tester a été relevée. Les résultats obtenus sur deux fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu de 3m de long sont présentés dans la *Figure V. 31 a)*. Une fibre présente un diamètre de cœur de 4 μm et l'autre un diamètre de cœur de 5 μm . La *Figure V. 31 b)* présente le résultat obtenu avec 3m de fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentant 3 couronnes de trous. A titre de comparaison, la *Figure V. 31 c)* donne la valeur du seuil laser obtenue pour un laser Brillouin conçu à partir d'une fibre silice classique (SMF-28) utilisée dans les télécommunications. Dans ce cas la longueur de fibre utilisée est de 20m.

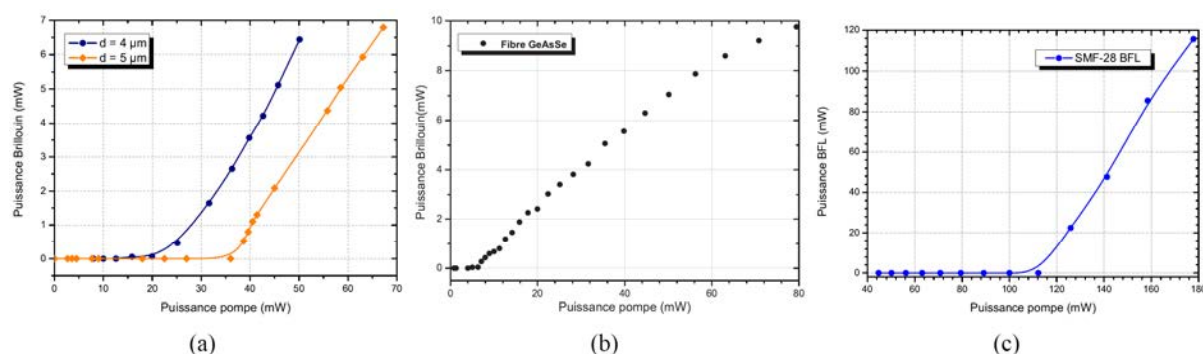


Figure V. 31 : Seuils laser des lasers Brillouin à fibre réalisés avec a) de fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu de 4 et 5 μm de diamètre de cœur b) une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ Nr=3 et c) une fibre silice classique (SMF-28).

On constate que dans chaque cas la puissance de l'onde Stokes est proportionnelle à la puissance de la pompe injectée au delà d'un certain seuil.

La comparaison entre deux fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ à cœur suspendu présentant des diamètres de cœur différents montre que la réduction du diamètre du cœur de la fibre permet d'abaisser la valeur du seuil. En effet, le laser réalisé avec la fibre présentant un diamètre de cœur de 5 μm a permis d'obtenir un seuil environ égal à 35mW et ce seuil est abaissé à 22mW pour un diamètre de cœur de 4 μm . La dimension du cœur de la fibre a donc une influence importante sur la valeur du seuil laser Brillouin.

Par ailleurs, ces mesures montrent qu'il est également possible d'abaisser la valeur du seuil en diminuant les pertes au sein de la cavité. En effet, la fibre optique microstructurée $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présente des pertes de transmission inférieures à celles des fibres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et sa géométrie étant mieux adaptée, les pertes de couplage sont également réduites. L'aire effective de la fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ est similaire à celle de la fibre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ présentant un diamètre de cœur de 4 μm . Dans cette configuration la valeur du seuil Brillouin a été abaissée à 6mW.

L'étude comparative avec une fibre silice classique a été réalisée en utilisant 20m de fibre. Cette longueur de fibre utilisée a été augmentée par rapport aux mesures effectuées sur les fibres en verre de chalcogénure afin d'atteindre le seuil laser avec une puissance de pompe raisonnable. En effet, le gain Brillouin est moins fort dans la silice que dans les verres de chalcogénure. Malgré les faibles pertes (estimées à seulement 3dB sur un tour) et une plus grande longueur de fibre utilisée, le seuil laser a été atteint pour une puissance de pompe de 110mW. Si l'on approxime la puissance de pompe pour une longueur de fibre silice identique à celles utilisées avec les fibres développées, le

seuil Brillouin serait atteint avec plus de 700mW. On peut donc en conclure que l'utilisation de fibres en verre de chalcogénure garantit des lasers plus compacts et consommant moins de puissance. Ainsi, il est possible de réduire le seuil laser en diminuant l'aire effective des fibres, en utilisant des longueurs de fibre plus grandes et en abaissant les pertes au sein de la cavité. Cependant, cela n'est vrai que si la modification effectuée n'affecte pas les autres paramètres. Par exemple, augmenter la longueur du milieu de gain Brillouin ne conduit pas à un abaissement du seuil si cela est synonyme d'une augmentation significative des pertes au sein de la cavité.

V. 5.5 Ondes Stokes d'ordres supérieurs

Vu les seuils laser relativement bas, d'autres ordres Stokes peuvent potentiellement être générés dans la cavité. En effet, le gain Brillouin créé par une onde de pompe circulant plusieurs fois dans la cavité permet à une onde Stokes circulant en sens inverse d'atteindre le seuil laser. En augmentant l'intensité de la pompe, l'intensité de l'onde Stokes du premier ordre augmente et peut générer à son tour une deuxième onde Stokes dite d'ordre 2. Cette nouvelle onde Stokes se propagerait alors en sens inverse à l'onde Stokes d'ordre 1. Et ainsi de suite pour la génération d'ondes Stokes d'ordres supérieurs.

Nous avons vu que le seuil laser du laser Brillouin élaboré à partir de la fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ n'est que de 6mW. Ainsi, en théorie, il ne faudrait qu'une puissance de 6mW à l'onde Stokes d'ordre 1 pour générer à son tour une onde Stokes d'ordre 2.

Afin de vérifier si on observe plusieurs ordres Stokes dans la cavité conçue à partir de la fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$, la puissance injectée a été graduellement augmentée jusqu'à 150mW. Le spectre optique du laser Brillouin à fibre obtenu pour une telle puissance est présenté dans la Figure V. 32.

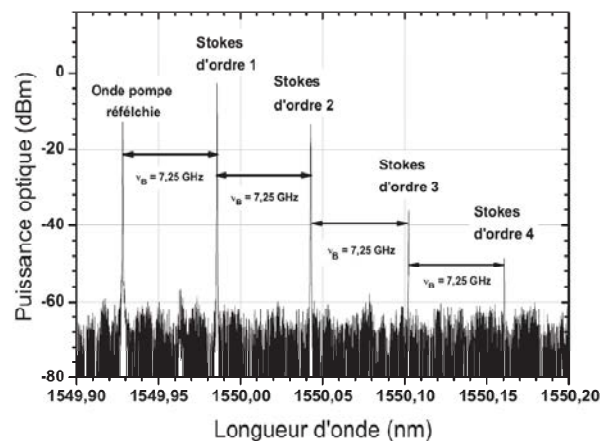


Figure V. 32 : Génération d'ondes Stokes d'ordres supérieurs dans une cavité laser comprenant une fibre GeAsSe Nr=3

On observe la génération de 4 composantes Stokes dans la cavité. L'intérêt ici est que chaque onde Stokes générée présente une longueur spectrale plus étroite que la précédente. On peut ainsi obtenir des sources très pures émettant sur de fines bandes spectrales.

V. 6 Conclusion

En ce qui concerne la génération de supercontinuum, deux compositions de verre ont fait l'objet d'investigations : le verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et le verre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Ces verres ont été mis en forme de façon à obtenir des fibres microstructurées présentant des diamètres de cœur inférieurs à $5\mu\text{m}$ afin de décaler la longueur d'onde du zéro de dispersion le plus proche possible de $2\mu\text{m}$, ce qui correspond longueur d'onde de la source à disposition à l'ONERA. Des fibres à cœur suspendu présentant des diamètres de cœur autour de $3\mu\text{m}$ ont ainsi été réalisées. Certaines de ces fibres ont également été effilées ce qui a permis d'atteindre des cœurs de diamètre inférieur au micromètre. Enfin, des fibres à 3 couronnes de trous présentant des cœurs de diamètre inférieur à $5\mu\text{m}$ ont également été obtenues. L'avantage de la dernière configuration est que la fibre présente un caractère monomode. La caractérisation de l'ensemble de ces fibres a été menée par M. Duhant, sous la direction de G. Canat, à l'ONERA. Deux cadences d'impulsion ont été utilisées pour tester les fibres : le régime nanoseconde et le régime picoseconde. En régime nanoseconde, quelle que soit la géométrie de la fibre, seuls des sauts Raman ont été observés. En revanche, en régime picoseconde des supercontinuuums ont été obtenus, ils s'étendent jusqu'à $2,8\mu\text{m}$.

D'autre part, le traitement de signaux à $1,55\mu\text{m}$ à partir des fibres élaborées a permis la conversion de données à $170,8\text{Gb/s}$ par mélange à quatre ondes. Le signal converti est légèrement plus bruité que celui avant la conversion de longueurs d'onde et la puissance de pénalité observée pour un BER de 10^{-9} est de 2dB . Ces résultats ont été obtenus grâce à l'élaboration de fibres présentant à la fois de faibles pertes optiques, un petit diamètre de cœur et un caractère monomode. Le caractère monomode des fibres permet notamment d'améliorer la qualité des signaux convertis. Par ailleurs, ce même type de fibre a également permis de démultiplexer des signaux à $170,8\text{Gb/s}$. Ces résultats sont prometteurs pour le développement de systèmes tout optiques. L'ensemble de ces expériences a été réalisé avec la collaboration de S. D. Le, sous la direction de T. Chartier au Laboratoire FOTON.

Enfin, toujours au laboratoire FOTON, les MOFs conçues ont permis d'obtenir des lasers Brillouin à très faible seuil (jusqu'à 6mw) et hautement cohérent. L'obtention d'un seuil si bas a été possible grâce la fabrication de fibres monomodes, à faibles pertes et à petit diamètre de cœur. De plus, l'augmentation de la puissance de la source laser à 150mW a permis d'observer des ondes Stokes d'ordre 4. La réalisation de la cavité laser a été effectuée par K. HEW TOW sous la direction de P. Besnard.

A la vue de l'ensemble des résultats, le caractère monomode permet d'obtenir des supercontinuuums plus réguliers et semble indispensable pour les conversions de longueurs d'onde à $1,55\mu\text{m}$. Ainsi, quel que soit le projet et l'objectif associé, la mise au point de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ a permis de réelles améliorations des résultats. Cette composition permet en effet d'élaborer des fibres présentant trois conditions essentielles pour ces applications: de faibles pertes optiques ($<1\text{dB/m}$), de petits diamètres de cœur ($<10\mu\text{m}$) et un caractère monomode. Par ailleurs, on constate que les verres de chalcogénures permettent de déclencher les effets non-linéaires à partir de faibles puissances optiques. De ce point de vue, il est donc avantageux d'utiliser ces matériaux pour concevoir des composants non-linéaires.

V. 7 Références

- [1] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, 187(4736), p.493-494, (1960).
- [2] P. A. Franken, G. Weinreich, C. W. Peters and A. E. Hill, "Generation of optical harmonics", *Physical Review Letters*, 7(4), p.118-&, (1961).
- [3] G. Mayer and F. Gires, "Physique moléculaire - Actino d'une onde lumineuse intense sur l'indice de réfraction des liquides", *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 258(7), p.2039, (1964).
- [4] D. M. Nguyen, S. D. Le, K. Lengle, D. Mechin, M. Thual, T. Chartier, Q. Coulombier, J. Troles, L. Bramerie and L. Brilland, "Demonstration of Nonlinear Effects in an Ultra-Highly Nonlinear AsSe Suspended-Core Chalcogenide Fiber", *Ieee Photonics Technology Letters*, 22(24), p.1844-1846, (2010).
- [5] M. El-Amraoui, J. Fatome, J. C. Jules, B. Kibler, G. Gadret, C. Fortier, F. Smektala, I. Skripatchev, C. F. Polacchini, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland, M. Szpulak and G. Renversez, "Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers", *Optics express*, 18(5), p.4547-56, (2010).
- [6] C. S. Bres, S. Zlatanovic, A. O. J. Wiberg and S. Radic, "Continuous-wave four-wave mixing in cm-long Chalcogenide microstructured fiber", *Optics express*, 19(26), p.621-627, (2011).
- [7] S. D. Le, "All-optical signal processing based on new nonlinear optical fibres", *Thèse de l'Université de Rennes1*, (2012).
- [8] R. W. Boyd, M. G. Raymer, P. Narum and D. J. Harter, "Four-wave parametric interactions in a strongly driven two-level system", *Physical Review A*, 24(1), p.411-423, (1981).
- [9] G. P. Agrawal, "Nonlinear fiber optics", (2011).
- [10] L. Stepien, "Diffusion Brillouin Stimulée dans les fibres optiques: bruit d'intensité du laser et brûlage de trou spectral dans le générateur et l'amplificateur", *Université de Lille*, (2002).
- [11] W. Q. Gao, M. S. Liao, X. Yan, C. Kito, T. Kohoutek, T. Suzuki, M. El-Amraoui, J. C. Jules, G. Gadret, F. Desevedavy, F. Smektala and Y. Ohishi, "Visible Light Generation and Its Influence on Supercontinuum in Chalcogenide As₂S₃ Microstructured Optical Fiber", *Applied Physics Express*, 4(10), (2011).
- [12] J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise and B. G. Aitken, "Highly nonlinear Ge-As-Se and Ge-As-S-Se glasses for all-optical switching", *Ieee Photonics Technology Letters*, 14(6), p.822-824, (2002).
- [13] A. Prasad, C.-J. Zha, R.-P. Wang, A. Smith, S. Madden and B. Luther-Davies, "Properties of GexAsySe1-x-y glasses for all-optical signal processing", *Opt. Express*, 16(4), p.2804-2815, (2008).
- [14] D. A. P. Bulla, R. P. Wang, A. Prasad, A. V. Rode, S. J. Madden and B. Luther-Davies, "On the properties and stability of thermally evaporated Ge-As-Se thin films", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 96(3), p.615-625, (2009).
- [15] X. Gai, S. Madden, D.-Y. Choi, D. Bulla and B. Luther-Davies, "Dispersion engineered Ge_{11.5}As₂₄Se_{64.5} nanowires with a nonlinear parameter of 136W⁻¹m⁻¹ at 1550nm", *Opt. Express*, 18(18), p.18866-18874, (2010).
- [16] C. J. Zha, R. P. Wang, A. Smith, A. Prasad, R. A. Jarvis and B. Luther-Davies, "Optical properties and structural correlations of GeAsSe chalcogenide glasses", *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 18(p.S389-S392), (2007).

- [17]** P. Toupin, L. Brilland, J. Trolès and J.-L. Adam, "Small core Ge-As-Se microstructured optical fiber with single-mode propagation and low optical losses", *Opt. Mater. Express*, 2(10), p.1359-1366, (2012).
- [18]** Q. Coulombier, "Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm ", *Thèse de l'Université de Rennes1*, (2010).
- [19]** M. Duhant, "Etude des sources supercontinuum à fibres transparentes dans le moyen IR." *Thèse de l'Université de Bourgogne*, (2012).
- [20]** T. N. Nguyen, T. Chartier, Q. Coulombier, P. Houizot, L. Brilland, F. Smektala, J. Troles, C. Fortier, J. Fatome and M. Thual, "Ultra Highly Nonlinear AsSe Chalcogenide Holey Fiber for Nonlinear Applications", ECOC (Vienna, 2009).
- [21]** D. M. Nguyen, "Investigations et caractérisations de fibres et guides optiques très fortement non-linéaires", *Thèse de l'Université de Rennes1*, (2011).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les présents travaux ont concernés l'élaboration de fibres optiques microstructurées à cœur plein en verre de chalcogénure. Les fibres en verre de chalcogénure présentent un intérêt de par leur transparence étendue dans l'infrarouge et leurs fortes propriétés non-linéaires. Ainsi le développement de MOFs en verre de chalcogénure présente un fort intérêt pour diverses applications. Le transport de puissance de faisceaux gaussien dans l'infrarouge, notamment dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm peut être assuré par des fibres présentant de faibles pertes optiques et une propagation monomode. La détection d'espèces chimiques peut être assurée par des fibres présentant une transparence étendue dans l'infrarouge car la signature chimique de la plupart des molécules organiques et des espèces biochimiques coïncide avec ce domaine spectral. De plus, les propriétés non-linéaires importantes des MOFs en verre de chalcogénure leur confèrent un intérêt particulier pour la conversion de longueur d'onde. L'ensemble de ces aspects ont été étudiés au cours de ces travaux.

Quatre compositions vitreuses ont été sélectionnées pour concevoir les fibres : $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Elles présentent des températures de transition vitreuse comprises entre 130 et 200°C et des indices de réfraction compris entre 2,44 et 2,96. Elles diffèrent par leur fenêtre de transparence et trouvent ainsi des applications à des longueurs d'onde différentes.

La méthode de mise en forme utilisée pour concevoir les fibres optiques microstructurées à partir de ces matrices vitreuses est le moulage de préforme. Il consiste à couler le verre de chalcogénure sélectionné sur un moule entièrement en silice. Après dissolution du moule par traitement dans un bain d'acide fluorhydrique la préforme à trous est obtenue. Cette dernière est ensuite étirée sur une tour de fibrage disposant de systèmes de pression afin de contrôler, au cours du fibrage, le diamètre des trous de la microstructure. Ainsi, plusieurs géométries de fibres ont été obtenues : des fibres microstructurées à cœur suspendu ($\varnothing_c = 3\text{-}4\mu\text{m}$), des fibres multimodes ($20\mu\text{m} < \varnothing_c < 30\mu\text{m}$) ainsi que des fibres monomodes ($12\mu\text{m} < \varnothing_c < 30\mu\text{m}$). Certaines applications nécessitent des tailles de cœur inférieures à celle mentionnées. Le recours à l'effilement et/ou au fibrage en deux étapes ont ainsi permis d'atteindre des diamètres de cœur de l'ordre du micromètre dans le cas de fibre à cœur suspendu et inférieurs à 5 μm dans le cas de fibre à trois couronnes de trous.

Les travaux entrepris ont permis de réaliser des MOFs en verre de chalcogénure présentant une propagation monomode, des diamètres de cœur inférieur à 10 μm et de faibles pertes optiques. Ceci constitue une avancée dans l'élaboration des fibres microstructurées en verre de chalcogénure. En effet, avant ces travaux il était possible d'obtenir des fibres à petits diamètres de cœur et à faibles pertes mais ces dernières présentaient une propagation multimode. Il était toutefois possible d'obtenir des fibres monomode à petits diamètres cœur cependant celles-ci présentaient alors des pertes optiques élevées. Ce progrès a été possible grâce au développement d'une nouvelle composition : $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Cette composition a en effet montré une forte résistance à la cristallisation. Or, l'obtention de fibres à petits diamètres de cœur nécessite plusieurs étapes de fibrage et ces multiples chauffements peuvent être à l'origine d'une cristallisation lorsque les compositions ne sont pas suffisamment stables (cas du verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$). Nous avons ainsi obtenu des

fibres de diamètres de cœur de l'ordre de 4 à 7 μm présentant un comportement monomode et des pertes entre 0,5 et 1 dB/m à 1,55 μm .

Par ailleurs, pour chacune des compositions de verre étudiées, une étude approfondie a été menée afin de réduire au maximum les pertes optiques matériau. Les procédés de purifications connus ont été adaptés pour purifier les verres $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Ces compositions vitreuses ont été purifiées par des distillations successives, sous vide dynamique et sous vide statique. De plus, l'emploi d'espèces réactives a été optimisé afin d'éliminer les impuretés hydrogénées et oxygénées. Les pertes matériaux résultantes ont été mesurées sur des fibres monoindices issues des verres purifiés. Afin de vérifier l'impact de la mise en forme sur les pertes optiques ces pertes matériaux ont été comparées aux pertes optiques de MOFs conçues à partir du même verre. Il en résulte que quelle que soit la composition, le moulage et le fibrage engendrent très peu de pertes additionnelles. Ainsi, les MOFs $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ élaborées présentent un fond continu aux alentours de 0,5 dB/m et les MOFs réalisées à partir des verres $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ présentent un fond continu compris entre 0,1 et 0,3 dB/m selon les synthèses. Les pertes optiques obtenues sont donc au meilleur niveau de l'état de l'art excepté pour la composition $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ qui présente toujours une bande S-H élevée (>6 dB/m).

Le travail investi sur les pertes optiques des fibres microstructurées s'est poursuivi par des études d'évolution de la transmission des fibres dans le temps. Les fibres ayant fait l'objet de l'étude présentent toutes la même géométrie : 6 trous sur-gonflés. Les diamètres de cœur sont compris entre 20 et 25 μm . Ces travaux ont montré des évolutions différentes en fonction du matériau constituant la fibre. Le seul verre qui n'a pas montré d'évolution de transmission dans le temps, et ce même après plus de deux ans, est le verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ comportant des oxydes initialement. Le verre TAS et le verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ dépourvu d'oxydes sont relativement stables, après un an et demi deux bandes d'absorption traduisent une oxydation cependant l'intensité de celles-ci se limite à quelques dixièmes de dB/m. Les fibres issues des compositions $\text{Ge}_{10}\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ en revanche montrent une cinétique d'oxydation beaucoup plus rapide. Dans le cas du verre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ les bandes d'absorption liées à la présence d'oxydes sont visibles dès quelques jours et dans le cas de la composition $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ elles apparaissent seulement quelques heures après le fibrage.

Un autre aspect des travaux a consisté à élaborer une fibre optique microstructurée en verre de chalcogénure dédiée à la détection d'espèces chimiques. Pour ce faire, plusieurs voies ont été envisagées : l'élimination locale de la gaine de verre d'une MOF à 6 trous sur-gonflés, soit par attaque chimique soit par abrasion mécanique. La dernière approche a consisté à adapter le moule en silice afin de concevoir une préforme qui présente une fente depuis le cœur jusqu'à l'extérieur.

En ce qui concerne l'élimination de la gaine par attaque chimique, la dissolution du verre TAS dans la solution piranha s'est révélée être non-congruente. Ceci pose des problèmes dans le contrôle de l'attaque. Cette approche n'a pas permis d'obtenir une MOF dont le cœur est partiellement exposé à l'environnement extérieur et a donc été abandonnée.

L'abrasion mécanique de la gaine de verre d'une MOF à partir de papier de verre a permis d'obtenir des fibres à cœur exposé. La faisabilité de cette approche est donc confirmée. Cependant, la méthode employée est manuelle et donc pas suffisamment précise et reproductible. Aucun essai de

détection n'a pu être réalisé à cause de multiple casses de la fibre abrasée. Malgré tout, cette voie reste envisageable avec la mise au point d'un montage automatisé.

La réalisation de fibres à cœur exposé par moulage a été entreprise. L'étape déterminante réside dans la conception du moule en silice qu'il a fallu adapter pour pouvoir créer une fente et ainsi permettre l'ouverture du cœur sur l'environnement extérieur. La configuration du moule a en silice à évolué aux cours des différentes tentatives. Les premières fibres à cœur exposé élaborées présentent une seule couronne de trous. Cette géométrie a ensuite été modifiée, car un manque de maîtrise de la dimension et de la forme des trous de la microstructure a été relevé au cours des fibrage. Les fibres obtenues dans cette configuration sont donc inadaptées à la détection. Le moule en silice a donc été modifié afin de concevoir des fibres à cœur exposé présentant deux couronnes de trous. Une meilleure maîtrise des paramètres géométriques a été notée. Toutefois, bien qu'une fibre a adaptée à la détection ait été obtenue grâce à cette configuration, un manque de reproductibilité conduisant à une distance plus ou moins grande entre la fente et le cœur, a été relevé. Ainsi, une troisième configuration a été envisagée. Elle consiste à élaborer un moule afin que la fente se trouve au contact du cœur. Cela n'a pas été vérifié car la préforme obtenue a été cassée avant le fibrage. Dans l'idée la fibre résultante devrait présenter un diamètre de cœur d'environ 60µm soit 4 fois plus grand que pour les deux premières configurations. Afin de rendre la fibre sensible à la détection il faudrait réaliser des effilements afin de réduire ce diamètre de cœur et ainsi d'augmenter l'évanescence du signal injecté.

En ce qui concerne les essais de détection réalisés à partir d'une fibre à cœur exposé présentant deux couronnes de trous, les résultats montrent que lorsque l'on confine la lumière injectée dans le cœur de la fibre, on obtient une sensibilité accrue. En effet, dans ce cas la fibre élaborée présente une meilleure sensibilité qu'une fibre monoindice présentant un diamètre deux fois plus petit.

Le dernier aspect étudié concerne la conversion de longueurs d'onde grâce à des effets non-linéaires, dans les MOFs en verre de chalcogénure élaborées.

Concernant la génération de supercontinuum, deux compositions de verre ont fait l'objet d'investigations : le verre $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ et le verre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$. Ces verres ont été mis en forme de façon à obtenir des fibres microstructurées à petit cœur afin de décaler la longueur d'onde zéro de dispersion le plus proche possible de 2µm, ce qui correspond longueur d'onde de la source à disposition à l'ONERA à Palaiseau. Des fibres à cœur suspendu présentant des diamètres de cœur autour de 3µm ont ainsi été réalisées. Certaines de ces fibres à cœur suspendu ont également été effilées ce qui a permis d'atteindre des cœurs de diamètre inférieur au micromètre. Enfin, des fibres à 3 couronnes de trous présentant des cœurs de diamètre inférieur à 5µm ont également été obtenues. L'avantage de la dernière configuration est que la fibre présente un caractère monomode. Deux cadences d'impulsions ont été utilisées pour tester les fibres : le régime nanoseconde et le régime picoseconde. En régime nanoseconde, quelque soit la géométrie de la fibre, seuls des sauts Raman ont été observés. En revanche, en régime picoseconde des supercontinuum ont été obtenus, ils s'étendent jusqu'à 2,8µm.

D'autre part, le traitement de signaux à 1,55µm à partir des fibres élaborées a permis la conversion de données à 170,8Gb/s par mélange à quatre onde. Le signal converti est légèrement plus bruité

que celui avant la conversion de longueur d'onde et la puissance de pénalité observée pour un BER de 10^{-9} est de 2dB. Ces résultats ont été obtenus grâce à l'élaboration de fibres présentant à la fois de faibles pertes optiques, un petit diamètre de cœur et un caractère monomode. Le caractère monomode des fibres notamment permet d'améliorer la qualité des signaux convertis. Par ailleurs, ce même type de fibres a également permis de démultiplexer des signaux à 170,8Gb/s. Ces résultats sont prometteurs pour le développement de systèmes tout optiques.

Enfin, toujours en collaboration avec le laboratoire FOTON les MOFs conçues ont permis d'obtenir des lasers Brillouin à très faible seuil (jusqu'à 6mw) et hautement cohérent. L'obtention d'un seuil si bas a été possible grâce la fabrication de fibres monomodes, à faibles pertes et à petit diamètre de cœur. De plus, l'augmentation de la puissance de la source laser à 150mW a permis d'observer des ondes Stokes d'ordre 4.

A la vue de l'ensemble des résultats, le caractère monomode permet d'obtenir des supercontinuuums plus réguliers dans la bande II et semble indispensable pour les conversions de longueurs d'onde à 1,55 μ m. Ainsi, quelque soit le projet et l'objectif associé, la mise au point de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ a permis de réelles améliorations des résultats. Cette composition permet en effet d'élaborer des fibres présentant trois conditions essentielles pour ces applications: de faibles pertes optiques (<1dB/m), de petits diamètres de cœur (<10 μ m) et un caractère monomode.

Perspectives

En ce qui concerne les travaux sur le traitement de signaux tout optiques à 1,55 μ m, Il serait intéressant de mener une étude sur le système Ge-As-S-Se. En effet, les verres au soufre présentent deux avantages majeurs. D'une part, ils sont moins dispersifs que les séléniures. Ainsi, l'ajout de soufre devrait permettre de décaler le zéro de dispersion vers les plus courtes longueurs d'onde, ce qui conduirait à une plage de fréquence accordable plus grande. D'autre part, des travaux préliminaires non présentés dans cette thèse semblent indiquer que les verres à base de soufre présentent une meilleure tenue au flux de puissance.

Pour les recherches sur la génération de supercontinuum, l'emploi d'une source présentant une longueur d'onde de pompe λ_p supérieure à 2 μ m, et donc plus proche du zéro de dispersion des MOFs élaborées, serait plus favorable à un l'élargissement spectral dans la bande 3-5 μ m.

Concernant la réalisation d'une fibre microstructurée dédiée à la détection, la géométrie des fibres à cœur exposé est prometteuse. La méthode de mise en forme reste toutefois à être optimisée afin d'obtenir des fibres sensibles à la détection de façon reproductible. Le recours à des effilements pour atteindre des diamètres de cœur inférieurs à 5 μ m devrait permettre d'accroître considérablement la sensibilité des fibres. Une fois ces verrous technologiques levés, il serait alors intéressant dévaluer les seuils de détection des fibres.

Un objectif à plus long terme serait de développer une fibre optique microstructurée qui constituerait à la fois une source fibrée et un capteur. Il s'agirait de générer un supercontinuum et de détecter diverses espèces chimiques à partir d'une même fibre. Ainsi, en sortie de fibre on visualiserait un spectre large bande dans l'infrarouge présentant des bandes d'atténuation spécifiques de la substance au contact de la fibre.

PUBLICATIONS

Publications internationales dans les journaux à comité de lecture :

- [1] **P. Toupin**, L. Brilland, J. Trolès and J.-L. Adam, "Small core Ge-As-Se microstructured optical fiber with single-mode propagation and low optical losses", *Opt. Mater. Express*, 2(10), p.1359-1366, (2012).
- [2] **P. Toupin**, L. Brilland, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, D. Mechin, J.-L. Adam and J. Troles, "Comparison between chalcogenide glass single index and microstructured exposed-core fibers for chemical sensing", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377, p.217, (2013).
- [3] **P. Toupin**, L. Brilland, G. Renversez and J. Troles, "All-solid all-chalcogenide microstructured optical fiber", *Opt. Express*, 21(12), p.14643-14648, (2013).
- [4] **P. Toupin**, L. Brilland, D. Méchin and J. Troles, "Optical ageing of chalcogenide microstructured optical fibers", *Journal of Lightwave Technology* (submitted)
- [5] J. Troles, Q. Coulombier, G. Canat, M. Duhant, W. Renard, **P. Toupin**, L. Calvez, G. Renversez, F. Smektala, M. El Amraoui, J. L. Adam, T. Chartier, D. Mechin and L. Brilland, "Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm", *Opt. Express*, 18(25), p.26647-26654, (2010).
- [6] M. Duhant, W. Renard, G. Canat, T. N. Nguyen, F. Smektala, J. Troles, Q. Coulombier, **P. Toupin**, L. Brilland, P. Bourdon and G. Renversez, "Fourth-order cascaded Raman shift in AsSe chalcogenide suspended-core fiber pumped at 2 μ m", *Opt. Lett.*, 36(15), p.2859-2861, (2011).
- [7] D. S. Le, D. M. Nguyen, M. Thual, L. Bramerie, M. Costa e Silva, K. Lenglé, M. Gay, T. Chartier, L. Brilland, D. Méchin, **P. Toupin** and J. Troles, "Efficient four-wave mixing in an ultra-highly nonlinear suspended-core chalcogenide As₃₈Se₆₂ fiber", *Opt. Express*, 19(26), p.B653-B660, (2011).
- [8] S. D. Le, M. Gay, L. Bramerie, M. C. E. Silva, K. Lenge, T. Chartier, M. Thual, J. C. Simon, L. Brilland, D. Mechin, **P. Toupin** and J. Troles, "Wavelength conversion in a highly nonlinear chalcogenide microstructured fiber", *Optics Letters*, 37(22), p.4576-4578, (2012).
- [9] S. D. Le, M. Gay, L. Bramerie, T. Chartier, M. Thual, J. C. Simon, L. Brilland, D. Mechin, **P. Toupin** and J. Troles, "All-optical time-domain demultiplexing of 170.8 Gbit/s signal in chalcogenide GeAsSe microstructured fibre", *Electronics Letters*, 49(2), p.136-137, (2013).
- [10] K. H. Tow, Y. Leguillon, P. Besnard, L. Brilland, J. Troles, **P. Toupin**, D. Mechin, D. Tregoeat and S. Molin, "Relative intensity noise and frequency noise of a compact Brillouin laser made of As₃₈Se₆₂ suspended-core chalcogenide fiber", *Optics Letters*, 37(7), p.1157-1159, (2012).
- [11] K. H. Tow, Y. Léguillon, S. Fresnel, P. Besnard, L. Brilland, D. Méchin, D. Trégoat, J. Troles and **P. Toupin**, "Linewidth-narrowing and intensity noise reduction of the 2nd order Stokes component of a low threshold Brillouin laser made of Ge₁₀As₂₂Se₆₈ chalcogenide fiber", *Opt. Express*, 20(26), p.B104-B109, (2012).
- [12] K. H. Tow, Y. Leguillon, S. Fresnel, P. Besnard, L. Brilland, D. Mechin, **P. Toupin** and J. Troles, "Toward More Coherent Sources Using a Microstructured Chalcogenide Brillouin Fiber Laser", *Photonics Technology Letters, IEEE*, 25(3), p.238-241, (2013).
- [13] N. Granzow, M. A. Schmidt, W. Chang, L. Wang, Q. Coulombier, J. Troles, **P. Toupin**, I. Hartl, K. F. Lee, M. E. Fermann, L. Wondraczek and P. S. J. Russell, "Mid-infrared supercontinuum generation in As₂S₃-silica "nano-spike" step-index waveguide", *Opt. Express*, 21(9), p.10969-10977, (2013).

- [14] M. Rozé, L. Calvez, M. Hubert, **P. Toupin**, B. Bureau, C. Boussard-Plédel and X.-H. Zhang, "Molded Glass–Ceramics for Infrared Applications", *International Journal of Applied Glass Science*, 2(2), p.129-136, (2011).

Communications internationales en premier auteur :

PRESENTATION :

P.Toupin, L. Brilland and J. Troles, "Chalcogenide glass microstructured exposed core fiber for chemical sensing" ISNOG (Saint-Malo, 2012).

POSTER:

P.Toupin, L. Brilland and J. Troles "Synthesis of low losses chalcogenide microstructured optical fibers for IR wavelengths", Nanophotonics for sensing & nonlinear optics next generation photonic materials, structures & devices, 24-26 August 2011, Mac Laren Valey, South Australia.

P. Toupin, L. Brilland and J. Troles "Synthesis of low losses chalcogenide microstructured optical fibers for IR wavelengths ", GDR Verres, (Rennes, 2011)

P. Toupin, "Développement de fibres à cristaux photoniques en verre de chalcogénure pour applications dans le proche et moyen infrarouge", Forum Innovation DGA, (2012)

RESUME

Cette thèse est dédiée à l'élaboration de fibres optiques microstructurées (MOFs) en verre de chalcogénure. Ces verres présentent un large domaine de transparence dans l'infrarouge et des propriétés optiques non-linéaires importantes. Les fibres optiques microstructurées sont composées d'un arrangement périodique de trous d'air s'étalant le long de l'axe de la fibre. Elles possèdent ainsi des propriétés de propagation originales qui suscitent un grand intérêt dans la communauté scientifique. La possibilité de mettre les verres de chalcogénure sous forme de MOFs offre de nombreuses applications potentielles en optique passive et en optique active. Nous nous sommes intéressés à plusieurs d'entre elles. Ces travaux s'articulent en effet autour de trois objectifs majeurs : le transport de puissance dans les fenêtres de transparence atmosphériques II et III, la réalisation d'un capteur chimique et la conversion de longueurs d'onde par des effets non-linéaires.

Pour l'ensemble de ces travaux il est nécessaire de fabriquer des verres d'une très grande pureté. Ainsi les compositions sélectionnées pour élaborer les fibres ($\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ et $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$) ont fait l'objet d'une recherche approfondie de manière à trouver des méthodes de purifications adéquates pour obtenir des fibres présentant de très faibles pertes optiques. Les MOFs obtenues à partir des verres purifiés présentent des pertes inférieures au dB/m sur une grande gamme de longueur d'onde. De tels résultats permettent d'assurer le transport de moyenne puissance dans les bandes II et ou III selon la fenêtre de transmission de ces verres.

En ce qui concerne la réalisation d'un capteur dans l'infrarouge, une nouvelle géométrie de fibre a été élaborée. Elle consiste en une fibre dont le cœur est partiellement exposé à l'environnement extérieur grâce à la présence d'une fente le long de l'axe de la fibre. Une telle configuration a été obtenue en adaptant la méthode du moulage de préforme. Les essais de détection de liquides réalisés sont concluants, les résultats montrent que la fibre à cœur exposé conçue est plus sensible qu'une fibre monoindice présentant un diamètre deux fois plus petit.

Un petit diamètre de cœur est un paramètre recherché afin d'exacerber les effets non-linéaires. Ainsi deux géométries de fibres ont été sélectionnées pour fabriquer les fibres destinées à générer des effets non-linéaires : les fibres multimodes à cœur suspendu ($\phi_c < 3\mu\text{m}$) et les fibres monomodes à trois couronnes de trous ($\phi_c < 5\mu\text{m}$). Cette deuxième configuration a pu être obtenue grâce à la mise au point de la composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$, très stable vis-à-vis de la cristallisation. En effet, cette composition peut subir les différentes étapes de mise en forme nécessaire sans que cela n'engendre une diminution de ses propriétés optiques. Les propriétés non-linéaires des fibres élaborées ont été analysées à l'ONERA et au laboratoire FOTON. A la vue de l'ensemble des résultats, le caractère monomode permet d'obtenir des supercontinuuums plus réguliers dans la fenêtre 3-5 μm et semble indispensable pour les conversions de longueurs d'onde à 1,55 μm . Les fibres monomodes à faibles pertes optiques présentant des diamètres de cœur inférieurs à 5 μm ont ainsi permis d'obtenir des conversions de longueurs d'onde à un taux supérieur à 170Gb/s, de démultiplexer un signal à 170,8Gb/s et de réaliser un laser à fibre Brillouin présentant des seuils de déclenchement de puissance très bas.