ANNÉE 2016

UNIVERSITÉ DE RENNES 1

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

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

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des matériaux

Ecole doctorale Sciences de la Matière

Céline Caillaud

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

Elaborations et caractérisations de fibres optiques microstructurées en verres de chalcogénures pour le moyen infrarouge

Thèse rapportée par :

Wilfried BLANC
Chargé de recherche, Université de Nice /
rapporteur

Caroline VIGREUX
Maître de conférence, Université Montpellier 2 /
rapporteur

et soutenue à Rennes
le 30 septembre 2016

devant le jury composé de :

Philippe ADAM
Responsable du domaine Photonique, DGA /
examinateur

Philippe ROY
Directeur de Recherche, XLIM Limoges /
examinateur

Xiang-Hua ZHANG
Directeur de Recherche, Université de Rennes 1 /
examinateur, président du jury

Johann TROLES
Professeur, Université Rennes 1 /
directeur de thèse

Mener une thèse n'est pas chose facile. Le chemin est long et semé d'embuches. Un tel projet est enclin à des moments de doutes, d'échecs et de découragements. Je voudrais donc exprimer ma gratitude envers les personnes qui m'ont soutenue, encouragée, (re)-motivée, de près ou de loin, pour la réalisation de cette thèse.

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Verres & Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes dirigée par Xiang-Hua ZHANG. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein de son équipe durant ces trois années.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie Wilfried BLANC, chargé de recherche de l'Université de Nice et Caroline VIGREUX, maitre de conférences de l'Université de Montpellier 2, en acceptant d'être rapporteurs. Je remercie Philippe ADAM, responsable du domaine Photonique de la DGA et Philippe ROY, directeur de recherche à XLIM, d'avoir examiné ces travaux. Enfin, je remercie Xiang-Hua ZHANG, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je souhaite bien évidemment remercier chaleureusement Johann TROLES pour avoir été mon directeur de thèse. Pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée durant ces trois années, notamment pour m'avoir enseignée la chimie du verre, la réalisation des mesures d'atténuation ou encore d'alignements optiques. Il a su trouver les mots pour m'expliquer, me rassurer et m'encourager tout au long de ces trois années. Un grand merci également à Laurent BRILLAND, président et co-fondateur de SelenOptics pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses idées toujours très ingénieuses. J'ai donc pu apprendre beaucoup à ses cotés en termes de manipes ou d'optique. Il a toujours su tirer des informations des échecs que l'on a pu essuyer. Je vous remercie tous les deux pour le duo que vous formez, j'ai adoré travailler avec vous et comme l'a dit Zhang un jour, Johann est mon soutien psychologique et Laurent est mon soutien technique. Cette dernière phrase résume très bien ce que vous m'avez apportée lors de ma thèse.

Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer et qui ont contribué à l'obtention des résultats figurant dans ma thèse. Je remercie ainsi l'équipe du III-V Lab et MirSense pour nous avoir accueillis à deux reprises au sein de leur laboratoire. Merci à Mathieu CARRAS, Clément GILLES, Louise JUMPERTZ, Simon FERRE et les autres, pour avoir mis à notre disposition leurs QCLs et pour avoir réalisé des expériences de tenue en flux de puissance. Je remercie également Laurent PROVINO pour ses calculs théoriques de biréfringence et Clément GILLES pour l'obtention de spectres cannelés pour la FMP. Merci à Gilles RENVERSEZ pour ses calculs théoriques des pertes des fibres à bandes interdites photoniques. Je tiens également à remercier le DTU et le CUDOS pour la génération de SC dans nos fibres.

J'exprime également toute ma gratitude et mon admiration à Thierry PAIN, notre souffleur de verre, sans qui aucune fibre microstructurée ne pourrait être obtenue. Je le remercie du soin et de la patience dont il fait preuve lors de la réalisation des montages en silice, notamment pour les moules microstructurés. Je tiens également à remercier Thierry JOUAN qui nous élabore encore et toujours de nouveaux équipements. Je remercie également Corinne PERIER, gestionnaire de l'équipe, pour la gentillesse qui la caractérise, sa patience et sa douceur. Après 3 ans de thèse, je ne sais toujours pas remplir un ordre de mission correctement, j'espère y arriver un jour mais ce n'est pas gagné. Merci à Aline pour sa gentillesse et sa joie de vivre au quotidien. Grâce à elle, j'ai pu découvrir les cours de zumba du vendredi midi à l'INSA. Merci à Didier pour sa bonne humeur et son aide au laboratoire.

Je remercie également Perrine TOUPIN qui a pris le temps durant sa rédaction de me former à la synthèse des verres de chalcogénures et à la réalisation des fibres microstruturées. Merci pour tes enseignements, ta patience et la disponibilité dont tu as fait preuve pendant ta dernière année de thèse.

Je remercie tout particulièrement Julie pour ces trois années de thèse où elle m'a supportée, encouragée et motivée. Je n'oublierai pas le bureau des pleurs, les pauses café en CTI, les repas en OMC en écoutant Do I Wanna Know ? des Artic Monkeys, tes 25 ans, les soirées du futur, les séances de piscine avec hammam… Tu m'as été d'un grand soutien tout au long de ma thèse. Je remercie également Rabih, Corentin, Rémi, Martin et toute l'équipe CTI de m'avoir accueillie pour déjeuner le midi et profiter de leurs gâteaux en salle de pause.

Merci aux futurs docteurs qui vont prendre la relève : Claudia, Alexandre, Elie, Julien, Marion, Anna, Enora, Alicia… Plus l'échéance se rapproche, plus le stress monte mais ne vous inquiétez pas vous allez aussi trouver du plaisir à accomplir ce travail et à rédiger votre manuscrit comme cela l'a été pour moi. Merci également aux anciens : Antoine, Radwan, Emeline, Solenn et plus particulièrement Florent pour avoir été ma camomille à moi. Merci à Sébastien, le petit nouveau avec qui je partage la passion des fibres et qui est présent à chaque fois lorsque je suis en difficulté avec la cliveuse ou le banc optique.

Je n'oublie pas mes compagnons de galère, Marie-Hélène, Clément, Louise, Jean-Paul, avec qui j'ai pu discuter pendant les moments difficiles de la rédaction avec toujours la même question "tu as écrit combien de pages?".

Pour finir je remercie ma famille, mes parents, ma sœur et mes grands-parents pour m'avoir soutenue tout au long de mes études. Enfin, je remercie Sébastien pour avoir été à mes cotés durant cette étape de ma vie, de son soutien, de ses encouragements et de sa patience.

SOMMAIRE

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE.....1

Lexique 3

Chapitre I : Les fibres infrarouges

I. 1 INTRODUCTION 6
I. 2 DEVELOPPEMENT DE LA FIBRE OPTIQUE EN SILICE 6
I. 3 PRINCIPE DE PROPAGATION DANS LES FIBRES..... 7
I. 3.1 INTRODUCTION DE PARAMETRES PHYSIQUES 7
I. 3.1.1 Indice de réfraction..... 7
I. 3.1.2 Théorie des rayons..... 8
I. 3.2 CONDITIONS DE PROPAGATION DANS LES FIBRES..... 9
I. 3.2.1 Fréquence normalisée et nombre de modes..... 9
I. 3.2.2 Fibres multimodes 11
I. 3.2.2.1 Fibres à saut d'indice..... 11
I. 3.2.2.2 Fibres à gradient d'indice 11
I. 3.2.3 Fibres monomodes 11
I. 3.2.4 Cas particulier : les fibres optiques microstructurées 12
I. 3.2.4.1 Guidage par réflexion totale interne modifiée 12
I. 3.2.4.2 Guidage par bande interdite photonique..... 13
I. 3.2.4.3 Caractère monomode/multimode des FOMs..... 14
I. 3.3 FACTEURS INFLUENÇANT LA PROPAGATION DES RAYONS LUMINEUX..... 15
I. 3.3.1 Les pertes optiques..... 15
I. 3.3.1.1 Pertes intrinsèques..... 15
I. 3.3.1.2 Pertes extrinsèques 17
I. 3.3.2 Pertes de couplage 19
I. 3.3.2.1 Pertes d'origine géométrique..... 19
I. 3.3.2.2 Pertes de couplage à la source..... 19
I. 3.3.2.3 Les réflexions de Fresnel..... 19
I. 3.3.3 Elargissement des impulsions..... 20
I. 3.3.3.1 Dispersion intermodale 20
I. 3.3.3.2 Dispersion chromatique 21
I. 3.3.3.3 Effets non linéaires..... 21
I. 4 LES FIBRES INFRAROUGES..... 23
I. 4.1 LE DOMAINE INFRAROUGE..... 23
I. 4.1.1 Définition 23
I. 4.1.2 Les matériaux infrarouges 25
I. 4.1.3 Applications générales qui utilisent l'IR..... 25
I. 4.2 PROPRIETES GENERALES DES FIBRES IR..... 26
I. 4.3 APPLICATIONS DES FIBRES IR..... 28
I. 4.3.1 Optique passive 28
I. 4.3.2 Optique active..... 29
I. 5 LES TECHNIQUES DE FIBRAGE 30
I. 5.1 CRITERES POUR REALISER UN FIBRAGE..... 30
I. 5.2 DIVERSES TECHNIQUES DE FIBRAGE..... 31

I. 5.2.1 Fibrage à l'aide d'une préforme 31
I. 5.2.1.1 Fibres à saut d'indice 32
I. 5.2.1.2 Fibres microstructurées 33
I. 5.2.2 Autres méthodes n'utilisant pas de préforme 36
I. 6 COMMERCIALISATION DE FIBRES 37
I. 6.1 LES FIBRES DE FLUORURES 37
I. 6.2 LES VERRES D'OXYDES LOURDS 38
I. 6.3 LES VERRES D'OXYDE DE TELLURE 39
I. 6.4 LES FIBRES POLYCRISTALLINES 39
I. 6.5 LES GUIDES CREUX 40
I. 6.6 LES FIBRES EN VERRE DE CHALCOGENURE 40
I. 6.7 NOUVELLE CATEGORIE DE FIBRES IR SUR LE MARCHE : LES FIBRES MICROSTRUCTUREES 41
I. 7 CONCLUSION 42
I. 8 BIBLIOGRAPHIE 44

Chapitre II : Matériaux et méthodes d'élaboration des fibres

II.1 INTRODUCTION 49
II.2 LES VERRES DE CHALCOGENURES 49
II. 2.1 ASPECTS THEORIQUES DU VERRE 49
II. 2.1.1 Le verre, un solide non-cristallin 50
II. 2.1.2 Les différentes familles de verres 51
II. 2.2 PROPRIETES PHYSIQUES 52
II. 2.2.1 La fenêtre de transparence 52
II. 2.2.2 Températures caractéristiques 52
II. 2.2.3 Masse volumique/densité 53
II. 2.2.4 Indices de réfraction linéaires et non-linéaires 54
II. 2.2.1 Critères importants pour la réalisation de fibres microstructurées 55
II. 2.2.1.1 Coefficient de dilatation thermique 55
II. 2.2.1.2 Nombre moyen de coordination 56
II.3 SYNTHESE DE FIBRES DE HAUTE QUALITE OPTIQUE 56
II. 3.1 SYNTHESE DES VERRES DE CHALCOGENURES 56
II. 3.1.1 Synthèse classique 56
II. 3.1.2 Identification des pertes 58
II. 3.1.3 Mesure des pertes optiques 59
II. 3.1.3.1 Fibrage 59
II. 3.1.3.2 Méthode du cut-back 60
II. 3.2 PURIFICATION DES VERRES CHOISIS POUR LA REALISATION DE FIBRES 62
II. 3.2.1 Les verres choisis 62
II. 3.2.1.1 Le verre $As_{38}Se_{62}$ 62
II. 3.2.1.2 Le verre $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ 62
II. 3.2.1.3 Le verre $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS) 63
II. 3.2.2 Emploi d'espèces réactives 64
II. 3.2.3 Distillation dynamique 64
II. 3.2.4 Distillation statique 65
II. 3.2.5 Résultats obtenus avec la composition $As_{38}Se_{62}$ 65
II. 3.2.6 Purification du $TeCl_4$ 67
II.4 TRAÇABILITE ET QUALIFICATION DES PRODUITS 68

II. 4.1 PURETE DES PRODUITS DE DEPART 68
II. 4.2 MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE EXPERIMENTAL 70
II. 4.3 ETUDE DES DIFFERENTS LOTS D'ARSENIC 71
II. 4.4 REALISATION D'UNE FIBRE MICROSTRUCTUREE AVEC 3 COURONNES DE TROUS 74
II. 4.4.1 Evaluation des pertes optiques du barreau père 74
II. 4.4.2 Evaluation des pertes de la fibre microstructurée 76
II. 4.5 ETUDE DU SELENIUM 77
II.5 ETUDE DE DIFFERENTS SYSTEMES 79
II. 5.1 AUGMENTATION DU DOMAINE DE TRANSMISSION DU SYSTEME TE-AS-SE 79
II. 5.2 ETUDE DU VERRE $AS_{35}SE_{65}$, NOUVELLE COMPOSITION POUR UNE FIBRE EFFILEE 80
II. 5.2.1 Choix de la composition 82
II. 5.2.2 Etude de la composition 83
II.6 CONCLUSION 84
II.7 BIBLIOGRAPHIE 86

Chapitre III : Les fibres optiques microstructurées (FOMs)

III. 1 INTRODUCTION 89
III. 2 TECHNIQUES DE MISE EN FORME DES FOMS 89
III. 2.1 CAS DES FIBRES SILICES 89
III. 2.2 CAS DES VERRES DE CHALCOGENURES 90
III. 2.2.1 Le stack-and-draw 90
III. 2.2.2 Le moulage 92
III. 2.2.2.1 Fabrication du moule en silice 92
III. 2.2.2.2 Principe général de mise en forme 93
III. 3 DES FIBRES DIFFERENTES POUR DES APPLICATIONS DIFFERENTES 95
III. 3.1 COMPOSITIONS 95
III. 3.2 GEOMETRIE 96
III. 3.2.1 Cas des fibres à petit diamètre de cœur 97
III. 3.2.1.1 Fibres effilées (tapers) 97
III. 3.2.1.2 Fibrage en deux étapes 98
III. 4 FIBRE POUR LA GENERATION D'UN SUPERCONTINUUM 98
III. 4.1 CONDITIONS D'OBTENTION D'UN SUPERCONTINUUM 99
III. 4.2 CHOIX DE LA COMPOSITION 100
III. 4.3 CHOIX DE LA GEOMETRIE 101
III. 4.4 REALISATION D'UNE SOURCE SC S'ETENDANT DE 1,7 A 7,5 µM 102
III. 5 VERS DES SOURCES FIBREES, LES LASERS A CASCADE QUANTIQUE (QCLS) 105
III. 6 FIBRE A MAINTIEN DE POLARISATION (FMP) 108
III. 6.1 INTRODUCTION DES PRINCIPES DE BASE 108
III. 6.2 GEOMETRIE ET SIMULATION NUMERIQUE THEORIQUE 109
III. 6.3 FABRICATION D'UNE FOM-MP EN VERRE DE CHALCOGENURES 109
III. 6.4 CARACTERISATION DE LA FOM-MP 110
III. 6.5 CALCUL DE LA BIREFRINGENCE 111
III. 6.6 MESURE DE LA BIREFRINGENCE 113
III. 7 NOUVELLES GEOMETRIES 115
III. 7.1 FIBRE TOUTE-SOLIDE A BANDES INTERDITES PHOTONIQUES (BIP) 115
III. 7.1.1 Fabrication des fibres 115
III. 7.1.1.1 Conception de la préforme microstructurée 115

III. 7.1.1.2 Caractérisations des verres formant cette fibre BIP 116
III. 7.1.2 Résultats 118
III. 7.2 LE FAISCEAU DE FIBRES : UN FIBROSCOPE 120
III. 7.3 FIBRE A DOUBLE-CŒUR : UN COUPLEUR OPTIQUE 124
III. 7.4 FIBRE A BASE DE VERRES DOPES TERRES RARES 125
III. 8 CREATION DE SELENOPTICS 127
III. 9 CONCLUSION 127
III. 10 BIBLIOGRAPHIE 129

CONCLUSION GENERALE 136

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La technologie des fibres optiques a été développée à partir des années 1970. Cette technologie repose sur le transport de données le long d'un fil de verre (ou de plastique) en utilisant les propriétés de propagation de la lumière. Le transport d'informations est en effet beaucoup plus rapide en utilisant des signaux lumineux qu'en utilisant des signaux électriques. Cette révolution a été rendue possible grâce au développement de plusieurs technologies telles que : la réalisation de fibres à partir de verres ultra purs de silice et le développement de composants photoniques comme les diodes lasers.

Les applications des fibres optiques sont de plus en plus nombreuses et diverses, on les trouve notamment dans les liaisons pour les télécommunications. Pour répondre aux besoins de débits sans cesse en évolution, l'atténuation linéique minimale s'avère être un critère important de même que la plage optimale de longueurs d'onde de transmission. Néanmoins, la télécommunication n'est pas le seul domaine à utiliser les fibres. On peut également citer l'interférométrie, la spectroscopie, les capteurs et les lasers fibrés comme autres domaines d'applications.

Les fibres optiques peuvent présenter plusieurs rôles. Le premier étant le transport passif de la lumière, les fibres sont alors adaptées au transport de faisceaux laser ou à la détection d'espèces chimiques, et font uniquement appel à leurs capacités de transmission. Elles peuvent également être utilisées en optique active en exploitant notamment leurs effets non-linéaires, ou en les dopant avec des ions actifs comme des Terres Rares pour obtenir l'émission de lumière (luminescence). Elles peuvent alors conduire à la réalisation de fibres pour la régénération de signaux, la conversion de longueurs d'onde ou la génération de sources larges bandes de type supercontinuum.

Les fibres optiques classiques utilisées en télécommunication sont élaborées à base de silice ultra pure. Elles se composent d'un cœur et d'une gaine optique. Le cœur est dopé au germanium pour augmenter l'indice de réfraction de celui-ci et permettre ainsi le guidage de la lumière en son centre. A l'heure actuelle, les pertes optiques des fibres de silice sont de l'ordre de 0,2 dB/km grâce à des techniques de dépôt en phase vapeur comme la MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition).

Malgré sa forte transparence, la silice est limitée par ses propriétés intrinsèques. En effet, elle possède une forte énergie de phonons, réduisant sa fenêtre de transparence, et de faibles propriétés non-linéaires. D'autres matériaux ont donc été étudiés pour la réalisation de fibres optiques tels que les *"soft glasses"*. Cette appellation "*soft glass*" a été donnée par les fabricants et les utilisateurs de fibres de silice classiques. D'abord utilisée pour les verres en silicate de plomb ou autres oxydes lourds, cette expression s'est étendue à tous les verres et toutes les fibres qui présentent de faibles températures de transition vitreuse. On peut citer par exemple les fibres en verres de fluorures, de tellurites et de chalcogénures. En ce qui concerne les verres de chalcogénures, qui seront étudiés au cours de ces travaux, ils présentent de faibles températures de transition vitreuse et s'accompagnent d'une transmission étendue dans l'infrarouge : de 1 à 10 µm sur fibre optique (de 0,8 à 18 µm sur verres massifs) ainsi qu'un indice de réfraction non-linéaire pouvant être jusqu'à 1 000 fois supérieur à celui de la silice. C'est l'ensemble de ces propriétés, combiné à la réalisation de fibres optiques microstructurées, qui sera alors étudié et exploité au cours de cette thèse.

La plupart des applications de l'infrarouge sont associées à la détection et à la mesure d'un rayonnement. On peut noter que l'atmosphère possède notamment deux fenêtres de transmission dans ce domaine de longueurs d'onde (3-5 µm et 8-12 µm). De plus la majorité des espèces chimiques présentent une signature infrarouge et peuvent donc être détectées par spectroscopie. Ainsi l'infrarouge couvre un très large domaine d'applications telles que la détection, la sécurité ou la défense.

Dans les années 1990, des fibres microstructurées, ou fibres à cristaux photoniques, présentant des géométries originales, ont fait l'objet de nombreux travaux. Préalablement réalisées en verres de silice, ces nouvelles fibres ont été par la suite étendues aux *soft glasses*. L'élaboration de verres transparents dans l'infrarouge sous forme de fibres microstructurées à architecture complexe offre de nombreuses possibilités d'applications en optique, linéaire et non-linéaire, dans le domaine de l'infrarouge. Grâce à la diversité des géométries qui peut être obtenue, des fibres à petits diamètres de cœur ou à propagation monomode peuvent être réalisées. En outre, cela permet d'exacerber les effets non-linéaires et peut engendrer la génération de sources larges bandes dans l'infrarouge de type supercontinuum par exemple, utiles pour la spectroscopie, les applications militaires de tomographie ou de métrologie.

Ce manuscrit présente l'élaboration de fibres optiques microstructurées en verres de chalcogénures : de la synthèse de verres ultra purs et à la réalisation de nouvelles géométries de fibres infrarouges. Les applications de chacune des fibres seront présentées en fonction de leur géométrie. La thèse s'articule donc autour de trois chapitres.

Le premier chapitre comporte un bref état de l'art des fibres infrarouges et des différents matériaux qui peuvent les composer. Il comprend également les principes de propagation de la lumière au sein d'une fibre et les diverses techniques de fibrage permettant de les réaliser.

Le chapitre 2 est dédié à la synthèse de verres de chalcogénures de haute pureté optique. Les différents procédés de purification du verre y sont détaillés. Une étude approfondie a été menée sur la traçabilité et la qualification des éléments de départ. Il comporte également l'étude de différents systèmes de verres choisis pour la réalisation de fibres optiques infrarouges.

Le dernier chapitre décrit la technique de fabrication des fibres microstructurées utilisée lors de ces travaux : le moulage. Ensuite, les différentes géométries de fibres obtenues tout au long de la thèse seront présentées ainsi que les applications qui en découlent. La réalisation d'une fibre à maintien de polarisation est décrite ainsi que la génération d'un supercontinuum s'étendant de 1,7 à 7,5 µm avec une fibre petit diamètre de cœur. Un prototype de source infrarouge fibrée combinant une source à cascade quantique et une fibre infiniment monomode, sera également concrétisé. Grâce à la maîtrise de la géométrie des fibres en verres de chalcogénures, la fabrication d'un fibroscope infrarouge et d'un coupleur optique sera détaillée et clôturera ce dernier chapitre.

LEXIQUE

ARROW : Anti Resonant Reflecting Optical Waveguides
ATD : Analyse Thermique Différentielle
Band-gap : bande interdite
Bow-tie : nœud papillon
Bundle: faisceau de fibres
Connecteur FC/PC : connecteur Ferrule Connector/Physical Contact
DFG : Difference Frequency Generation
DRX : Diffractométrie de Rayons X
DSC : Differential Scanning Calorimetry
EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry
Feedback : rétro-réflection
FEWS : Fiber Evanescent Wave Spectroscopy
FIR : Far-Infrared
FMP : Fibres à Maintien de Polarisation
FMW : Four-Wave Mixing
FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy
GNLSE : Generalized Non-Linear Schroedinger Equation
Grapefruit : pamplemouse
ICL : Interband Cascade Laser
IR : InfraRed
MCVD : Modified Chemical Vapour Deposition
MEF : Méthode des Eléments Finis
MIR : Mid-Infrared
NIR : Near-Infrared
OPA : Optical Parametric Amplifier
OPO : Optical Parametric Oscillator
PCF : Photonic Crystal Fiber
PMD : Polarized Mode Dispersion
QCL : Quantum Cascade Laser
QCL-FP : QCL à cavité Fabry-Pérot
Rod-in-tube : barreau dans tube
Rotational casting : moulage rotatif
RTIM : Réflexion Totale Interne Modifiée
SC : supercontinuum
SC/PC fiber : Single-Crystal fiber/ Poly-Cristalline fiber
Soft glass : verre mou
Soft material : matériaux mous
SPM : Self Phase Modulation
Stack : empilement
Stack and draw : empilement et étirage
Taper : effilement
TCO : Tomographie par Cohérence Optique
TR : Terre Rare
ZDW : Zero-Dispersion Wavelength

Chapitre I :

Les fibres infrarouges

SOMMAIRE

I. 1 INTRODUCTION 6
I. 2 DEVELOPPEMENT DE LA FIBRE OPTIQUE EN SILICE 6
I. 3 PRINCIPE DE PROPAGATION DANS LES FIBRES 7
I. 3.1 INTRODUCTION DE PARAMETRES PHYSIQUES 7
I. 3.1.1 Indice de réfraction 7
I. 3.1.2 Théorie des rayons 8
I. 3.2 CONDITIONS DE PROPAGATION DANS LES FIBRES 9
I. 3.2.1 Fréquence normalisée et nombre de modes 9
I. 3.2.2 Fibres multimodes 11
I. 3.2.2.1 Fibres à saut d'indice 11
I. 3.2.2.2 Fibres à gradient d'indice 11
I. 3.2.3 Fibres monomodes 11
I. 3.2.4 Cas particulier : les fibres optiques microstructurées 12
I. 3.2.4.1 Guidage par réflexion totale interne modifiée 12
I. 3.2.4.2 Guidage par bande interdite photonique 13
I. 3.2.4.3 Caractère monomode/multimode des FOMs 14
I. 3.3 FACTEURS INFLUENÇANT LA PROPAGATION DES RAYONS LUMINEUX 15
I. 3.3.1 Les pertes optiques 15
I. 3.3.1.1 Pertes intrinsèques 15
I. 3.3.1.2 Pertes extrinsèques 17
I. 3.3.2 Pertes de couplage 19
I. 3.3.2.1 Pertes d'origine géométrique 19
I. 3.3.2.2 Pertes de couplage à la source 19
I. 3.3.2.3 Les réflexions de Fresnel 19
I. 3.3.3 Elargissement des impulsions 20
I. 3.3.3.1 Dispersion intermodale 20
I. 3.3.3.2 Dispersion chromatique 21
I. 3.3.3.3 Effets non-linéaires 21
I. 4 LES FIBRES INFRAROUGES 23
I. 4.1 LE DOMAINE INFRAROUGE 23
I. 4.1.1 Définition 23
I. 4.1.2 Les matériaux infrarouges 25
I. 4.1.3 Applications générales qui utilisent l'IR 25
I. 4.2 PROPRIETES GENERALES DES FIBRES IR 26
I. 4.3 APPLICATIONS DES FIBRES IR 28
I. 4.3.1 Optique passive 28
I. 4.3.2 Optique active 29
I. 5 LES TECHNIQUES DE FIBRAGE 30
I. 5.1 CRITERES POUR REALISER UN FIBRAGE 30
I. 5.2 DIVERSES TECHNIQUES DE FIBRAGE 31
I. 5.2.1 Fibrage à l'aide d'une préforme 31
I. 5.2.1.1 Fibres à saut d'indice 32
I. 5.2.1.2 Fibres microstructurées 33
I. 5.2.2 Autres méthodes n'utilisant pas de préforme 36
I. 6 COMMERCIALISATION DE FIBRES 37
I. 6.1 LES FIBRES DE FLUORURES 37

I. 6.2 LES VERRES D'OXYDES LOURDS 38
I. 6.3 LES VERRES D'OXYDES DE TELLURE 39
I. 6.4 LES FIBRES POLYCRISTALLINES 39
I. 6.5 LES GUIDES CREUX 40
I. 6.6 LES FIBRES EN VERRES DE CHALCOGENURES 40
I. 6.7 NOUVELLE CATEGORIE DE FIBRES IR SUR LE MARCHE : LES FIBRES MICROSTRUCTUREES 41
I. 7 CONCLUSION 42
I. 8 BIBLIOGRAPHIE 44

I. 1 Introduction

Les fibres optiques utilisées pour les télécommunications sont essentiellement des fibres de silice. Ce matériau présente de nombreux avantages pour une utilisation à grande échelle, notamment une très faible atténuation qui lui permet d'être déployé sur de très grandes distances. Cependant, sa fenêtre de transmission ne s'étend que de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge. Pour des applications dans le domaine de l'infrarouge il faut donc faire appel à d'autres matériaux tels que les fluorures, les halogénures ou les chalcogénures.

Dans un premier temps, ce chapitre retrace le développement de la fibre de silice et décrit des principes généraux sur les fibres comme la propagation d'un rayon lumineux ou leurs pertes optiques. Ensuite, différents matériaux infrarouges seront présentés ainsi que leurs applications. Un bref état de l'art sur les différentes techniques de fibrage des *soft materials* sera présenté. Pour finir, ce premier chapitre se terminera par des exemples de fibres infrarouges actuellement commercialisées.

I. 2 Développement de la fibre optique en silice

Une fibre optique est un guide d'onde diélectrique permettant de transmettre la lumière sur une longue distance. Celle-ci est constituée d'un matériau isotrope (verre ou polymère) et présente une symétrie de révolution. En règle générale, les fibres classiques se composent de deux matériaux ayant des indices de réfraction différents, dès lors, on peut définir un matériau constituant le cœur et l'autre, la gaine. Grâce à cette différence d'indice de réfraction, la lumière est piégée et guidée dans le cœur de la fibre par réflexion totale interne. De telles fibres sont nommées fibres à saut d'indice. Toutefois, d'autres types de fibres permettent la transmission de la lumière en jouant soit sur les indices de réfraction, soit sur la géométrie des fibres optiques.

La première démonstration scientifique du guidage contrôlé de la lumière a été montrée par Colladon et Babinet en 1840. A cette époque, les scientifiques considéraient que la lumière se propageait uniquement en ligne droite. Colladon, en illuminant un réservoir d'eau à l'aide de miroirs, constata que la lumière se propageait dans le jet d'eau. Ainsi, la démonstration fut faite que la lumière pouvait être déviée de sa trajectoire rectiligne. Babinet a rapporté quant à lui, un guidage de la lumière dans une "tige de verre courbée de manière parabolique". Ce sont ces deux observations qui furent le point de départ du principe de guidage de la lumière dans un verre et donc dans la fibre optique.

Un barreau de verre courbé restitue une intensité lumineuse et non une image. Néanmoins l'assemblage de plusieurs de ces barreaux conduit à recomposer une image avec des intensités de lumière différentes. C'est à partir de cette idée qu'en 1895 Saint-René [1] propose l'idée de pixellisation de l'image, celle-ci sera ensuite reprise pour le développement du fibroscope. Cependant la première réalisation expérimentale est attribuée à Lamm en 1930 [2]. Dans cet assemblage les fibres se touchent, par conséquent la lumière peut se transmettre de l'une à l'autre d'où la mauvaise qualité de l'image transmise. Afin d'éviter cette ramification de la lumière, Van Heel propose en 1954 [3] d'entourer chaque fibre d'un matériau ayant un indice de réfraction plus faible. Cette couche externe constitue la gaine optique et la partie centrale constitue le cœur. La même année, Hopkins et Kapany proposent un assemblage de ces fibres qu'ils décident d'appeler fibroscope, pour visualiser l'intérieur du corps humain [4]. Il faudra attendre 1956 pour que Curtiss

étire un assemblage de ce type en réalisant un barreau cœur-gaine grâce au procédé appelé *rod-in-tube*. Celui-ci consiste à insérer un barreau de verre à l'intérieur d'un tube creux. Cette technique doit répondre à deux critères : (i) le tube creux doit posséder un indice de réfraction inférieur au barreau qui est inséré pour pouvoir guider la lumière à l'intérieur de celui-ci, (ii) les deux verres doivent avoir des coefficients de dilatation thermique proches. L'assemblage de plusieurs barreaux cœur-gaine forme une préforme. Un an plus tard Curtiss dépose un brevet sur l'étirage de cette préforme à haute température afin d'obtenir une fibre optique [5]. A travers la réalisation du fibroscope, on assiste à l'apparition des fibres à double indice de réfraction.

Au-delà de transporter la lumière et de former une image, les fibres optiques permettent de transmettre plus généralement une information. Elles donnent donc naissance aux télécommunications. En 1880, Bell développe le photophone et tente la première communication optique sur une distance de 200 mètres. Ce dispositif est basé sur la réflexion de la lumière du soleil sur des miroirs vibrants qui permet la modulation de l'intensité de la lumière.

En 1960, le physicien Maiman obtient pour la première fois une émission laser au moyen d'un cristal de rubis [6]. Grâce à cette invention, l'idée de transporter sur de grandes distances des signaux optiques devient envisageable. En 1966, Kao et Hockman [7] identifient la cause des pertes optiques du verre de silice et les attribuent à la présence d'impuretés, en particulier le fer. La transmission par fibre pouvait donc être améliorée en purifiant la silice pour que devienne possible la transmission des signaux sur une distance suffisamment grande pour présenter un intérêt pratique et compétitif face au fil de cuivre traditionnel. Ils indiquèrent que la transmission de la silice pouvait atteindre 20 dB/km alors que la transmission des fibres à l'époque était typiquement de l'ordre de 1 000 dB/km. Ainsi, les fibres de silice furent envisagées comme un support optique pour les télécommunications. Ces travaux ont ouvert la voie à la course vers l'obtention de faibles pertes optiques. En 1970, Corning annonce des pertes en transmission de 17 dB/km [8], 9 ans après, elles ne sont plus que de 0,2 dB/km [9]. A l'heure actuelle, les pertes les plus faibles rapportées dans la littérature sont de 0,1484 dB/km à 1,55 µm [10].

Bien que la silice soit le matériau le plus couramment utilisé pour réaliser des fibres optiques, celle-ci présente cependant quelques limites : une transmission limitée à 2 µm, une énergie de phonon élevée, une faible non-linéarité, etc. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons au domaine de longueurs d'onde allant de 1 µm à 20 µm. Les matériaux qualifiés pour réaliser des fibres infrarouges (IR) sont par exemple les verres de chalcogénures, les tellurites, les germanates, ou les fluorures.

I. 3 Principe de propagation dans les fibres

I. 3.1 Introduction de paramètres physiques

I. 3.1.1 Indice de réfraction

Afin de mieux appréhender la propagation d'un rayon lumineux au sein d'un matériau diélectrique, il est essentiel de définir son indice de réfraction noté n. Ce paramètre est donné par l'équation *I.1* :

$$n = \frac{c}{v} \qquad (I.1)$$

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

L'indice de réfraction est le résultat de phénomènes d'interaction entre le champ électrique de la lumière incidente et les atomes qui constituent le matériau. Plus la densité électronique des éléments qui composent le milieu est élevée, plus n est grand. Par conséquent, l'indice de réfraction dépend de la polarisabilité des éléments mais également de la densité du matériau. La lumière se propage donc plus rapidement dans un milieu peu dense que dans un milieu de forte densité électronique. Par exemple, l'indice de réfraction des verres à base de soufre est plus faible que celui des verres à base de sélénium.

I. 3.1.2 Théorie des rayons

Une fibre optique peut être définie comme une accumulation de différentes couches de guides diélectriques à symétrie de révolution ayant des propriétés optiques différentes. Une fibre optique classique est constituée d'un matériau central appelé cœur, entouré par un matériau défini comme étant la gaine optique. Une couche externe supplémentaire, généralement en polymère, peut être ajoutée pour l'isoler des agressions extérieures. Dans un cas idéal, l'indice de réfraction n ne dépend que de la distance r à l'axe de symétrie avec le graphe n(r) qui représente le profil d'indice de réfraction.

La notion d'indice de réfraction et de rayons lumineux permet d'expliquer simplement la propagation de la lumière à travers différents matériaux. A l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents, le rayon lumineux se sépare en deux : une partie est réfléchie et l'autre est réfractée (cf. Figure 1). Le rayon réfléchi forme avec la normale un angle θ_1 et est égal à l'angle d'incidence du faisceau. L'angle du faisceau réfracté quant à lui est noté θ_2. La loi de Snell-Descartes relie ces deux angles grâce à la relation suivante :

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

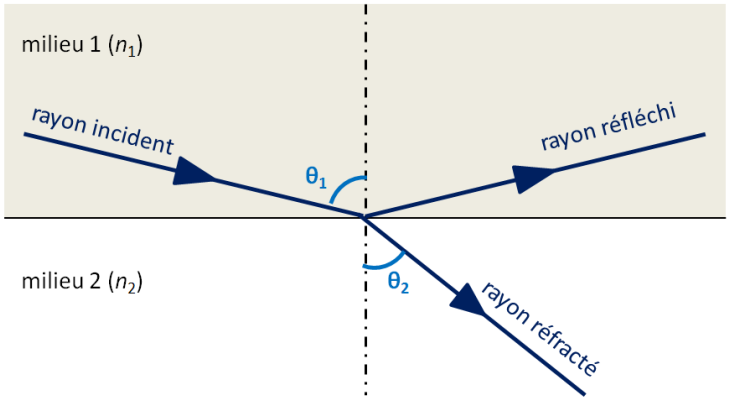


Figure 1 : Principe de réfraction et de réflexion d'un rayon lumineux entre deux milieux d'indice de réfraction différents tel que $n_1<n_2$.

Parmi tous les rayons arrivant à l'entrée de la fibre, seule une partie est guidée dans le cœur. Un rayon est guidé s'il arrive à l'entrée de la fibre avec un angle inférieur ou égal à θ_{imax}. Cet angle permet de définir un cône d'acceptance qui est indépendant du profil d'indice de réfraction de la fibre mais dépendant des indices de réfraction du cœur et de la gaine de la fibre. Les rayons appartenant au cône d'acceptance seront alors transmis le long de la fibre alors que les autres sont

perdus. La réflexion totale est un cas limite du principe de réflexion et de réfraction d'un rayon lumineux. En effet, un rayon incident sera totalement réfléchi si l'angle θ_2 est supérieur ou égal à 90°. La Figure 2 illustre deux cas de figure, le rayon rouge est guidé alors que le rayon vert est perdu. Le cône d'acceptance est communément appelé ouverture numérique (ON) et est défini par l'équation suivante :

$$ON = sin(\theta_{imax}) = \sqrt{n_c{}^2 - n_g{}^2} \qquad (I.3)$$

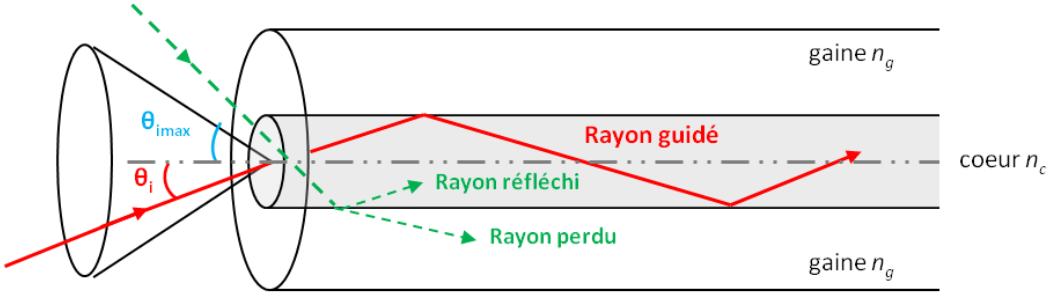


Figure 2 : Propagation des rayons lumineux dans une fibre à saut d'indice.

Dans le cas des fibres monoindices, la fibre n'est constituée que d'un seul matériau. L'air environnant fait donc office de gaine optique. Dans le cas des verres de chalcogénures, leurs indices de réfraction sont élevés (n>2), ce qui permet théoriquement à la lumière arrivant en entrée de fibre d'être transmise quel que soit l'angle d'incidence.

I. 3.2 Conditions de propagation dans les fibres

Les fibres optiques monomodes et multimodes peuvent être définies selon leur comportement modal et donc, du nombre de modes se propageant au sein de leur cœur. Les modes guidés sont des solutions aux équations de la propagation de l'équation de Maxwell. Ces solutions peuvent être représentées comme différents "chemins" que peut emprunter la lumière à l'entrée d'une fibre optique. Si la lumière ne peut emprunter qu'un seul de ces chemins pour être guidée le long de la fibre alors celle-ci est monomode, en revanche, si elle peut en emprunter plusieurs, la fibre est dite multimode.

I. 3.2.1 Fréquence normalisée et nombre de modes

Pour mieux appréhender la notion de fibre monomode ou multimode, il est nécessaire de définir la notion de longueur d'onde de coupure notée λ_c. Cette longueur d'onde définit la limite entre le caractère monomode ou multimode d'une fibre ; en dessous de celle-ci le guide devient multimode alors qu'au-dessus il est monomode. Ce phénomène est lié à l'apparition du premier mode guidé d'ordre supérieur. Pour le comprendre, il est nécessaire d'introduire et de définir la fréquence de coupure normalisée V, issue des équations de propagation :

$$V = \frac{2\pi r}{\lambda}\sqrt{n_c{}^2 - n_g{}^2} = \frac{2\pi r}{\lambda}\, ON \qquad (I.4)$$

Où n_c et n_g représentent respectivement les indices de réfraction du cœur et de la gaine de la fibre. r représente quant à lui le rayon du cœur de la fibre et ON l'ouverture numérique.

La valeur V=2,405 matérialise la limite entre un guidage monomode et multimode. Lorsque V>2,405 alors la longueur d'onde est inférieure à la longueur d'onde de coupure ($\lambda<\lambda_c$), ainsi le guide est multimode. Cependant, dans le cas d'une fibre conventionnelle, la différence d'indice de réfraction cœur/gaine est très faible et dépend peu de la longueur d'onde, l'ouverture numérique est alors quasiment constante. Par conséquent, la fibre devient inévitablement multimode à mesure que la longueur d'onde diminue jusqu'à atteindre la longueur d'onde de coupure.

Il est possible d'évaluer le nombre total de modes N pouvant se propager au sein d'une fibre multimode à partir de la relation suivante :

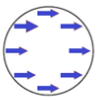
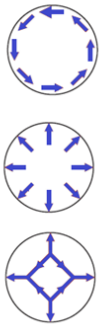
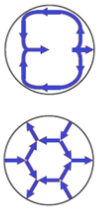
$$N = \frac{V^2}{2}\frac{g}{g+2} \qquad (I.5)$$

Avec V : fréquence normalisée

g : paramètre du profil d'indice de réfraction du cœur

Une fibre monomode ne propage qu'un seul mode guidé que l'on appelle mode fondamental, celui-ci est noté LP_{01} (LP pour linéairement polarisé). Dans le cas des fibres multimodes plusieurs modes guidés sont transmis et ont pour nom générique LP_{ml}. Pour une fibre à saut d'indice, ces modes sont décrits par des fonctions de Bessel alors que les fonctions de Laguerre-Gauss décrivent les fibres à gradient d'indice. Le nombre de modes guidés peut aller jusqu'à plusieurs centaines, voire milliers, dans le cas des fibres multimodes et il varie notamment avec le diamètre du cœur des fibres. Le Tableau 1 présente la répartition des champs électriques des premiers modes guidés LP_{ml}.

Tableau 1 : Représentation des premiers modes guidés LP_{ml} et leur distribution en champ électrique.

Mode LP	Intensité du champ	Distribution en champ
LP_{01}		
LP_{11}		
LP_{21}		

I. 3.2.2 Fibres multimodes

Les fibres multimodes ont été les premières à être réalisées et utilisées pour des applications en télécommunication. Ces fibres sont généralement employées sur de courtes distances (inférieures à quelques kilomètres) ou pour des applications à bas débit à cause de leur dispersion intermodale. En effet la dispersion intermodale produit un décalage temporel causé par un élargissement des impulsions transmises ce qui a pour conséquence de limiter la bande passante. Néanmoins cette dispersion peut être diminuée en utilisant des fibres à gradient d'indice. De plus, les fibres multimodes sont plus facilement manipulables et leur connectique est plus facile comparées aux fibres monomodes. Généralement les fibres multimodes possèdent des tailles de cœur allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres. Ce sont des fibres dont le diamètre de cœur est assez grand par rapport à la longueur d'onde du signal.

I. 3.2.2.1 Fibres à saut d'indice

Les fibres à saut d'indice présentent un profil d'indice de réfraction qui suit une variation par paliers dans le plan transverse de la fibre. Dans cette configuration, la propagation de la lumière dans le cœur de la fibre s'effectue par réflexion totale à l'interface cœur/gaine car la gaine joue un rôle actif dans la propagation des rayons lumineux. Le profil d'indice dans le cœur de la fibre est alors constant.

I. 3.2.2.2 Fibres à gradient d'indice

Les fibres à gradient d'indice ont été élaborées pour présenter un profil d'indice de réfraction optimisé afin de réduire le délai de propagation entre le mode fondamental et les modes d'ordre supérieurs. Le cœur de la fibre optique ne présente pas un indice de réfraction homogène, celui-ci décroit depuis le centre du cœur jusqu'à atteindre la valeur de l'indice de réfraction de la gaine. Le faisceau qui s'y propage est alors continuellement dévié à l'approche de la gaine optique et est redirigé vers l'axe optique de la fibre en formant un signal sinusoïdal. La gaine n'intervient pas directement dans la propagation des rayons mais élimine les rayons trop inclinés. Cette propagation repose sur un effet de focalisation de la lumière.

I. 3.2.3 Fibres monomodes

Les fibres monomodes possèdent en théorie une bande passante pratiquement infinie c'est pourquoi elles sont utilisées pour les transmissions à longues distances et/ou à hauts débits. Néanmoins, elles sont également déployées pour des lignes intercontinentales et pour des réseaux locaux (entreprise, maison particulière, etc). En outre, une fibre monomode présente une faible dispersion intermodale (cf. I. 3.3.3.1) et possède un diamètre de cœur de quelques micromètres.

Il faut toutefois apporter quelques précisions concernant le "comportement monomode" que peut présenter une fibre. Deux cas de figure peuvent se présenter : premier cas, seul le mode fondamental se propage au sein de la fibre ; second cas, le second mode est confiné également dans le cœur de la fibre mais ces pertes de guidage sont tellement élevées qu'il n'est pas observé en sortie de fibre. Dans le second cas, la fibre n'est pas monomode au sens stricte du terme mais elle présente un comportement de type monomode.

La Figure 3 représente les 3 configurations que peuvent prendre une fibre optique en fonction de son diamètre de cœur et le profil d'indice qui en découle. La propagation schématique en optique géométrique d'un rayon lumineux y est également représentée.

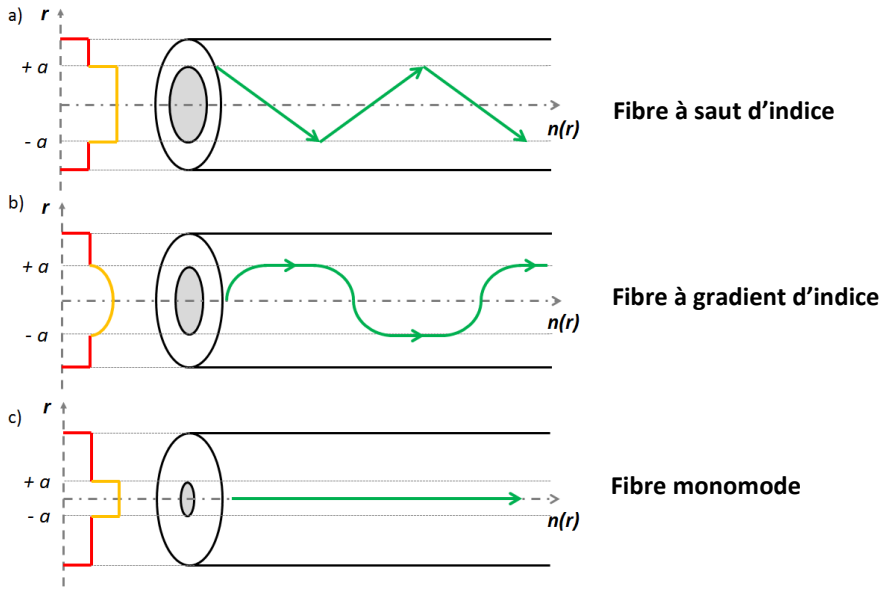


Figure 3 : Profil d'indice de : a) Fibre à saut d'indice, b) Fibre à gradient d'indice et c) Fibre monomode, ainsi que la propagation schématique d'un rayon lumineux dans le cœur de la fibre (flèche verte).

I. 3.2.4 Cas particulier : les fibres optiques microstructurées

Les fibres optiques microstructurées (FOMs) ne sont pas constituées de couches concentriques comme le sont les fibres standards mais comportent un arrangement périodique de trous d'air formant une microstructure, d'où leur nom. Dans le cas des fibres microstructurées, le guidage dans le cœur de la fibre n'est pas régi par la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine mais par la géométrie de la microstructure. Deux mécanismes bien distincts sont à l'origine de la propagation de la lumière : le guidage par réflexion totale interne modifiée et le guidage par bandes interdites photoniques.

I. 3.2.4.1 Guidage par réflexion totale interne modifiée

Les fibres optiques microstructurées à cœur solide de haut indice de réfraction peuvent être schématisées par un arrangement d'inclusions de bas indice entourant un défaut (absence d'inclusion), qui définit le cœur. Cet arrangement est invariant le long de l'axe de la fibre. De plus, les FOMs sont caractérisées par des paramètres optogéométriques qui leur confèrent des propriétés singulières. Ces propriétés sont principalement dictées par deux paramètres principaux, d et Λ, d étant le diamètre des inclusions et Λ, le pas du réseau. Le rapport d/Λ qui rend compte de la fraction d'air présente dans la fibre est un paramètre important pour obtenir une propagation monomode ou multimode d'une fibre optique microstructurée.

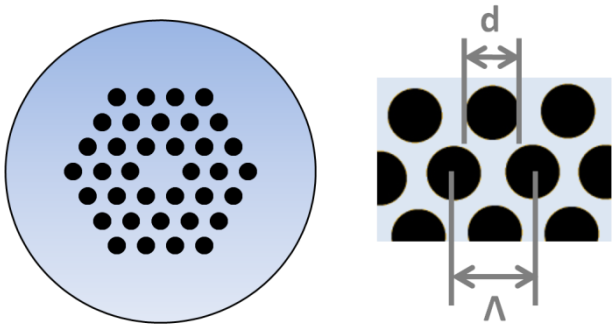


Figure 4 : Représentation schématique de la tranche d'une FOM faisant apparaître les paramètres optogéométriques d et Λ.

Malgré la présence d'inclusions dans la gaine, celle-ci peut être assimilée à une gaine optique d'indice moyen effectif n_{Geff}. Cet indice effectif est alors compris entre celui du verre et celui de l'air, il correspond en réalité à l'indice effectif du mode de plus haut indice pouvant se propager dans la gaine. De ce fait, bien qu'il n'existe pas d'interface cœur/gaine clairement définie, le principe de propagation est identique à celui d'une fibre à saut d'indice. Du fait de la nature de la gaine, on parle de guidage par réflexion totale interne modifiée (RTIM).

I. 3.2.4.2 Guidage par bande interdite photonique

Les cristaux photoniques sont constitués d'un arrangement périodique de matériaux d'indices de réfraction orientés dans une, deux ou les trois directions de l'espace (cf. Figure 5). Ce sont des matériaux au sein desquels la constante diélectrique est modulée de façon périodique. De manière générale, en raison de cette périodicité il existe des bandes de longueurs d'onde pour lesquelles la propagation est interdite que l'on appelle bandes interdites photoniques (BIP) .

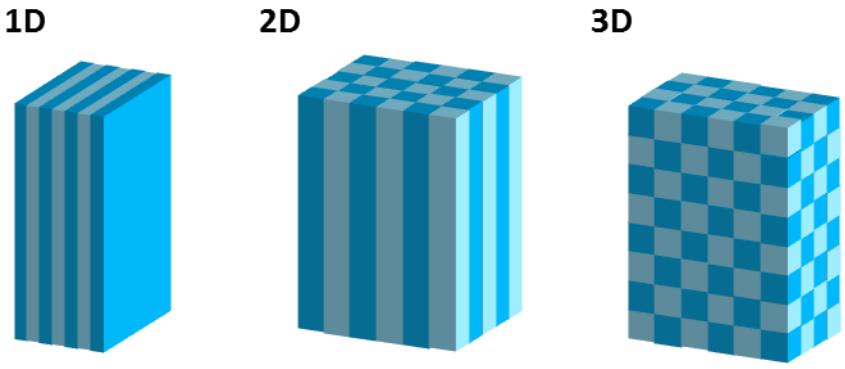


Figure 5 : Représentation de cristaux photoniques unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D).

Les fibres à cristaux photoniques (PCFs) sont constituées d'un arrangement de trous d'air invariant le long de l'axe de la fibre c'est pourquoi ce sont des cristaux photoniques 2D. Ces fibres font appel à la notion de modulation périodique de leur indice de réfraction à l'échelle de la longueur d'onde. C'est en 1996 que le groupe de l'université de Bath a publié pour la première fois la fabrication d'une telle fibre [11]. Dans le cas des fibres à cristaux photoniques, c'est la périodicité de la structure qui est à l'origine du confinement de la lumière dans le cœur de la fibre. En effet, si on introduit un défaut de périodicité dans le réseau, le faisceau dont la longueur d'onde appartient à la bande d'énergie interdite sera piégé et propagé au sein de ce défaut. Dans ces conditions, la lumière injectée dans le

cœur ne peut s'échapper transversalement au travers de la gaine et reste donc piégée. De manière générale, le cœur de la fibre constitue le défaut et celui-ci peut être solide ou creux. Le confinement n'est possible que pour certaines gammes de longueurs d'onde, pour cela il est nécessaire que l'indice effectif des modes guidés soit inférieur à l'indice du défaut. La taille et la répartition des inclusions permettent de définir les bandes de longueurs d'onde transmises. Le principe de propagation au sein des fibres à cristaux photoniques est illustré dans la Figure 6.

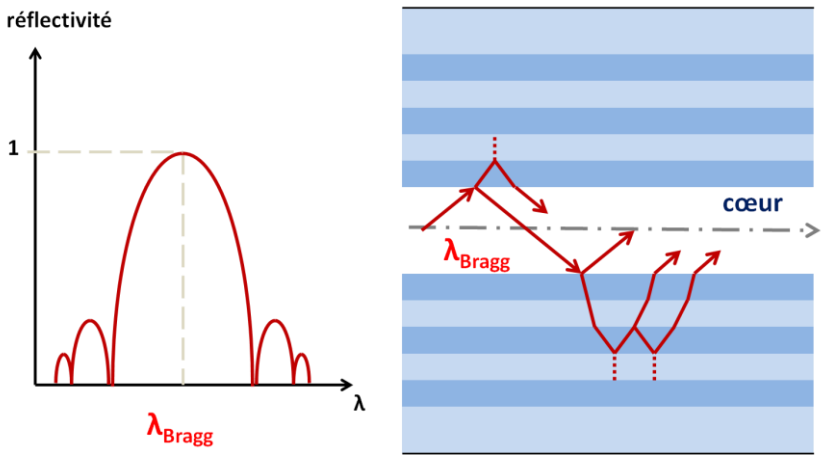


Figure 6 : Propagation de rayons lumineux dans une fibre à bandes interdites photoniques.

Basée sur la modélisation du guide planaire de Bragg [12] une fibre BIP 1D, aussi appelée fibre de Bragg, exploite cette structure planaire et la transpose à une symétrie de révolution. Celle-ci est composée de couches de haut et de bas indices entourant un cœur d'indice de réfraction faible. A l'interface entre le cœur et le réseau, l'onde incidente se décompose en une onde réfléchie et une onde réfractée. Ce phénomène se reproduit successivement à chaque interface. Du fait du caractère périodique de la gaine, les ondes réfléchies présentent un déphasage bien défini les uns par rapport aux autres. Ainsi, elles interfèrent donc entre elles de manière constructive ou destructive, conduisant à la propagation dans le cœur que de certaines longueurs d'onde. La géométrie de la fibre joue donc un rôle primordial pour définir les angles d'incidence pour lesquels la lumière est transmise le long de la fibre. Il est par conséquent nécessaire de veiller à la régularité du réseau en un contrôle strict des paramètres de fabrication.

I. 3.2.4.3 Caractère monomode/multimode des FOMs

Le diagramme de phase du second mode présenté Figure 7 distingue 3 régions en fonction des paramètres de la microstructure : une région multimode, une région monomode et une région dite infiniment monomode.

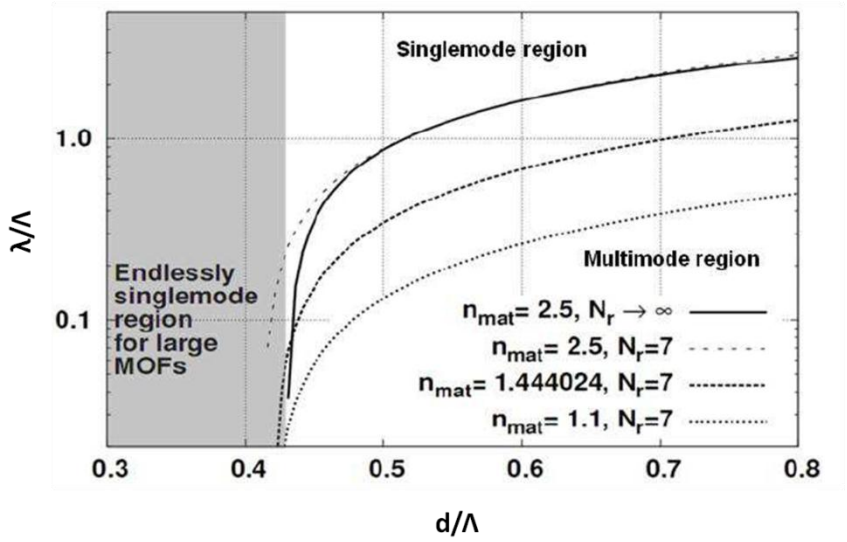


Figure 7 : Diagramme de phase du second mode [13].

Lorsque d/Λ<0,42, le second mode n'est pas confiné dans le cœur de la fibre, celle-ci est donc monomode quelle que soit la longueur d'onde considérée. Cette région, qui est grisée sur la figure, est dite infiniment monomode. Pour d/Λ>0,42, le caractère monomode de la fibre dépend de la longueur d'onde de la lumière injectée dans le cœur. Pour un même diamètre de trou, il existe une valeur du pas Λ à ne pas dépasser pour rester monomode, le tout étant fonction de la longueur d'onde. Malgré un d/Λ>0,42 la fibre peut être monomode lorsque les pertes du second mode sont très importantes par rapport à celles du mode fondamental et la présence d'un second mode peut alors être négligée.

I. 3.3 Facteurs influençant la propagation des rayons lumineux

I. 3.3.1 Les pertes optiques

Comme tout support de transmissions, les fibres optiques apportent certaines distorsions aux signaux qu'elles transportent, affaiblissant par conséquent le signal lumineux lors de sa propagation. Cet affaiblissement subi par la lumière porteuse d'informations durant sa progression au sein de la fibre est appelé pertes optiques. Ces pertes sont l'une des propriétés fondamentales qui caractérisent les fibres optiques, et elles s'expriment en dB/m ou dB/km. Les pertes optiques trouvent principalement naissance au sein de deux phénomènes bien connus qui sont la diffusion et l'absorption. Elles peuvent également être divisées en deux parties distinctes : les pertes intrinsèques et les pertes extrinsèques au matériau. Les pertes intrinsèques font appel aux propriétés inhérentes du matériau et ne prennent pas en compte les facteurs extérieurs. Les pertes extrinsèques quant à elles font référence à la présence de défauts au sein du matériau, d'impuretés ou encore d'imperfections structurales. Les pertes optiques comptent aussi parmi elles les pertes par courbures et les pertes de guidage. A cela peuvent s'ajouter les pertes de couplage à la source ou les pertes de Fresnel.

I. 3.3.1.1 Pertes intrinsèques

Les pertes intrinsèques sont relatives au matériau qui est traversé par la lumière, elles se composent des pertes par absorption et par diffusion. Les pertes par absorption rassemblent les pertes dues aux

transitions électroniques (le band-gap) et à l'absorption multiphonon. Ces deux mécanismes bornent la fenêtre de transmission d'un matériau en général, et d'une fibre optique en particulier : le band-gap aux petites longueurs d'onde et la coupure multiphonon aux grandes longueurs d'onde. A ces phénomènes d'absorption s'ajoute la diffusion Rayleigh.

- Le gap électronique

Le comportement d'un verre peut être décrit par la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide occupe des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation précis. Ces niveaux sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permises. La dernière bande alors occupée (partiellement ou totalement) constitue la bande de valence, la première bande totalement vide forme quant à elle la bande de conduction. Dans la pratique, la différence d'énergie entre ces deux bandes correspond à la bande interdite (band-gap). La Figure 8 représente, sur la gauche, deux photons d'énergie différente qui cherchent à franchir le gap électronique, l'un est transmis et l'autre est absorbé par le matériau. Sur la droite est représenté le coefficient d'absorption du matériau en fonction de la longueur d'onde où λ_g matérialise la limite de transmission d'un matériau aux courtes longueurs d'onde.

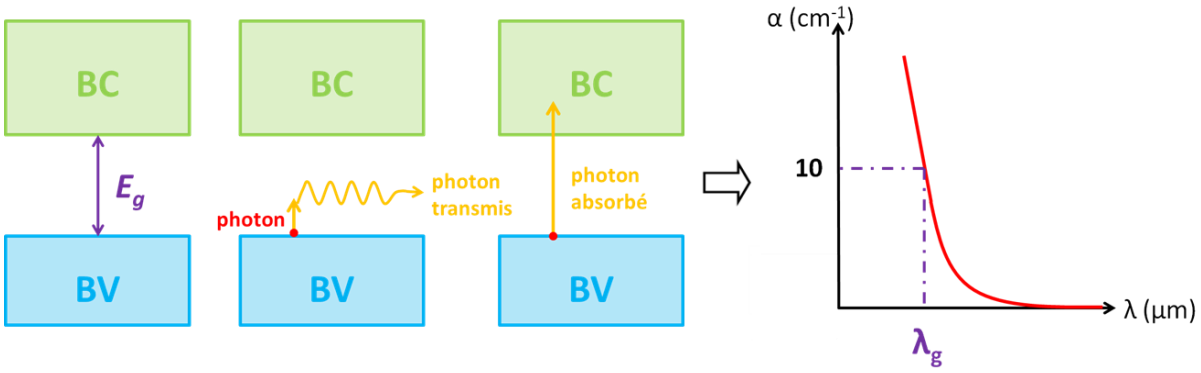


Figure 8 : Représentation du band-gap via la théorie des bandes et du coefficient d'absorption lié au gap.

Par conséquent, tout photon ayant une longueur d'onde inférieure à λ_g sera absorbé par le matériau alors que si elle est supérieure, le photon sera transmis. La valeur de cette longueur d'onde λ_g peut être déterminée par spectrométrie en mesurant la transmission d'un échantillon d'épaisseur e. Le gap est mesuré à partir de la courbe α=f(λ) qui est détaillée dans l'équation *I.6*. Par convention, le gap peut être estimé pour une valeur de α= 10 cm^{-1}.

$$\alpha = \frac{1}{e} ln \frac{T_{max}}{T} \qquad (I.6)$$

Avec e l'épaisseur de l'échantillon, T_{max} la valeur maximale de la valeur de la transmission et T la valeur de la transmission à la longueur d'onde donnée.

- L'absorption multiphonon

La transmission aux grandes longueurs d'onde est quant à elle limitée par l'absorption multiphonon. Celle-ci résulte de l'interaction entre la lumière et les modes de vibration des liaisons et des structures chimiques qui constituent le matériau, celle-ci augmente avec la longueur d'onde. La

fréquence de cette absorption multiphonon dépend de la constante de force des liaisons k et de la masse réduite des atomes des constituants de masse m_1 et m_2 selon [14] :

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad (I.7)$$

- Diffusion Rayleigh

La diffusion Rayleigh est produite par des inhomogénéités au sein du matériau telles que des microfluctuations locales de densité. Ces fluctuations de densité, sur des distances inférieures à la longueur d'onde de la lumière, engendrent également des fluctuations d'indice de réfaction qui sont à l'origine des pertes par diffusion. Cette diffusion se traduit par la propagation d'une partie de la lumière dans toutes les directions de l'espace. La perte de puissance engendrée est proportionnelle à $1/\lambda^4$, où λ est la longueur d'onde de la source optique utilisée, et se traduit par une atténuation de la puissance transmise dans le cas des fibres optiques. La diffusion Rayleigh est d'autant plus importante que la longueur d'onde devient courte. Ces inhomogénéités de densité étant figées lors de la fabrication, elles sont donc de nature intrinsèque et ne peuvent être éliminées, c'est pourquoi la diffusion Rayleigh détermine le minimum d'atténuation d'une fibre optique.

I. 3.3.1.2 Pertes extrinsèques

- L'absorption due aux impuretés

La fenêtre de transmission d'un verre peut présenter des bandes d'absorption dues à l'apparition de nouvelles liaisons chimiques au sein de la matrice vitreuse. Ces nouvelles liaisons sont liées à la présence d'impuretés dans le verre. En vibrant, ces liaisons absorbent l'énergie de phonon correspondante et provoquent ainsi des pertes supplémentaires. Dans le cas des fibres optiques, des quantités d'impuretés de l'ordre du ppm suffisent à occasionner des pertes significatives d'où la nécessité d'élaborer des verres de très haute pureté optique.

- Les pertes par diffusion

Les pertes extrinsèques par diffusion d'une fibre optique sont liées à la présence de défauts géométriques tels que des cristallites, des bulles, des inclusions, etc. Ces imperfections occasionnent des centres diffusants ponctuels et par conséquent, une modification locale de l'indice de réfraction. Contrairement à la diffusion Rayleigh, la taille de ces centres diffusants est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente. La théorie de Mie s'applique donc dans ce cas. Cette diffusion varie quant à elle en $1/\lambda^2$. En fait, la diffusion Rayleigh est un cas limite de la diffusion de Mie [15]. Cependant, lorsque la taille des particules devient supérieure à la longueur d'onde incidente, la diffusion occasionnée ne dépend plus de la longueur d'onde.

- Pertes par courbures

Lorsque l'on courbe une fibre, une déformation globale de son axe peut survenir et engendrer une perte de l'énergie lumineuse par réfraction dans la gaine. Les rayons qui échappent au guidage de la fibre sont alors perdus, ce qui provoque des pertes que l'on appelle pertes par courbures. Elles dépendent du rayon de courbure mais également du diamètre de cœur de la fibre. Chaque type de

fibre possède alors un angle de courbure qui lui est propre. De plus, les pertes par courbure sont plus importantes aux grandes longueurs d'onde.

Il existe également des pertes par micro-courbures qui apparaissent lors de la fabrication des câbles. Ce sont des contraintes mécaniques qui provoquent localement des micro-déformations de la fibre lors de sa réalisation et par conséquent des pertes de lumière.

- Pertes de guidage

Dans le cas des fibres microstructurées à cœur plein, la géométrie de la microstructure peut également être à l'origine de pertes optiques appelées pertes de guidage ou pertes de confinement. Ces pertes varient en fonction des paramètres optogéométriques définissant la structure (d et Λ) mais évoluent aussi en fonction de la longueur d'onde. La Figure 9 présente l'évolution des pertes du mode fondamental dans le cœur d'une FOM en verre de chalcogénures à λ=1,55 µm en fonction du rapport d/Λ et pour différentes valeurs de Nr (nombre de couronnes de trous).

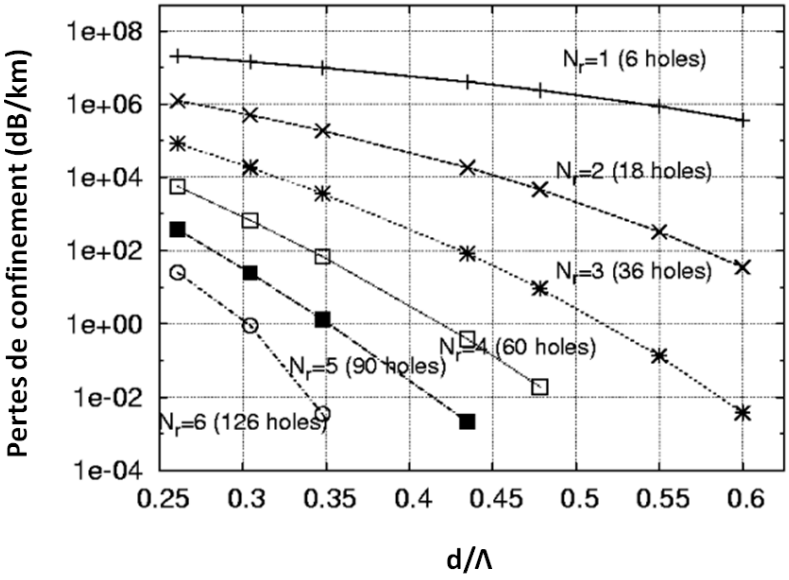


Figure 9 : Pertes du mode fondamental guidé en fonction du nombre Nr de couronnes de trous et du ratio d/Λ à λ=1,55µm dans une fibre en verre de chalcogénures [16].

Les pertes de guidage de la fibre diminuent exponentiellement avec le nombre de couronnes de trous. De plus, les pertes dépendent fortement du ratio d/Λ. En effet, les pertes théoriques de guidage diminuent lorsque le rapport d/Λ augmente c'est-à-dire, lorsque la taille des trous augmente par rapport à leur espacement. Suivant les applications, des compromis entre le nombre de couronnes de trous et le rapport d/Λ doivent être envisagés. D'après la Figure 9, plus le nombre de couronnes Nr est élevé plus les pertes sont faibles. A partir de 3 couronnes les pertes sont inférieures à 1dB/m pour un d/Λ>0,37 ce qui est du même ordre de grandeur que les pertes minimales observables sur des fibres en verres de chalcogénures. C'est pour cette raison, qu'en général, les fibres présentées dans ce manuscrit ne présentent pas plus de 3 couronnes de trous.

I. 3.3.2 Pertes de couplage

I. 3.3.2.1 Pertes d'origine géométrique

Un dispositif optique résulte souvent de divers composants mis bout à bout. Chaque jonction, ou épissure, peut engendrer des pertes que l'on appelle pertes de couplage. Plusieurs défauts au raccordement sont illustrés par la Figure 10, ils sont tous combinables entre eux.

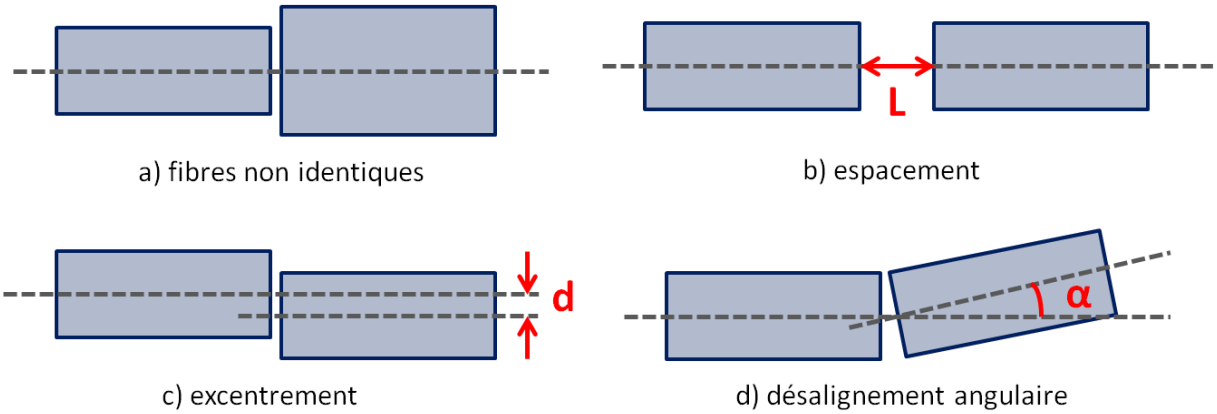


Figure 10 : Exemples de pertes d'origine géométrique survenant lors de la jonction de deux fibres.

A cela peuvent s'ajouter d'autres pertes qui sont liées à l'état de surface de la face d'entrée ou de sortie de la fibre (clive non perpendiculaire à l'axe de la fibre ou une face arrachée) ou encore à une différence d'ouverture numérique. Le coefficient de couplage qui rend compte de cela doit être maximal. Celui-ci est le rapport entre la puissance transmise dans la fibre sur la puissance apportée par le faisceau incident.

I. 3.3.2.2 Pertes de couplage à la source

L'ouverture numérique (cf. I. 3.1.2 joue également un rôle sur les pertes de couplage. En effet, des pertes de couplage à la source existent lorsque l'on injecte dans une fibre une source de lumière spatialement incohérente telle une diode laser qui émet plus de modes que la fibre ne peut en transmettre. La géométrie du champ émis par la diode peut être très éloignée de la distribution du cône d'acceptance de la fibre, une partie seulement de l'énergie émise sera captée à cause de cette désadaptation. Le couplage pourra être amélioré en plaçant une optique d'adaptation entre le laser et la fibre [17].

I. 3.3.2.3 Les réflexions de Fresnel

Lorsqu'un rayon lumineux arrive sur la face d'entrée d'une fibre, il se produit un phénomène de réfraction mais également de réflexion. Ces pertes par réflexion, appelées pertes de Fresnel, sont causées par une différence d'indice de réfraction entre le milieu baignant la face d'entrée de la fibre et son cœur. Les pertes de Fresnel sont proportionnelles à l'indice de réfraction de la fibre, plus l'indice est élevé, plus la lumière incidente sera réfléchie. Ainsi, le maximum de transmission est dû aux pertes de Fresnel et varie en fonction des familles de verres. Les pertes de Fresnel sont données par l'équation *I.8* :

$$P_{\text{Fresnel}}(dB) = 10\log\left(\frac{4n}{(n+1)^2}\right) \qquad (I.8)$$

Ces réflexions peuvent également apparaître lorsqu'une liaison optique présente une discontinuité telle une cassure ou un raccordement.

La Figure 11 est une représentation schématique de la majeure partie des pertes qui peuvent survenir au sein d'une fibre optique.

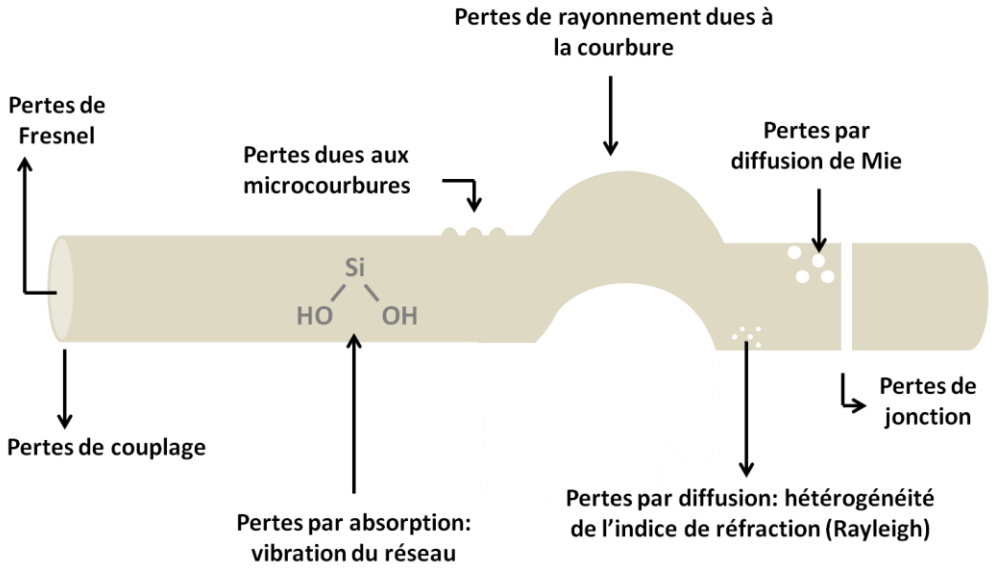


Figure 11 : Schéma récapitulatif de toutes les pertes pouvant survenir au sein d'une fibre optique de silice.

I. 3.3.3 Elargissement des impulsions

Une fibre optique a pour rôle de transmettre des données. Cependant, lors du transport de l'information, le signal lumineux transmis peut être altéré à cause du phénomène de dispersion. Cette dispersion intervient lorsqu'une onde se propage dans un milieu dispersif tel que le verre, c'est-à-dire que l'onde qui se propage dans ce milieu s'accompagne d'une modification de la forme de l'onde. Dans un milieu dispersif, chaque longueur d'onde se propage à une vitesse différente, d'où un élargissement temporel d'une impulsion lors de sa transmission. Si cette dispersion est trop importante elle peut engendrer le recouvrement d'impulsions successives, générateur d'interférences et ainsi, limiter la transmission d'informations à haut débit.

I. 3.3.3.1 Dispersion intermodale

La dispersion intermodale résulte des caractéristiques de propagation des différents modes qui existent au sein d'une fibre multimode. Une onde monochromatique provenant d'une source peut exciter plusieurs modes de propagation qui ne transportent pas l'énergie à la même vitesse. La distance parcourue par certains modes est donc différente de la distance parcourue par d'autres modes. Certains de ces modes arrivent donc avant d'autres, ce qui provoque un élargissement de l'impulsion le long de la fibre.

Ce phénomène n'existe pas dans les fibres monomodes. Cependant une autre forme de dispersion peut avoir lieu dans le cas des fibres monomodes, la dispersion de polarisation. Dans ce cas, la dispersion est due à la levée de dégénérescence du mode fondamental causée par un défaut de symétrie et elle se traduit par une séparation temporelle des impulsions selon deux polarisations orthogonales.

I. 3.3.3.2 Dispersion chromatique

Le verre est un milieu dispersif car son indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde. Or, une onde incidente ne peut être purement monochromatique. Elle comporte des composantes de fréquences différentes qui ne se propagent pas à la même vitesse, ce qui conduit à un élargissement temporel au fur et à mesure de sa progression le long de la fibre. Cet élargissement est d'autant plus faible que la source possède une faible largeur de bande mais ce phénomène est inhérent à toutes fibres.

Deux contributions de dispersion sont à l'origine de cette dispersion : la dispersion du matériau et la dispersion du guide. La dispersion chromatique est approximativement la somme des deux et peut s'exprimer en $ps.nm^{-1}.km^{-1}$. Selon le signe de la dispersion on distingue deux types de régime de dispersion chromatique. Si la dispersion est négative, on parle de dispersion normale (les courtes longueurs d'onde sont plus rapides) alors que si elle est positive on parle de dispersion anormale (les grandes longueurs d'onde sont plus rapides). La longueur d'onde de dispersion nulle est une caractéristique de chaque composition vitreuse et elle est notée ZDW pour *Zero Dispersion Wavelength*. Le ZDW d'un matériau correspond au point d'inflexion de la courbe λ=f(n) et délimite la frontière entre le régime de dispersion normale et anormale. La Figure 12 présente, à titre d'exemple, la courbe de dispersion du mode fondamental d'une fibre silice télécom standard de type SMF28.

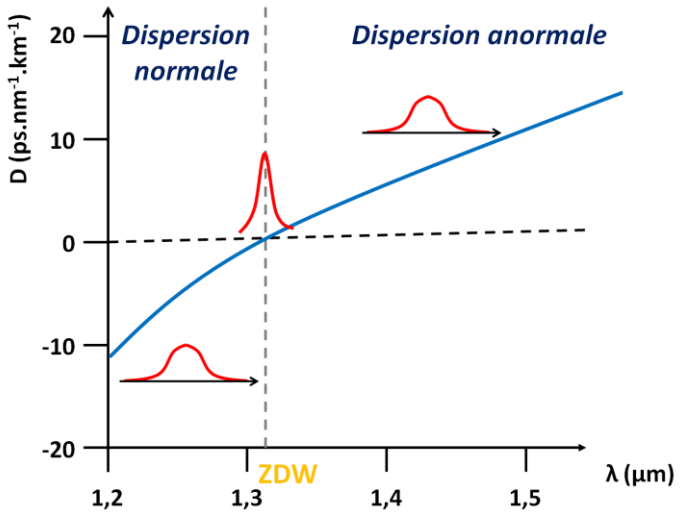


Figure 12 : Courbe de dispersion chromatique d'une fibre de télécommunication standard.

I. 3.3.3.3 Effets non-linéaires

Des effets non-linéaires se produisent dans une fibre dès lors que la puissance injectée, ou plus précisément, que la densité surfacique de puissance est suffisamment élevée. Dans ce cas,

l'hypothèse d'une propagation linéaire ne tient plus et il faut tenir compte des effets non-linéaires lors de la conception du système de transmission. La polarisation d'un matériau comporte par exemple une réponse linéaire et non-linéaire reliée à l'application d'un champ électromagnétique intense. L'apparition du terme non linéaire du troisième ordre conduit à l'apparition de nouvelles fréquences par la modification du spectre de la lumière incidente. Dans certains domaines ces effets peuvent être considérés comme néfastes puisqu'ils induisent une déformation de l'onde transmise. Cependant, ils sont bénéfiques pour réaliser des sources large bande de type supercontinuum ou toutes autres générations de nouvelles longueurs d'onde. Seuls trois effets non-linéaires vont être détaillés par la suite.

- Effet Kerr

L'effet Kerr se traduit par une variation locale de l'indice de réfraction en réponse à une forte puissance lumineuse. Ce phénomène a été découvert par Mayer et Gires en 1964 [18] et représente l'un des phénomènes non-linéaires le plus important dans les fibres optiques. L'indice de réfraction n dépend de l'intensité du champ qui se propage dans le matériau, il dépend donc de l'intensité du signal I et possède un indice de réfraction non-linéaire n_2 selon :

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

Où n_0 est l'indice de réfraction linéaire et n_2 est l'indice de réfraction non-linéaire.

L'automodulation de phase (SPM pour *Self Phase Modulation*), la modulation de phase croisée et le mélange à quatre ondes sont des conséquences de l'effet Kerr. L'automodulation de phase entraîne des variations de la phase de l'impulsion, combinée à la dispersion chromatique, la forme de l'impulsion se trouve modifiée. La modulation de phase croisée et le mélange à quatre ondes ne peuvent exister que lorsque plusieurs porteuses optiques se propagent simultanément dans une fibre.

- Effet Brillouin

La diffusion Brillouin repose sur l'interaction entre les phonons d'une onde optique incidente et un photon acoustique présent dans le milieu lorsque la puissance de pompe excède un certain seuil. L'onde acoustique provoque alors une déformation du milieu associé et s'accompagne d'une modification locale de l'indice de réfraction. Cette diffusion donne naissance à une onde contrepropagative à celle de la pompe appelée onde de Stokes. Le décalage de fréquence introduit par la diffusion Brillouin est lié à la vitesse de propagation des ondes acoustiques. Ce décalage fréquentiel avec l'onde de pompe s'exprime par [19] :

$$\upsilon_s = \frac{2n\upsilon_a}{\lambda_p} \qquad (I.10)$$

Avec υ_s : fréquence du décalage Brillouin
n : indice de réfraction
υ_a : vitesse de l'onde acoustique
λ_p: longueur d'onde de la pompe

- Effet Raman

La diffusion Raman est un effet non-linéaire qui consiste en la diffusion inélastique d'un photon par un milieu, ce qui conduit à un décalage en fréquence de l'onde incidente. On distingue deux cas : la diffusion Raman Stokes et la diffusion Raman anti-Stokes. Lors de l'interaction avec le milieu un photon est absorbé sur un niveau d'énergie E. Le milieu relaxe très vite en réémettant un photon. S'il relaxe sur le niveau d'énergie E_i, alors le photon émis a la même énergie, on parle de diffusion Rayleigh. Cependant il peut relaxer sur un niveau vibrationnel E_n, le photon émis aura alors une fréquence υ_s plus petite que celle du photon incident, c'est la diffusion Stokes. Par contre, si le photon se trouve sur un état vibrationnel E_n et qu'il relaxe sur le même état fondamental en émettant un photon de fréquence υ_{as} plus élevée alors nous sommes en présence d'une diffusion anti-Stokes. D'après la loi de Maxwell-Boltzmann, les états excités sont moins peuplés que le niveau fondamental, c'est pourquoi les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes. La génération de l'effet Raman et de la diffusion Stokes ou anti-Stokes sont présentées Figure 13.

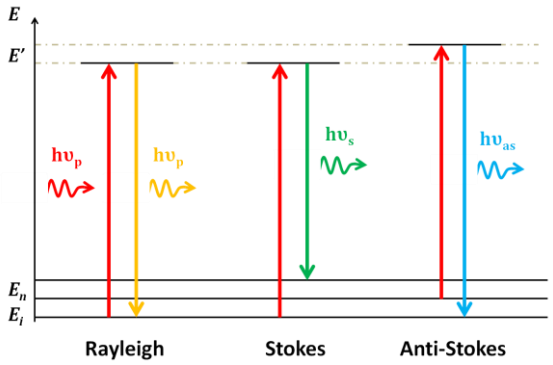


Figure 13 : Schéma de transitions électroniques de la diffusion Raman.

I. 4 Les fibres infrarouges

I. 4.1 Le domaine infrarouge

I. 4.1.1 Définition

Le mot *infrarouge* signifie en latin "plus bas que le rouge" et fait donc référence aux ondes dont la fréquence est inférieure à celle de la couleur rouge. L'infrarouge est par conséquent un rayonnement électromagnétique qui s'étend de la fin du spectre visible ≈ 0,7 µm jusqu'à 1 mm [20]. Cependant, aucune limite entre le domaine du visible et de l'infrarouge n'a été précisément définie. Il semble qu'aucun consensus ni sur la nomenclature, ni sur les différents domaines spectraux qui constituent l'infrarouge n'ait été établi. L'infrarouge est subdivisé en trois grandes catégories qui sont : le proche infrarouge (NIR), le moyen infrarouge (MIR) et l'infrarouge lointain (FIR). Les limites de ces domaines varient selon les disciplines et les applications. Communément dans le domaine de l'optique et de la photonique, la fenêtre spectrale allant de 0,7 à 2 µm réfère à celle du NIR, celle de 2 à 15 µm au MIR et celle entre 15 µm et 1 mm au FIR [21].

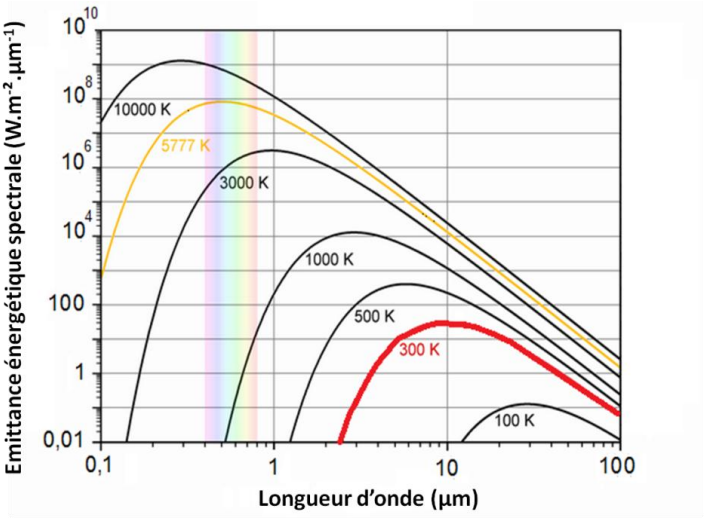


Figure 14 : Emission d'un corps noir en fonction de sa température et de la longueur d'onde.

L'infrarouge est associé à la notion de chaleur car en fonction de sa température tout corps émet des radiations. La relation entre la température et un rayonnement se modélise par la théorie du corps noir. Un corps noir est un corps qui absorbe, sans la réfléchir, ni la diffuser, toute l'énergie électromagnétique qu'il reçoit. Dans la plupart des applications de l'infrarouge, on cherche à mesurer ou à détecter un rayonnement. Tout corps dont la température avoisine la température ambiante émet un maximum de lumière dans le domaine du moyen infrarouge comme indiqué dans la Figure 14. Les applications de l'infrarouge couvrent donc un très large domaine et se développent de jour en jour à mesure que la recherche progresse tant dans le domaine civil que dans le domaine militaire.

On répertorie deux fenêtres de transmission atmosphériques 3-5 µm et 8-12 µm dans le domaine du moyen infrarouge (MIR) [22]. La Figure 15 représente le spectre de transmission de l'atmosphère avec les longueurs d'onde d'absorption de molécules la constituant. Ce domaine de l'infrarouge moyen comprend également des applications dans la détection, la sécurité, la photonique ou encore la chirurgie.

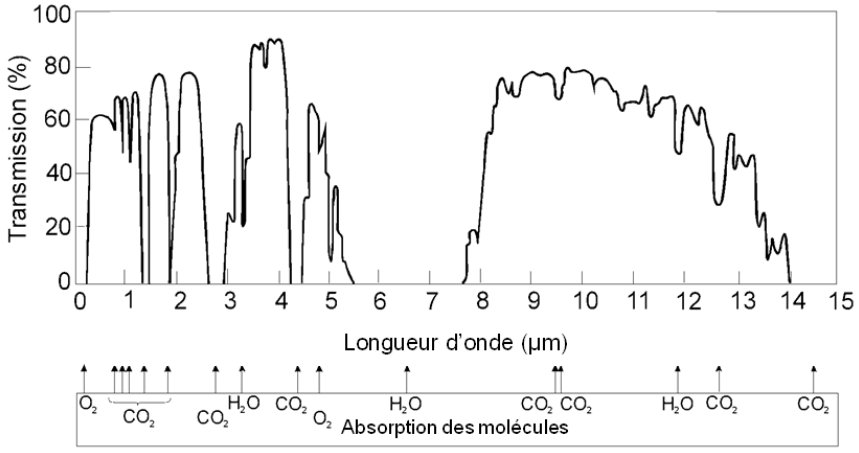


Figure 15 : Transmission de l'atmosphère [22].

I. 4.1.2 Les matériaux infrarouges

Les fibres optiques sont élaborées à partir de matériaux inorganiques tels que des matériaux vitreux [23] ou des polymères [24]. La silice est un matériau incontournable lorsque l'on parle de fibre optique mais devient un matériau inadapté lorsque l'on augmente la longueur d'onde dans le domaine IR, d'autres matériaux doivent alors être pris en considération. Les matériaux les plus couramment utilisés dans l'IR sont les verres d'oxydes lourds, de fluorures ou encore de chalcogénures. Les matériaux cristallins, tels que Si ou ZnSe présentent également une bonne transmission dans l'IR. Ils ont été récemment intégrés dans l'élaboration de fibres hybrides multimatériaux [25] mais ils ne feront pas l'objet d'une étude approfondie dans ce manuscrit**.** Le saphir (Al_2O_3) transmet également dans le domaine infrarouge. Du fait de sa structure cristalline, il ne peut pas être thermiquement étiré, des approches ont été néanmoins développées pour produire des fibres de saphir [26]. La transmission de ces différents matériaux est représentée dans la Figure 16. Il est important de noter que les échantillons qui ont servi à ces mesures n'avaient pas tous la même épaisseur [27].

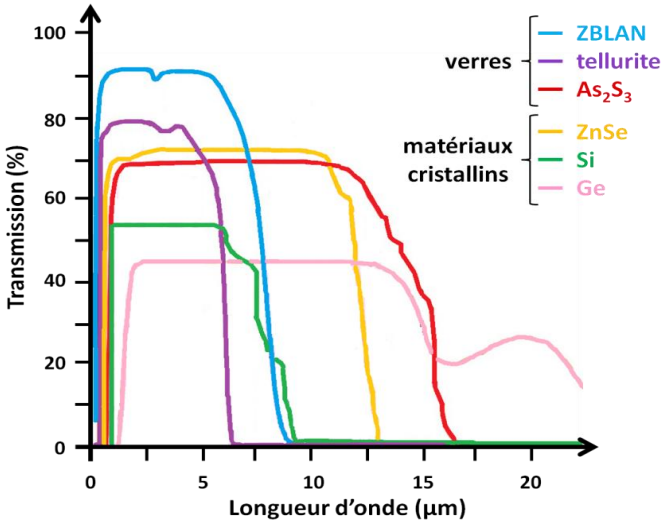


Figure 16 : Transmission optique de différents matériaux infrarouges [27].

I. 4.1.3 Applications générales qui utilisent l'IR

Les domaines de l'imagerie, qui fonctionnent principalement dans le domaine du visible, s'élargissent ces dernières années pour s'étendre au domaine de l'infrarouge. Les systèmes à vision nocturne tels que les lunettes ou les systèmes d'aide à la conduite de nuit connaissent une forte progression. Ils permettent d'observer une scène lorsque la quantité de lumière visible est trop faible pour voir les objets, en faisant appel à une autre gamme de longueur d'onde que celle du visible. A cela peut s'ajouter la thermographie infrarouge qui est abondamment utilisée pour la déperdition de chaleur lors de diagnostic énergie ou la surveillance de réseaux électriques. Ceci se traduit par une simple visualisation thermique d'un objet, de plus une mesure de température à distance peut y être combinée. On notera l'émergence des détecteurs de mouvement ces dernières années qui utilisent le rayonnement IR. Ils ont pour rôle de détecter la présence d'un individu en analysant la variation du rayonnement infrarouge de la zone qu'ils surveillent. En entrant dans cette zone la chaleur émise par un individu provoque une modification du rayonnement ce qui entraine l'éclairage de la zone et/ou

le retentissement d'une alarme selon l'utilisation du détecteur. La température de la peau d'un être humain est d'environ 33°C et émet de l'énergie à une longueur d'onde comprise entre 9 et 10 µm, c'est pourquoi ces détecteurs fonctionnent généralement sur la gamme 8-12 µm. Dans le milieu industriel, il n'est pas rare d'utiliser des lasers infrarouges pour procéder à la soudure ou à la découpe de matériaux réfractaires.

Le rayonnement infrarouge est utilisé dans d'autres domaines, en particulier à des fins militaires ou pour des technologies de pointe. Les rayons infrarouges sont utilisés pour le téléguidage ou l'autoguidage de missiles. Un détecteur infrarouge guide le missile vers la source de chaleur qui constitue la cible. Dans le cas du téléguidage, le dispositif est contrôlable à distance, la cible est souvent fixe et l'équipement de guidage reste intact après chaque tir. L'autoguidage ne nécessite pas d'intervention humaine, après le lancement du missile celui-ci est autonome grâce aux capteurs d'accélération et de rotation qu'il possède. Il existe également des dispositifs de contre-mesures anti-missiles pour tromper les détecteurs infrarouges. Ces systèmes fonctionnent comme des leurres soit en diffusant le spectre inversé de celui de la source émettrice, soit en diffusant un maximum d'ondes infrarouges appartenant au spectre.

La spectroscopie utilise également le domaine de l'infrarouge pour l'identification et la caractérisation de molécules organiques. Elle est principalement utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de molécules en exploitant les fréquences de vibration des liaisons chimiques. Cette technique allie sensibilité et sélectivité, et permet la détection de gaz ou de liquide. L'IR trouve également sa place dans le domaine médical avec l'utilisation de la thermographie, de l'imagerie médicale, de la chirurgie laser ou encore de l'endoscopie.

I. 4.2 Propriétés générales des fibres IR

La principale caractéristique des fibres infrarouges est leur capacité à transmettre une onde électromagnétique possédant une longueur d'onde supérieure à celles offertes par des fibres de verre de silice classiques. La première fibre infrarouge a été fabriquée dans le milieu des années 60 à partir d'un verre de chalcogénures de composition As_2S_3 par Kapany et al. [28]. Cependant les pertes de celle-ci excédaient 10 dB/m dans la plage de 2 µm à 8 µm. Cette première fibre a permis de souligner les lacunes des fibres infrarouges, leurs pertes optiques élevées et leur faible robustesse mécanique.

La plupart des fibres IR transmettant au-delà de 2 µm présentent des pertes optiques théoriques inférieures à celle de la silice. Par exemple, la fibre KRS-5 (un halogénure de thallium) développée par le HRL (Hughes Research Laboratories) à la fin des années 70 possède des pertes intrinsèques pour ce matériau cristallin d'environ 10^{-3} dB/km à 6 µm [29]. Comparativement, les fibres de silice ont une atténuation théorique minimale de 0,14 dB/km à 1,55 µm. Par conséquent, si une fibre pouvait présenter des pertes aussi faibles, il serait alors possible de construire des liaisons de télécommunications de milliers de kilomètres de long sans répéteurs. Dans cette optique, l'agence de financement gouvernementale américain DARPA a commencé dans les années 70 un programme pour financer le développement de fibres à très faibles pertes pour des applications sous-marines. L'idée était qu'un sous-marin pourrait être en contact constant avec sa station de base en étant relié avec une fibre ayant de très faibles pertes bien qu'il soit sous l'eau. Malheureusement, aucune fibre IR n'a jamais été développée avec des pertes moindres que celles de la silice.

Les propriétés optiques et mécaniques des fibres IR restent, en général, inférieures aux fibres de silice classiques. La plupart des fibres IR ont des pertes de transmission dans la gamme du dB/m. Leur utilisation, par conséquent, se limite principalement à des applications à courte distance nécessitant seulement quelques mètres ou dizaines de mètres plutôt que des kilomètres de longueurs de fibres. Néanmoins, ceci est suffisant pour les applications de détection d'espèces chimiques, la thermométrie, et l'utilisation de lasers IR. Cependant, une exception peut être faite, certaines fibres de fluorures présentent des pertes de quelques dB/km. En outre, les fibres IR sont beaucoup plus cassantes que des fibres de silice et, par conséquent, plus fragiles et plus fastidieuses à manipuler.

Les fibres optiques IR peuvent être subdivisées en 3 grandes catégories : les fibres de verre, les fibres cristallines et les fibres creuses (Figure 17).

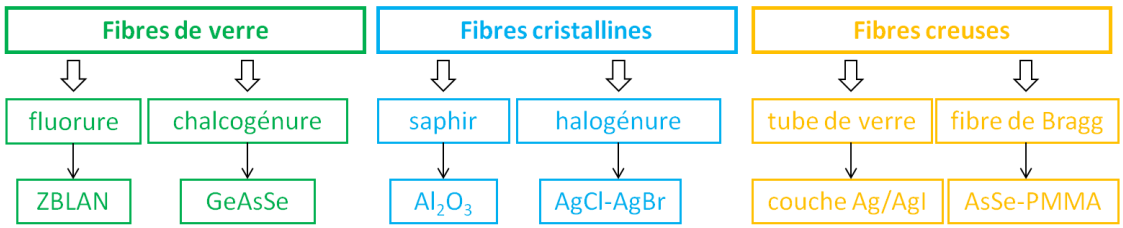


Figure 17 : Catégories de fibres IR et un exemple pour chaque catégorie de fibre.

La propriété évidente des fibres optiques IR est leur capacité à transmettre des longueurs d'onde supérieures à la plupart des verres d'oxydes. Néanmoins, les pertes de l'ensemble de ces fibres, à l'exception des guides creux, est de l'ordre du dB/m. La Figure 18 présente les pertes de différentes familles de fibres IR. Les absorptions indiquées pour le guide d'onde creux ne sont pas dues à des impuretés mais aux interférences résultant des différents revêtements à couches minces utilisés pour fabriquer ces guides. Les fibres IR présentées ici montrent un éventail assez large en terme de transmission dans l'IR. Les équipes qui travaillent sur ces matériaux axent une partie de leur recherche sur l'étude des sources de ces absorptions extrinsèques et les méthodes pour les éliminer.

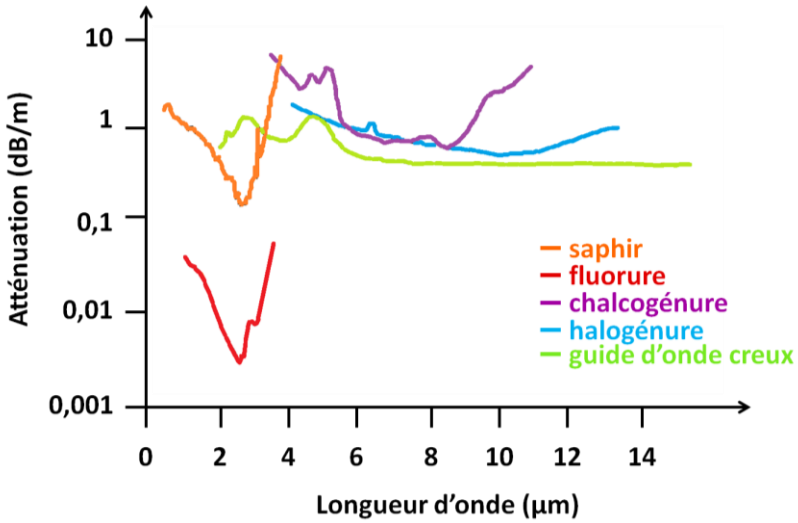


Figure 18 : Pertes de différentes familles de fibres IR : verre de fluorure ZBLAN, saphir, verre de chalcogénures, fibre polycristalline AgBrCl et guide d'ondes creux [30].

De manière générale, comparées aux fibres de silice, les fibres IR possèdent des pertes plus élevées, des indices de réfraction plus grands, des températures de transition vitreuse plus faibles et une plus grande dilatation thermique. Par exemple, les fibres polycristallines, de chalcogénures et d'halogénure d'argent ont des indices de réfraction supérieurs à 2. Cela signifie que la réflexion ou les pertes de Fresnel sont supérieures à 20% pour les deux extrémités des fibres. De plus, un dn/dT plus élevé et un point de fusion ou de ramollissement plus faibles peuvent conduire à la réalisation de lentilles thermiques et, par conséquent, à de faibles seuils de dégâts induit par un laser pour les fibres IR à cœur solide. Pour finir, de nombreuses fibres IR ne possèdent pas leur propre gaine optique comme c'est déjà le cas pour les fibres classiques d'oxydes. Néanmoins, des fibres à base de verres de chalcogénures ou de saphir peuvent être utilisées sans revêtement extérieur. Ceci est possible grâce à leurs indices de réfraction qui sont suffisamment élevés pour qu'il n'y ait pas d'énergie du champ évanescent à la surface de la fibre. Tant que la fibre non revêtue ne vient pas en contact avec un milieu absorbant, la fibre peut fonctionner correctement, car il y aura très peu de fuite de lumière à partir de la fibre vers l'air environnant [30].

I. 4.3 Applications des fibres IR

Les différentes applications des fibres IR peuvent être divisées en deux catégories, les fibres utilisées pour des applications en optique passive ou active. L'optique passive fait référence au transport du signal sans modification de celui-ci par la fibre qui le guide. En optique active, la fibre ne joue pas que le rôle de transporteur de signal mais aussi de modificateur par exemple en faisant appel aux propriétés non-linéaires de la fibre ou au dopage par des ions de terres rares (TR).

I. 4.3.1 Optique passive

Les applications combinant le domaine IR et l'optique passive sont principalement le transport de faisceaux laser et la détection d'espèces chimiques. De nos jours, le domaine des capteurs par spectroscopie déportée d'ondes évanescentes constitue un champ d'application majeur pour les fibres IR. En effet, les fréquences des vibrations fondamentales d'un grand nombre d'espèces organiques ou biologiques appartiennent au domaine de l'IR, en particulier entre 3 et 13 µm. La spectroscopie par onde évanescente, ou FEWS pour *Fiber Evanescent Wave Spectroscopy*, est une méthode de détection qui utilise les ondes évanescentes qui s'échappent d'une fibre optique lorsque celle-ci est traversée par un faisceau IR. Pour cela la fibre doit être en contact avec le milieu à analyser, ce peut être un liquide ou un corps mou tel un tissu biologique. Le faisceau IR transporté par la fibre subit une réflexion totale à l'interface verre/milieu extérieur. Une onde évanescente émerge alors à la surface de la fibre et peut pénétrer dans le milieu à analyser, pouvant ainsi permettre l'absorption sélective des modes de vibration du milieu environnant. Un détecteur MCT (Hg-Cd-Te) refroidi à l'azote liquide permet de collecter le spectre d'absorption de l'échantillon à analyser. Ce système de détection permet la détection de groupements chimiques mais également leur analyse quantitative. De plus, cette technique présente l'avantage de déporter le signal infrarouge du spectromètre directement au contact de l'échantillon à étudier, permettant ainsi une mesure in-situ rapide et en continu.

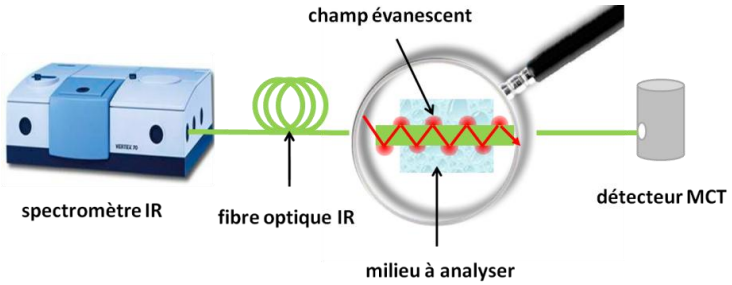


Figure 19 : Schéma de principe d'un système de détection utilisant la méthode FEWS.

En 2011, la société DIAFIR a été créée pour commercialiser des biocapteurs IR utilisant le principe de la spectroscopie FEWS. Elle propose d'établir des protocoles de diagnostics médicaux notamment pour la détection de polypes tumoraux du foie et de la vessie ou encore, des diagnostics rapides d'arthrites septiques et d'infections lors de la cicatrisation de brûlures. Ceci est possible grâce à la multitude de molécules chimiques pouvant être détectées dans le domaine de l'infrarouge mais également aux faibles quantités nécessaires pour l'analyse et la simplicité de l'analyse statistique qui en découle. Le champ des applications de la société a récemment évolué pour s'étendre au domaine de l'agroalimentaire pour la détection de bactéries ou le suivi de réactions biologiques telles que la culture cellulaire, la fermentation et la croissance bactérienne.

I. 4.3.2 Optique active

En optique active, la fibre ne transporte pas que le signal mais elle le modifie. La nature de la fibre joue un rôle primordial sur le caractère actif de la fibre. Deux catégories de fibres peuvent être distinguées, les fibres dopées avec des ions terres rares (ou autres ions actifs) pour les lasers et amplificateurs, et les fibres possédant de fortes propriétés non-linéaires.

Une fibre laser est constituée d'un verre de cœur actif dopé par un ion de terre rare, entouré par une gaine optique. La concentration en terres rares dans le cœur est typiquement de l'ordre de 100 à 1 000 ppm et la longueur de la fibre peut varier de quelques centimètres à plusieurs mètres. La cavité du laser est formée soit tout simplement par les deux extrémités du laser, soit par l'utilisation de miroirs à chaque extrémité. Les longueurs d'onde laser des fibres ZBLAN par exemple, s'étendent de l'UV jusqu'au moyen infrarouge. Les fibres de fluorures sont donc devenues incontournables dans des domaines où la silice est inopérante, notamment les lasers fonctionnant au-delà de 3 µm. Le Tableau 2 rassemble les caractéristiques de divers fibres laser ZBLAN dopées terres rares.

Tableau 2 : Caractéristiques de fibres laser ZBLAN dopées terres rares [31].

λ (µm)	Terre rare	Puissance de sortie	Caractéristiques de la pompe*	référence
0,381	Nd	74 µW	590 nm (ap) ; 275 mW (ic)	[32]
0,421	Nd	500 µW	590 nm (ap) ; 320 mW (ic)	[33]
0,481	Tm	230 mW	1123 nm (ap) ; 31,6 mW (ic)	[34]
0,544	Er	3 mW	801 nm (ap) ; 40 mW (ij)	[35]
0,635	Yb/Pr	4,5 mW	860 nm ; 170 mW (ic)	[36]
2,79	Er	1,04 W	970 nm ; 4,42 W (ij)	[37]
2,9	Ho	12 mW	640 nm ; 500 mW (a)	[38]
3,45	Er	2,5 mW	650 nm ; 300 mW (a)	[39]
3,9	Ho	11 mW (77K)	885 nm ; 900 mW (ij)	[40]

**puissance de pompe : incidente (ic), injectée (ij) ou absorbée (a). (ap) : pompage par addition de photons.*

Dans le domaine du moyen infrarouge, le laser Er^{3+} à 2,79 µm et le laser Ho^{3+} à 2,9 µm présentent une longueur d'onde de fonctionnement proche de celle de l'absorption des groupements OH, ils sont utilisés principalement pour la chirurgie, la dermatologie ainsi que pour les soins dentaires. Très peu de lasers existent dans la bande 3-5 µm, bande de transparence de l'atmosphère utilisée pour des applications militaires ou spatiales. Il existe les lasers dopés Er^{3+} ou Ho^{3+} émettant à 3,45 µm et 3,9 µm respectivement. Il est important de noter que le laser Ho à 3,9 µm ne fonctionne qu'à 77K, température de l'azote liquide. Les longueurs d'onde de ces deux lasers appartiennent au domaine spectral dans lequel se trouvent les groupements hydrocarbonés. Ce recouvrement permet de nombreuses applications dans le domaine de la détection de polluants.

Les fibres IR ont désormais atteint une qualité optique suffisante pour être utilisées en optique active en faisant appel entre autres à leurs propriétés non-linéaires. Ces propriétés très particulières vont apparaître dès lors que la puissance injectée est élevée. Le Tableau 3 rassemble les propriétés non-linéaires de différents matériaux infrarouges où ceux-ci sont comparés à la silice.

Tableau 3 : Propriétés non-linéaires de verres de différentes familles de verres IR [27].

Famille de verre	Transparence (µm) massif	Transparence (µm) fibre	n_0 à 1,55 µm	n_2 10^{-20} m².W^{-1}	$n_2/n_{2\ SiO2}$ à 1,55 µm	β_2 (ps².km^{-1})	ZDW (µm)
Oxyde : SiO_2	0,2-3,5	0,3-2,1	1,44	2,2 [41]	1	-26	1,26 [42]
Oxyde : TeO_2	0,4-5,5	0,5-4,5	2,03	25-59 [43]	19	~110	2,24 [42]
Fluorure : ZBLAN	0,3-7,5	0,5-5,5	1,49	2,1 [44]	1,2	~7,6	1,6 [45]
Chalcogénure : As_2S_3	0,6-12	1-6	2,5	480	220 [46]	~500	4,8
Chalcogénure : As_2Se_3	1-15	1,5-9	2,9	1450	660 [46]	~1 000	7,5
Chalcogénure : à base de Te	1,5-20	2-12	3,2*	-	~ 1 000	-	>7,5

$*n_0$ à 2 µm

Les effets non-linéaires dans les fibres IR peuvent conduire à des traitements tout-optiques tels que la régénération de signal, le démultiplexage ou la conversion de la longueur d'onde. Ils permettent également la génération de nouvelles sources IR de type supercontinuum qui permettraient de concurrencer les sources IR actuelles de type Globar, voire concurrencer des sources IR issues des synchrotrons.

I. 5 Les techniques de fibrage

L'approche la plus répandue pour produire une fibre optique est l'étirage thermique d'un objet, d'une dimension macroscopique, appelée préforme. Typiquement, la préforme se présente comme un barreau cylindrique de symétrie de révolution dont la tranche est représentative de la section transverse de la fibre considérée. Le fibrage, ou l'étirage, s'effectue à l'aide d'un four ; la préforme est chauffée jusqu'à ce que le matériau se ramollisse et puisse se déformer plastiquement sous l'action d'une contrainte axiale, permettant ainsi le fibrage thermique sous forme d'une fibre étirée. La longueur de la fibre réalisée est reliée au volume de la préforme, qui est déterminé par son diamètre et sa longueur.

I. 5.1 Critères pour réaliser un fibrage

Les différentes méthodes de façonnage du verre, dont fait partie le fibrage, requièrent d'être dans un régime viscoplastique ayant une viscosité comprise entre 10^8 et 10^3 Pa.s [47]. En pratique, il est

souhaitable que cette plage de viscosité se trouve à des températures plus élevées que la température de transition vitreuse T_g mais inférieure à la température de cristallisation T_x (cf. Figure 20). Une viscosité trop élevée pendant le fibrage empêchera l'écoulement plastique de la matière, alors qu'à l'inverse, une viscosité trop faible peut déclencher des instabilités fluidiques et par conséquent, un écoulement de la matière inhomogène et incontrôlé. Dans le cas des *soft-glass*, notamment les verres de chalcogénures étudiés dans cette thèse, il est communément admis que la différence entre T_x et T_g, notée ΔT, doit être généralement supérieure à 100°C pour considérer un matériau comme un bon candidat au fibrage.

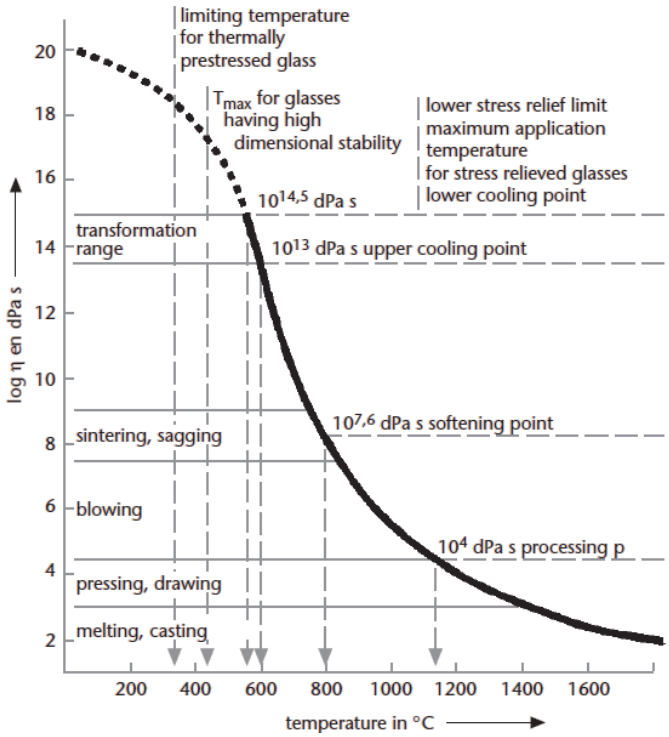


Figure 20 : Variation logarithmique de la viscosité en fonction de la température pour un verre de borosilicate [48].

I. 5.2 Diverses techniques de fibrage

Différentes stratégies dans la fabrication d'une fibre optique sont possibles : la technique qui fait appel à l'utilisation d'une préforme et celle sans. Dans la deuxième approche, la fibre est ainsi produite directement à partir d'un bain fondu comme dans le procédé à double creuset [49], à partir de billette comme dans le procédé par extrusion à chaud [50, 51], ou encore par le procédé de dépôt chimique microfluidique par haute pression [52].

I. 5.2.1 Fibrage à l'aide d'une préforme

La technique qui consiste à utiliser une préforme pour réaliser les fibres IR est globalement similaire à celle utilisée dans la production de fibres de silice. La préforme représente à l'échelle macroscopique ce que sera la fibre à l'échelle micrométrique. Pour ce faire, la préforme est placée dans un four pour ramollir son extrémité inférieure. Ensuite, la paraison se forme et se détache par l'action de la gravité ou d'une force extérieure, emportant avec elle un fil de verre qui sera la future fibre. La fibre est alors fixée à un tambour afin d'y être enroulée. C'est en jouant sur la vitesse de

rotation du tambour et sur l'apport de matière dans le four (via la vitesse de descente de la préforme dans celui-ci) que le diamètre de la fibre est déterminé et contrôlé.

I. 5.2.1.1 Fibres à saut d'indice

La technique de dépôt en phase vapeur (MCVD) est la plus répandue dans le domaine de la réalisation de fibre silice à saut d'indice car elle permet l'obtention de très faibles atténuations, ce qui n'est pas le cas avec les techniques faisant appel au bain fondu. Concernant les fibres IR, la réalisation d'une préforme à saut d'indice est difficile par cette technique. La stratégie la plus couramment utilisée est la technique du *rod-in-tube*. Cette technique se déroule en deux étapes en passant par la réalisation d'un barreau cylindrique et d'un tube. Comme son nom l'indique, un barreau cylindrique qui constitue le matériau de cœur est inséré dans un tube creux qui constitue le matériau de gaine. Il existe une variante à cette technique, la préforme peut être réalisée en une seule étape par extrusion d'une billette structurée. La Figure 21 décrit les techniques les plus couramment employées pour réaliser des fibres infrarouges à saut d'indice.

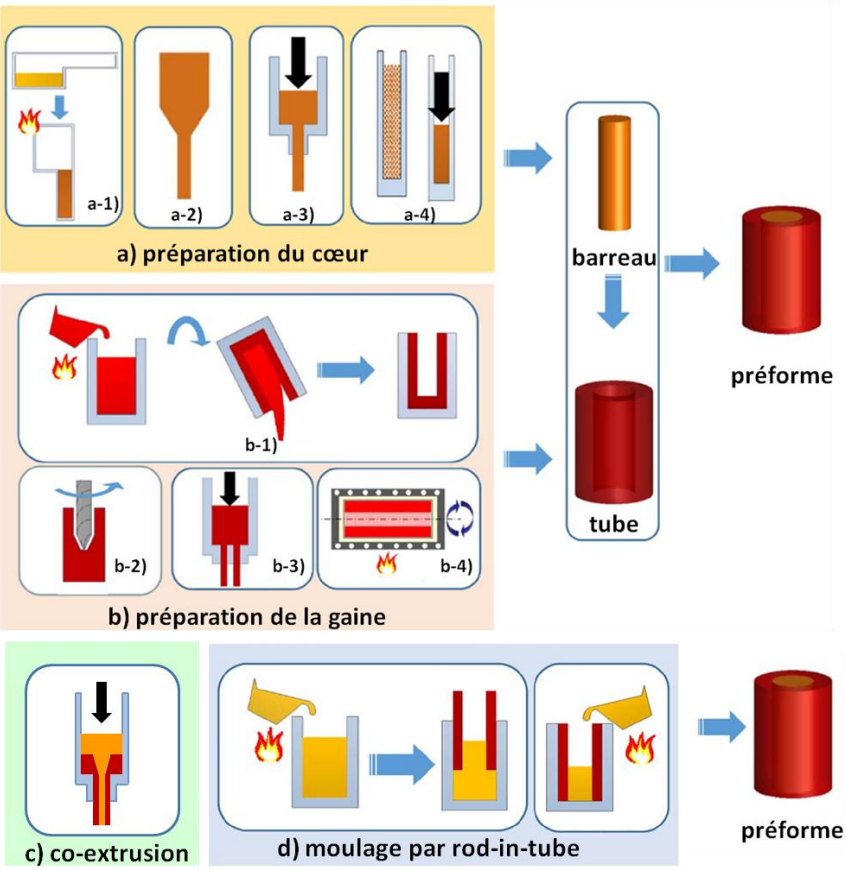


Figure 21 : Techniques répandues pour la réalisation de fibres à saut d'indice. a) Préparation du barreau constituant le cœur via a-1) moulage, a-2) étirage thermique, a-3) extrusion ou a-4) pressage à chaud. b) Préparation du tube qui constitue la gaine via b-1) moulage, b-2) perçage, b-3) extrusion ou b-4) moulage par rotation. Le barreau et le tube sont synthétisés à l'état solide et ensuite le barreau est introduit dans le tube pour former la préforme. c) Co-extrusion, d) Moulage par *rod-in-tube*.

En théorie, si on combine les différentes techniques pour obtenir le barreau et le tube, il existe 24 combinaisons possibles pour produire une préforme à saut d'indice. Cependant, du fait de la

composition des matériaux (de cœur et de gaine), seul un choix limité de combinaisons est envisageable.

I. 5.2.1.2 Fibres microstructurées

Les fibres optiques microstructurées présentent un grand degré de liberté en ce qui concerne leur conception structurale du fait de l'utilisation d'un seul matériau. Cette nouvelle catégorie de fibre, qui découle des fibres à cristaux photoniques, a été rendue possible grâce aux travaux de Russell et Knight [53, 54] qui ont été réalisés sur la silice. Cette catégorie a été étendue aux fibres IR et de nos jours il existe des FOMs fonctionnant dans le domaine infrarouge grâce au développement de la technique du *stack-and-draw* [53, 54], de l'extrusion [55], du perçage [47, 56], du moulage [57] et de l'enroulage de couches minces [58].

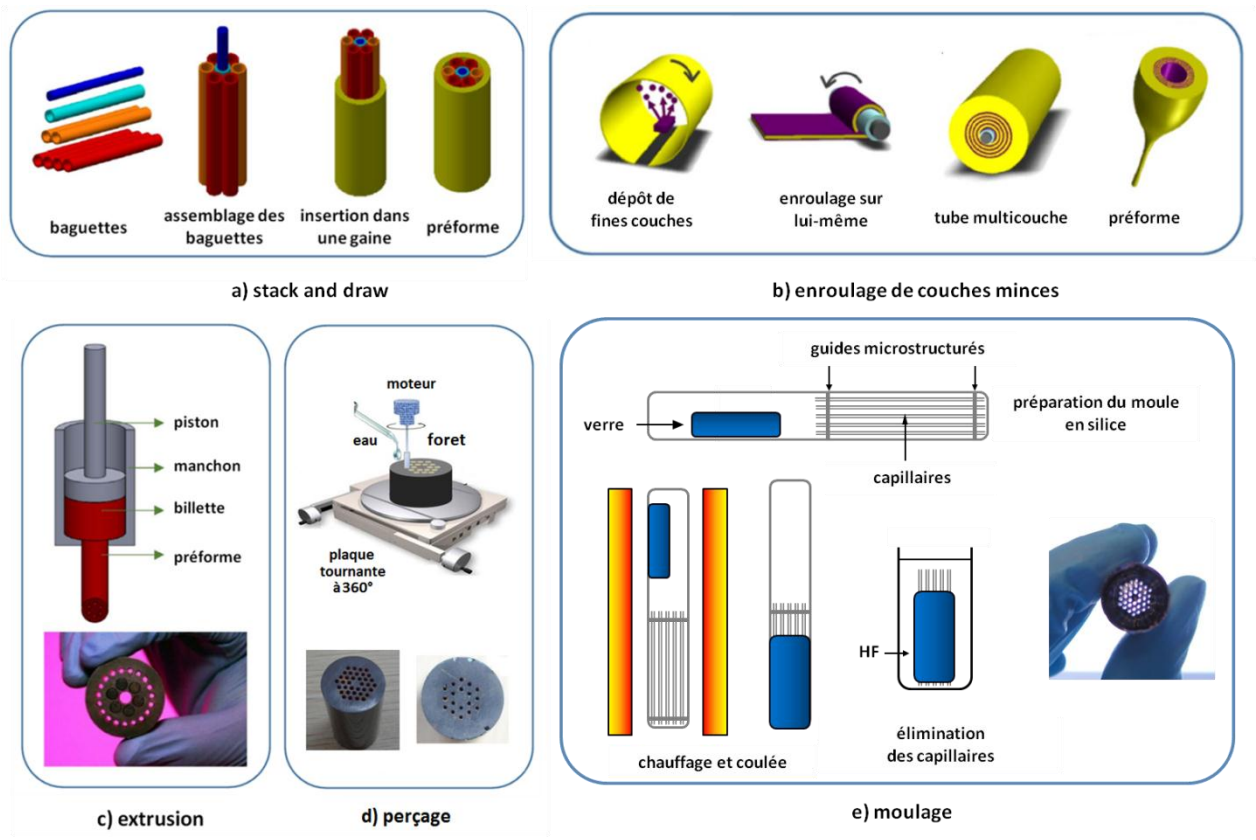


Figure 22 : Techniques de réalisation des préformes microstructurées IR : a) le *stack-and-draw*, b) l'enroulage de couches minces, c) l'extrusion, d) le perçage et e) le moulage.

- le *stack-and-draw*

La première démonstration de la technique du *stack-and-draw* remonte à 1974 où une fibre contenant un cœur suspendu entouré d'air a été produite [59]. De nos jours cette technique est largement répandue dans la préparation des FOMs de silice, que ce soit pour la réalisation de fibres à cristaux photoniques ou de fibres à bandes interdites photoniques. Cette technique consiste en l'empilement de barreaux, tubes ou plaques provenant d'un même matériau pour être assemblés en une préforme et être ensuite étirée. C'est grâce à cette technique que la première fibre à cœur creux

en verre de chalcogénures a été réalisée (cf. Figure 23). Cependant, à cause de nombreux défauts de géométrie, aucune transmission de la lumière n'a été observée au sein du cœur.

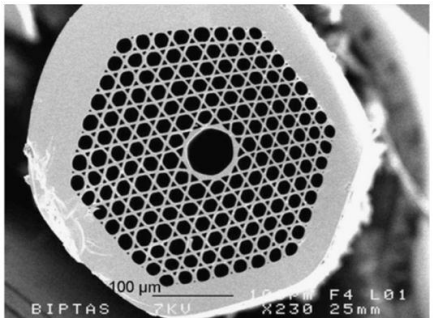


Figure 23 : Première FOM à cœur creux en verre de chalcogénures [60].

- l'extrusion

L'extrusion est notamment utilisée pour produire des préformes microstructurées qui présentent des arrangements relativement complexes [61, 62]. Contrairement aux autres techniques, elle implique une seule étape pour produire la préforme en dépit de la complexité de la structure transverse. Kiang et al. ont rapporté la première FOM fabriquée à partir d'une préforme extrudée [63]. Cette technique est appropriée pour les matériaux à basse T_g ou les verres qui ont tendance à cristalliser facilement. L'extrusion consiste à mettre sous pression un verre porté au-dessus de sa T_g et en même temps à le contraindre à passer au travers d'une filière dont la forme est l'inverse de la géométrie souhaitée. La température à laquelle est effectuée l'extrusion correspond à une viscosité comprise entre 10^8 à 10^6 Pa.s [47].

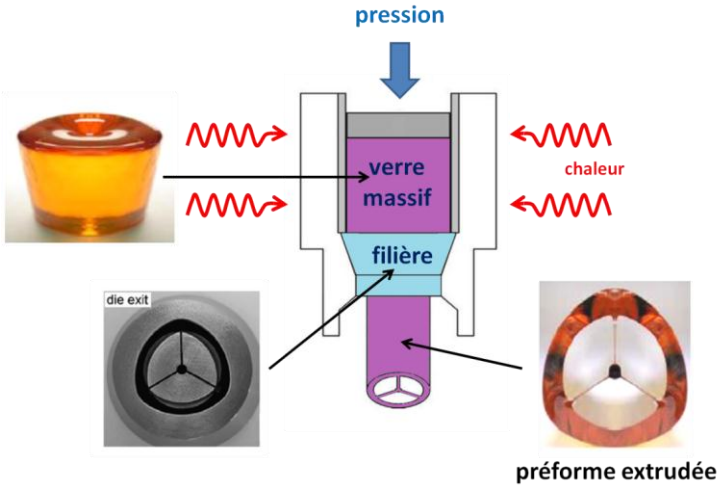


Figure 24 : Schéma du procédé d'extrusion [64].

- le perçage

Le perçage est également une approche pour réaliser une préforme microstructurée et celui-ci se décline en diverses catégories. Tout d'abord, il existe le perçage ultrasonique [47] utilisé pour les silicates de plomb. Il faudra attendre 2010 pour qu'un verre IR soit percé mécaniquement [56]. Il s'agit du perçage d'une préforme en As_2S_3 présentant trois trous. Il est important de noter que lors

d'un perçage, la qualité de la surface interne des trous joue un rôle important sur la qualité de la fibre qui en découle et notamment sur les pertes optiques. Il est donc souvent nécessaire d'effectuer un polissage pour réduire les rugosités de surface.

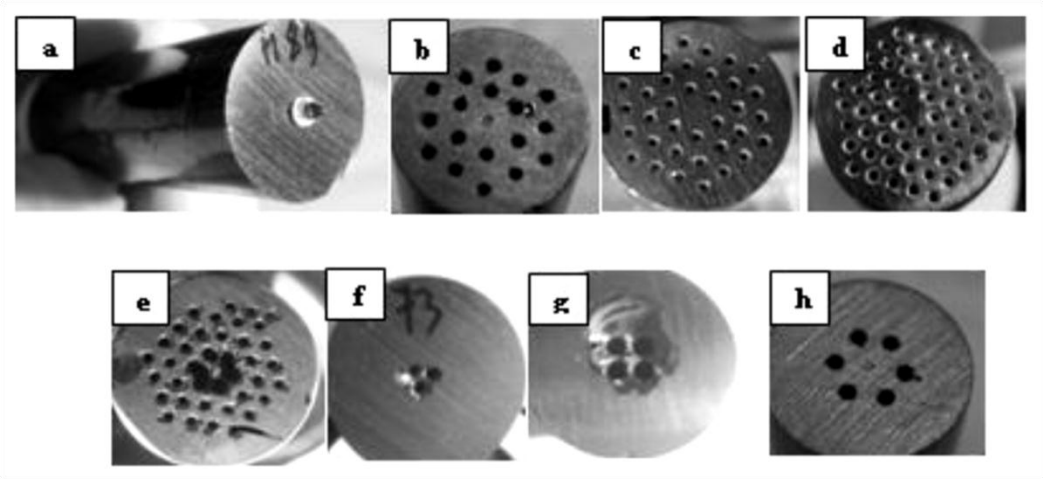


Figure 25 : Exemples de préforme réalisées par perçage mécanique [56].

- le moulage

Des préformes peuvent également être moulées en ce qui concernent les verres de chalcogénures [57]. Ce sera d'ailleurs cette technique qui sera utilisée lors des présents travaux de thèse. Cette méthode sera détaillée par la suite dans le chapitre III (cf. III. 2.2.2.2).

- l'enroulage de couches minces, les fibres composites

Les fibres composites font référence aux fibres microstructurées constituées de plusieurs matériaux. L'un des matériaux peut être un polymère. Dans la littérature, on peut trouver des articles qui font référence à l'association de verres de chalcogénures avec du polymère, de la silice ou encore des tellurites [65]. Des polymères sont généralement incorporés dans une fibre IR pour conférer une robustesse mécanique mais peuvent également permettre la réalisation de nouvelles structures, les fibres de Bragg en sont la preuve. Elles se composent d'un film de polyesthersulfone (PES) sur lequel est déposée une fine couche d'As_2S_3 par évaporation thermique. Ensuite, ce film est enroulé sur lui-même afin d'obtenir un tube multicouche [66]. Les photos de cette structure multicouche sont présentées dans la Figure 26. Ce processus est à la base de la fabrication des matériaux à cœur creux de par l'absence d'un cœur solide au centre de la fibre. Ces fibres présentent une alternance de couches de haut et de bas indice de réfraction, ce qui leurs confèrent une structure photonique et par conséquent une propagation par bande interdite photonique (BIP) au sein de leur cœur d'air.

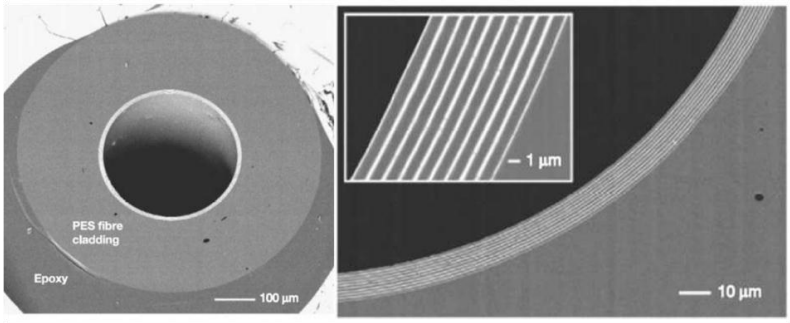


Figure 26 : Photos MEB d'une fibre composite PES/As_2S_3. Le cœur creux apparait en noir alors que les couches PES apparaissent en gris et l'As_2S_3 en blanc [66].

I. 5.2.2 Autres méthodes n'utilisant pas de préforme

Le procédé le plus répandu pour la réalisation de fibres à saut d'indice, ne faisant pas appel à l'utilisation de préforme, est la technique du double-creuset (cf. Figure 27). Elle a été tout d'abord développée pour les verres de fluorure [49] pour être par la suite étendue aux verres de chalcogénures. La technique du double-creuset se compose d'un système formé de deux creusets coniques, concentriques, reliés chacun à un système de gaz inerte. Les verres de cœur et de gaine sont placés dans les creusets interne et externe, respectivement. Les verres sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, le cœur s'écoule du creuset interne vers l'extrémité inférieur du creuset externe. Ainsi le verre de cœur est entouré d'une couche de verre de gaine et l'ensemble sort du second creuset pour être refroidi en une fibre. Étant donné que la fibre est étirée directement à partir d'une masse de verre fondu, il est impératif que les deux verres possèdent des viscosités proches. Cette contrainte exclut généralement la possibilité d'obtenir un gradient d'indice élevé. La méthode du double-creuset peut permettre l'obtention de fibres de meilleure qualité par rapport à celles étirées à partir d'une préforme de type *rod-in-tube* grâce à de meilleures interfaces cœur-gaine. Cette méthode de fibrage est utilisée par les sociétés CorActive et IRFlex.

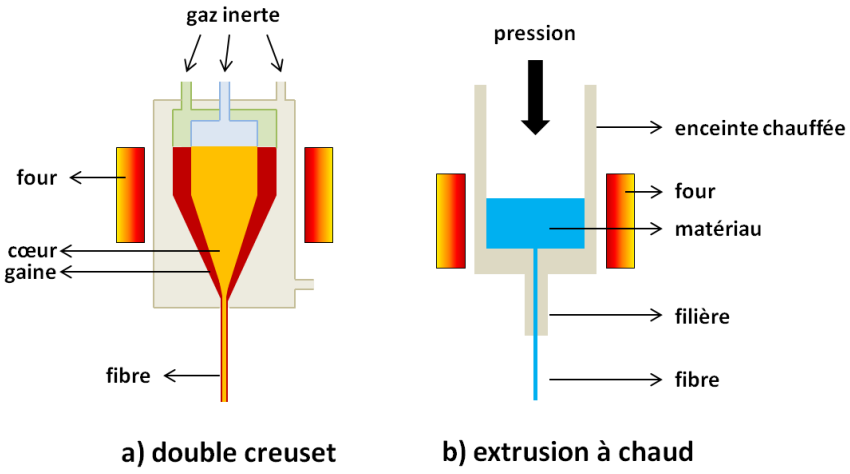


Figure 27 : Techniques de fibrage n'utilisant pas de préforme : a) méthode du double creuset et b) extrusion à chaud.

La technique de l'extrusion à chaud est une autre méthode de fibrage ne faisant pas appel à l'utilisation de préforme qui est plutôt adapté aux verres d'halogénures (cf. Figure 27). Grâce à cette méthode, des fibres polycristallines ayant un diamètre compris entre 500 et 900 µm peuvent être

étirées. Pour cela un monocristal est placé dans une enceinte chauffée et celui-ci est forcé à passer au travers d'une filière à l'aide d'un piston. Des fibres à saut d'indice [50, 67] ont déjà été réalisées à l'aide de cette technique mais elles présentent des irrégularités au niveau du cœur de la fibre et une mauvaise interface cœur/gaine entrainant des pertes supplémentaires.

I. 6 Commercialisation de fibres

La consommation mondiale de fibres optiques, qui est composée des ventes de produits réels et du domaine R&D, a connu une expansion rapide entre 2000 et 2010 avec une augmentation de 4,144 milliards de $, selon une estimation prévisionnelle du cabinet ElectroniCast [68]. Les demandes d'avancées technologiques dans le domaine de la télécommunication, de la médecine, du militaire et de l'industrie n'ont fait que croitre ces dernières années. Le domaine de la fibre optique est donc en plein essor. Cependant les fibres de silice ne peuvent répondre à tous les besoins nécessaires à l'expansion de toutes ces technologies car les gammes de longueurs d'onde d'utilisation ont également évolué. Dorénavant le domaine de l'infrarouge attire l'attention et la demande de dispositifs fonctionnant dans ce domaine est grandissante. Le Tableau 4 regroupe diverses applications utilisant des fibres infrarouges.

Tableau 4 : Exemples d'applications des fibres IR [69].

Applications	Détails	Fibres IR appropriées
Capteurs chimiques à fibres optiques	Principe du champ évanescent (liquide)	AgBrCl, saphir, chalcogénure, fluorure
	Guides à cœur creux (gaz)	Guides à cœur creux
Radiométrie	Rayonnement du corps noir, mesures de température	Guides à cœur creux
Laser Er:YAG	Laser émettant à 3 µm avec un fort seuil laser	Guides à cœur creux, AgBrCl, saphir, chalcogénure
Laser CO_2	Laser émettant à 10 µm avec un fort seuil laser	Guides à cœur creux
Imagerie thermique	Faisceau de fibres cohérent	chalcogénure, fluorure
Amplificateurs à fibres et lasers	Fibres de verres IR dopées	chalcogénure, fluorure
Supercontinuum	Fibres petits cœurs	chalcogénure, fluorure

I. 6.1 Les fibres de fluorures

Le développement de fibres IR, dont l'objectif est de produire des fibres ayant des propriétés optiques complémentaires aux fibres de silice, est en cours depuis plus de 50 ans. Les fibres IR sont encore loin d'atteindre les performances de la silice pour d'autres longueurs d'onde mais quelques fibres IR viables ont pu émerger pour répondre à certains besoins de transmission au-delà de 2 µm. La vente de ces fibres optiques IR est un marché de niche mais progresse fortement. Les fibres en verres de fluorures en font partie.

Ces fibres sont utilisées pour la transmission de lumière dans le moyen infrarouge en transmettant de 2 à 5 µm. En étant dopées au Pr ou au Tm, elles permettent la fabrication d'amplificateurs à fibre mais également de sources fibrées. Elles trouvent des applications dans le domaine de la spectroscopie, de la détection environnementale et en médecine grâce à une transmission avec de

faibles pertes dans une gamme spectrale du moyen infrarouge, combinée à une flexibilité mécanique équivalente aux fibres silice standard. Elles se déclinent en trois catégories, les fibres à base de ZrF_4, InF_3 et AlF_3, et sont commercialisées sous forme de fibres monomodes, multimodes ou encore de bundles [70]. Elles peuvent également être dopées avec des ions terres rares et présenter des géométries différentes tels que des fibres à double cœur ou des fibres à maintien de la polarisation. Les fibres de fluorures sont utilisées comme sources supercontinuum dans l'IR du fait de la forte brillance de leur faisceau monomode sur une large gamme de longueurs d'onde. La Figure 28 représente l'atténuation de deux fibres de fluorures, une fibre à base ZrF_4 et une fibre à base de InF_3 commercialisées par le Verre Fluoré.

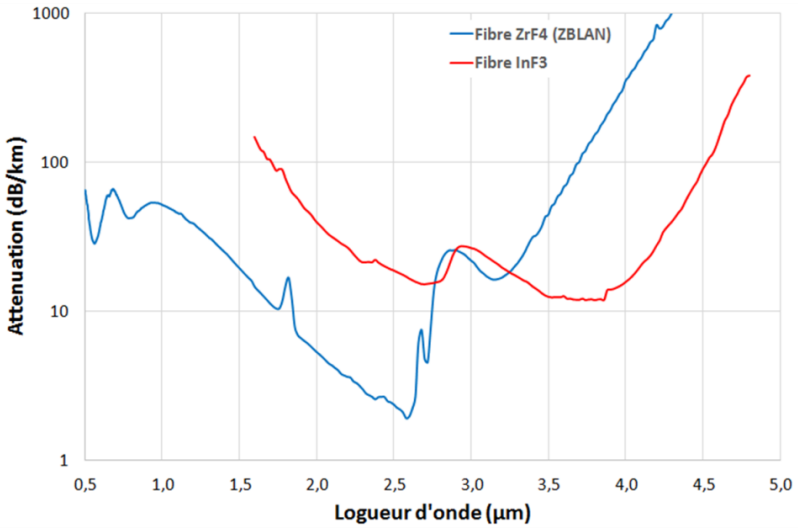


Figure 28 : Atténuation de deux fibres monomodes en verres de fluorures : une fibre à base de ZrF_4 et de InF_3 [70].

I. 6.2 Les verres d'oxydes lourds

Dans la catégorie des fibres à base d'oxydes lourds il existe aussi les verres à base d'oxyde de germanium (GeO_2). Une telle fibre a été développée par Infrared Fiber Systems [71], couplée avec un système de laser moyen infrarouge de type Er:YAG, YSGG ou Ho:YAG, celle-ci peut délivrer jusqu'à 20 watts de puissance laser. La clé du dispositif réside dans la fibre elle-même car elle permet de transporter le faisceau laser jusqu'au patient. Ce dispositif est notamment utilisé par la dentisterie et la chirurgie comme laser médical pour l'ablation sans dommages thermiques dans les procédures de chirurgie laser.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des caractéristiques physiques des fibres à base de GeO_2 vendues par Infrared Fiber Systems [71].

Caractéristiques	
Puissance d'entrée @10Hz	20,0 W
Pertes à 2,94 µm	0,5 dB/m
Pertes dans le visible	< 1,0 dB/m
ON en sortie de fibre	0,12 (@entrée ON = 0,08)
ON max	0,25
Tailles de cœur disponibles	250 µm – 450 µm
toxicité	test cytotoxique sur gélose d'agar et test de sensibilisation cutanée

I. 6.3 Les verres d'oxydes de tellure

Les fibres tellurites sont perçues comme un marché de niche, malgré tout elles sont considérées comme étant plus maîtrisables en terme de traitement optique par rapport aux verres fluorés. L'objectif majeur de ces fibres est la réalisation d'amplificateur à fibre à large bande spectrale [72], grâce à des diamètres de cœur de fibres multimodes pouvant aller de 70 à 250 µm et une large gamme d'ouverture numérique. Ces fibres sont idéales pour des applications dans la détection pour l'environnement, la surveillance de processus, la recherche et la défense.

I. 6.4 Les fibres polycristallines

Il existe deux types de fibres cristallines : les fibres polycristallines (PC) et les fibres monocristallines (SC pour *single-crystal fiber*). Les fibres cristallines représentent une alternative aux fibres de verre dans l'IR du fait de leur grande transparence dans le domaine IR au-delà de 16 µm (cf. Figure 29). Cependant il est difficile de maîtriser la réalisation de fibre optique cristalline car ces matériaux ne possèdent pas de régime visco-plastique optimal. Ces fibres sont fabriquées selon une structure cœur/gaine à partir d'une solution de cristaux solides d'AgCl/AgBr en utilisant un procédé d'extrusion sous vide. Elles ne possèdent aucun effet de vieillissement par rapport aux fibres nues et sont capables de fonctionner sur toute la plage de températures allant de 4 K jusqu'à 420 K. Les fibres polycristallines conviennent pour le couplage avec des sources de type corps noir, des LEDs, des lasers CO_2 et des lasers infrarouges à semi-conducteurs, y compris des QCLs (pour *Quantum Cascade Laser*). Elles trouvent leurs applications dans les domaines de la spectroscopie de gaz et de liquides, dans des systèmes d'imagerie IR et de la radiométrie flexible, mais également lors de l'utilisation de lasers CO_2 et CO à forte puissance.

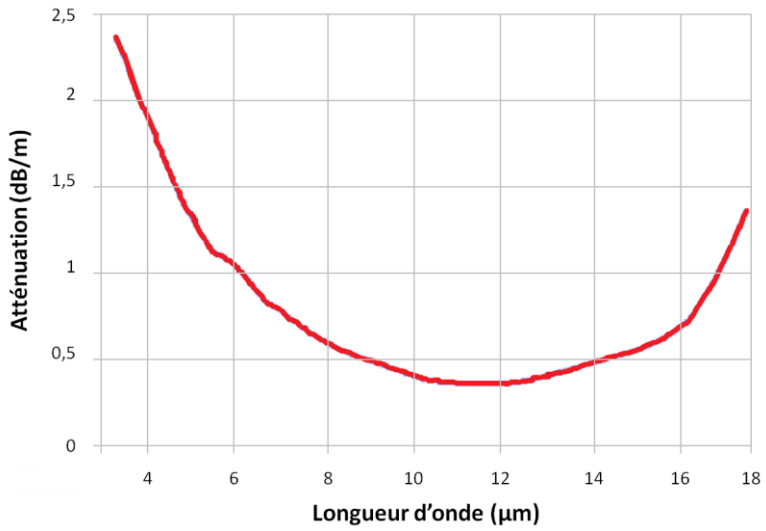


Figure 29 : Atténuation d'une fibre polycristalline (AgCl-AgBr) commercialisée par Art Photonics [73].

Dans la catégorie des fibres cristallines, il existe les fibres de saphir qui transmettent sur une gamme de longueur d'onde allant de 0,75 µm à 3,5 µm. Elles présentent une dureté très supérieure aux fibres de silice et peuvent être utilisées à des températures supérieures à 2 000 °C. De plus, elles n'interagissent pas avec les milieux biologiques c'est pourquoi elles sont utiles lors de la collecte de signaux dans des environnements difficiles. Les fibres de saphir sont également employées pour la

livraison de forte puissance laser à 2,94 µm (Er :YAG). Non seulement le saphir transmet bien cette longueur d'onde mais le seuil de dommage du laser est très élevé, 1 200 J.cm^{-2} [74].

I. 6.5 Les guides creux

Il existe des fibres IR sur le marché qui ne présentent pas une configuration classique à saut ou à gradient d'indice, ce sont des guides d'ondes creux. Ces fibres sont revêtues intérieurement d'une couche métallique réfléchissante d'argent à l'intérieur d'un capillaire de silice et pour finir, d'une couche fine de diélectrique d'iodure d'argent (cf. Figure 30). Les faisceaux lumineux sont transportés dans l'air et ne sont donc que très peu atténués. En combinant la variation du diamètre intérieur de la fibre et l'optimisation des couches d'Ag/AgI, les fibres peuvent transmettre sur une large gamme de longueurs d'onde dans l'infrarouge moyen. Ces fibres transmettent de 2,5 µm jusqu'à 18 µm avec des atténuations pouvant aller jusqu'à 0,1 dB/m suivant le diamètre interne de la fibre (ici 1 000 µm). Elles trouvent des applications lorsqu'elles sont couplés à des QCLs, à des lasers à cascade interbande (ICLs), à des lasers CO_2, ainsi qu'à des systèmes FTIR et d'imagerie thermique.

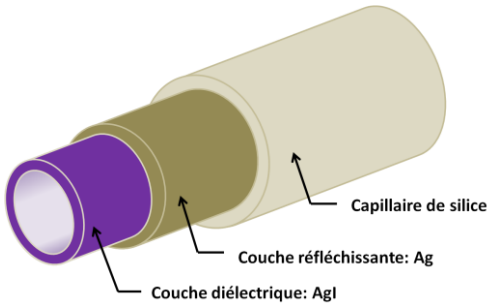


Figure 30 : Structure d'un guide d'onde creux en verre à base de couche Ag/AgI.

I. 6.6 Les fibres en verres de chalcogénures

Les fibres en verres de chalcogénures sont d'excellents candidats pour les applications dans l'infrarouge moyen qui requièrent la livraison de puissance d'un laser mais également la détection chimique, l'imagerie thermique ou encore la surveillance de la température grâce à une large plage de transmission dans l'IR. Ces fibres possèdent de faibles valeurs d'énergie de phonon, des indices de réfraction élevées et une très grande non-linéarité par rapport à la silice. Cependant, les pertes de transmission des verres de chalcogénures sont encore élevées pour prétendre à des applications longues distances. Néanmoins, ils sont prometteurs pour les applications courtes distances comme la surveillance de la température à distance, l'imagerie thermique, la détection chimique et le transport de faisceaux lasers infrarouges de puissance (ceci dépend de la composition).

Les fibres en verres de chalcogénures sont notamment développées en vue d'être utilisées dans le domaine de la défense en produisant des dispositifs dans l'infrarouge moyen (2-10 µm) pour soutenir des applications militaires, par exemple : des systèmes de délivrance de faisceau laser, des commutateurs à fibres optiques pour les lasers à fibre en passant par des sources à large bande. Les systèmes de contremesures optiques placés à bord des avions peuvent prévenir des missiles assaillants thermoguidés en détectant le rapprochement de la menace grâce à un laser et modifier la trajectoire du missile. Le développement de nouvelles sources lasers entre 2 et 10 µm est très important pour les applications biomédicales. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen sont significativement différents pour différencier certains fluides biologiques et certains tissus qu'ils

soient mous ou durs. La sélection de la longueur d'onde appropriée dans l'infrarouge moyen lors d'une chirurgie au laser permettra d'optimiser la performance de l'intervention chirurgicale en évitant au maximum les dommages collatéraux en limitant la dénaturation des tissus et l'apparition de cicatrices. Actuellement, dans certains cas, une intervention chirurgicale à 6,1 et 6,45 µm conduit à de meilleurs résultats que l'utilisation d'un laser Er: YAG fonctionnant à 2,94 µm [75].

Les fibres optiques en verres de chalcogénures présentent une non-linéarité optique 100 à 1000 fois supérieure à celle de la silice. Ces non-linéarités élevées permettent la génération de supercontinuum efficace permettant la création de sources qui peuvent couvrir un large spectre allant du proche au moyen infrarouge. Ces propriétés permettent également la conversion de longueurs d'onde efficace par le mélange à quatre ondes, et la création de lasers à fibres et d'amplificateurs dans le moyen infrarouge.

Les verres de chalcogénures sont également prometteurs pour la réalisation de faisceaux de fibres cohérents pour développer des endoscopes médicaux et industriels, ainsi que pour l'analyse spectrale. Les faisceaux de fibres IR permettent d'accéder à des images obtenues à partir d'endroits inaccessibles aux caméras classiques en raison de leur taille et/ou de l'environnement difficile où elles se trouvent.

Deux compositions de verres de chalcogénures sont souvent utilisées, les fibres à base de soufre (As_2S_3) et les fibres à base de sélénium (As_2Se_3), en passant par des fibres qui possèdent des caractères multimodes ou monomodes selon la structure qui les composent. Le Tableau 6 récapitule brièvement les différentes caractéristiques des fibres IR que l'on peut rencontrer dans le catalogue de la société IrFlex.

Tableau 6 : Caractéristiques principales des fibres IR en verres de chalcogénures proposées par IrFlex.

Caractéristiques	As_2S_3	As_2Se_3
$Ø_{coeur}$ (µm)	2 à 200	12 à 300
$Ø_{gaine}$ (µm)	100 à 250	170 à 370
Erreur de non circularité du cœur (%)	< 1	< 1
Erreur de concentricité (%)	< 3	< 3
Transmission (µm)	1,5 à 6,5	1,5 à 10
n	2,4	2,7
ON	0,28 - 0,30	0,275 - 0,35
Pertes (dB/m)	0,05 @ 2,8 µm	< 0,21 @ 2,59 µm

I. 6.7 Nouvelle catégorie de fibres IR sur le marché : les fibres microstructurées

La société SelenOptics a été créée en septembre 2015, elle est issue de l'Equipe Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1 et de PERFOS, plateforme R&D de Photonics Bretagne. Elle a pour but de synthétiser des verres de chalcogénures de haute pureté optique jusqu'à la maîtrise et la commercialisation de fibres optiques spéciales. Les travaux de la thèse présents dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte de création d'une start-up et d'un transfert de technologie.

L'objectif de la société est de se positionner sur le marché des capteurs optiques qui est en pleine expansion dans de nombreux secteurs tels que l'environnement, la biologie, le biomédical, l'agroalimentaire, les procédés industriels, la défense, la sécurité ou encore l'astrophysique. Les demandes en composants optiques tels que les fibres optiques devraient suivre cette croissance. Pour cela, les fibres équiperont une nouvelle génération de capteurs optiques à base de QCL de très haute performance pour analyser des substances chimiques dans le moyen infrarouge. Par ailleurs, outre le fait de déporter des faisceaux lasers, les fibres microstructurées ont la capacité de transformer la lumière grâce à leur forte non-linéarité. Lorsqu'elle est bien choisie, une impulsion laser de forte puissance injectée dans une fibre microstructurée génère une source optique à très large spectre. Cette source concurrencerait alors les sources thermiques très largement utilisées en spectroscopie telle que la technologie FTIR. La Figure 31 représente les différentes géométries de fibres optiques IR commercialisées actuellement par la société SelenOptics.

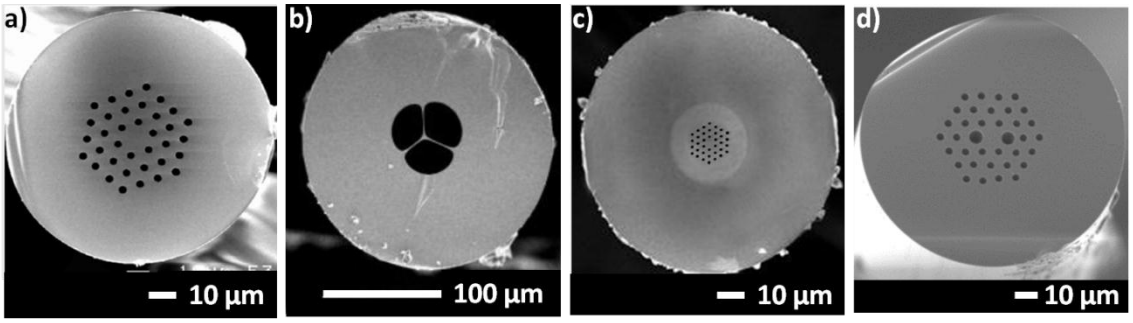


Figure 31 : Exemples de fibres optiques microstructurées IR commercialisées par SelenOptics. a) fibre monomode, b) et c) fibres fortement non linéaires, d) fibre à maintien de polarisation [76].

I. 7 Conclusion

Ce premier chapitre retrace les débuts de la fibre optique et ses évolutions depuis sa création en passant par la description de phénomènes physiques ou encore la compréhension de la propagation de la lumière. Malgré la domination de la silice dans le domaine des télécommunications, il existe d'autres matériaux qui peuvent amener à la réalisation de fibres optiques. Ceux-ci ne peuvent concurrencer la silice à 1,55 µm mais présentent d'autres caractéristiques que ne peut pas atteindre la silice, notamment une large transparence dans l'infrarouge.

Les *soft-materials* sont de bons candidats pour répondre à cette problématique. Ils ont trois particularités : ils sont transparents sur une large plage de longueurs d'onde, ils possèdent de fortes propriétés non linéaires et ont des T_g relativement basses comparées à la silice. La Figure 32 résume les différents domaines de transparence dans l'infrarouge de plusieurs matériaux.

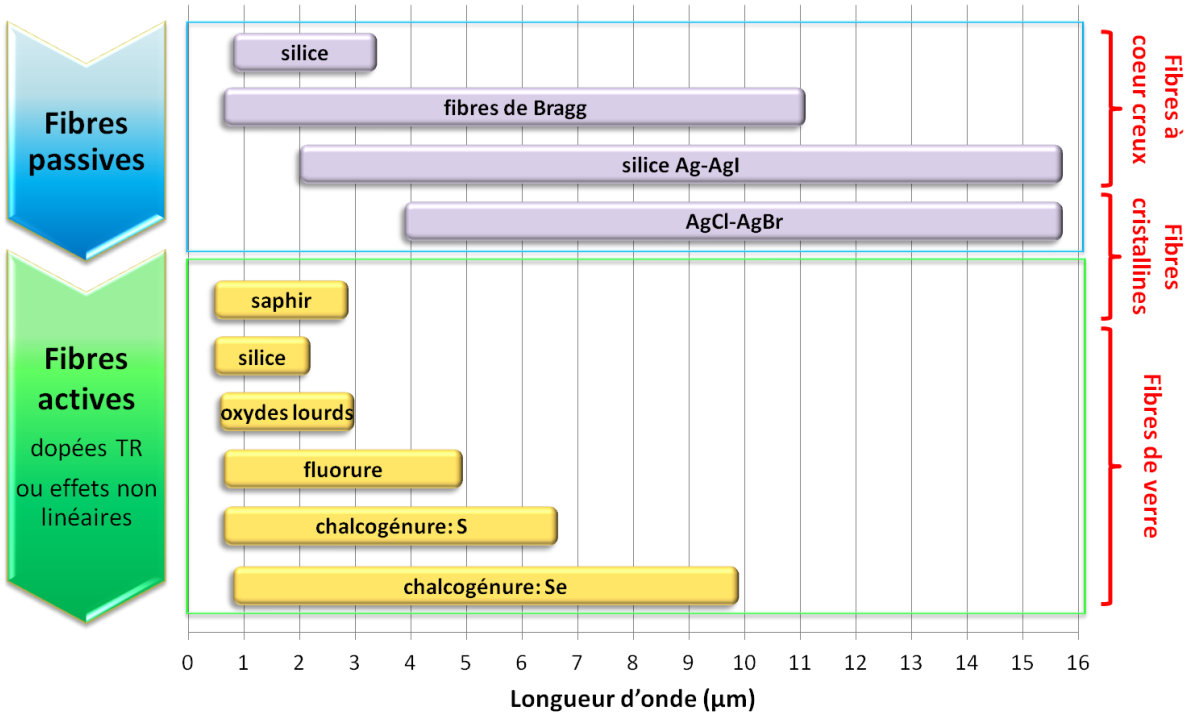


Figure 32 : Représentation des domaines de transparence de différentes fibres fonctionnant dans l'IR.

Ces différents matériaux infrarouges sont malléables et ont permis la réalisation de fibres de verres ou polycristallines. Compte tenu des applications qui nous intéressent, c'est-à-dire la détection d'espèces chimiques dans l'infrarouge et la génération de sources supercontinuum, le choix des verres de chalcogénures parait être tout naturel. Le chapitre suivant sera donc consacré à la réalisation de verres de chalcogénures ultra purs et la compréhension des mécanismes chimiques qui interviennent lors de la réaction des différents éléments qui les constituent.

I. 8 Bibliographie

1. H.C. Saint-René, *Sur une solution du problème de la vision à distance.* Pli cacheté, 1895.
2. H. Lamm, *Biegsame Optische Geräte.* Z. Instrumentenk, 1930. **50**: p. 579.
3. A.C.S.V. Hee, *A new method of transporting optical images without aberrations.* Nature 1954. **173**: p. 39.
4. H.H. Hopkins and N.S. Kapany, *A flexible fiberscope, using static scanning.* Nature, 1954. **173**(4392): p. 39-41.
5. L.E. Curtiss, *Glass fiber optical devices* 1971, US Patent 3.589.793
6. T.H. Maiman, *Stimulated optical radiation in ruby.* Nature, 1960. **187**(4736): p. 493-494.
7. K.C. Kao and G.A. Hockham, *Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies.* Proceedings of the Institution of Electrical Engineers-London, 1966. **113**(7): p. 1151-1158.
8. F.P. Kapron, D.B. Keck, and R.D. Maurer, *Radiation losses in glass optical waveguides.* Applied Physics Letters, 1970. **17**(10): p. 423.
9. T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, and T. Miyashita, *Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 µm.* Electronics Letters, 1979. **15**(4): p. 106-108.
10. K. Nagayama, M. Kakui, M. Matsui, T. Saitoh, and Y. Chigusa, *Ultra-low-loss (0.1484 dB/km) pure silica core fibre and extension of transmission distance.* Electronics Letters, 2002. **38**(20): p. 1168-1169.
11. J.C. Knight, T.A. Birks, P.S.J. Russell, and D.M. Atkin, *All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding.* Optics Letters, 1996. **21**(19): p. 1547-1549.
12. P. Yeh, A. Yariv, and E. Marom, *Theory of Bragg fiber.* Journal of the Optical Society of America, 1978. **68**(9): p. 1196-1201.
13. G. Renversez, F. Bordas, and B.T. Kuhlmey, *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.* Optics Letters, 2005. **30**(11): p. 1264-1266.
14. C. Kittel, *Physique de l'état solide: cours et problèmes*. 2005: Dunod.
15. H.C. Hulst and H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. 1957: Dover Publications.
16. J. Troles, L. Brilland, F. Smektala, P. Houizot, F. Désévédavy, 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, 2009. **28**(1): p. 11-26.
17. P. Richin, J.C. Carballes, Y. Combemale, L. D'auria, P. Maillot, C. Moronvalle, and J. Simon, *Dispositif de couplage entre une source lumineuse à rayonnement divergent et une fibre optique*, 1986, EP0083527 B1.
18. G. Mayer and F. Gires, *Action d'une onde lumineuse intense sur l'indice de réfraction des liquides.* C. R. Acad. Sc. Paris, 1964(258): p. 2039.
19. G.P. Agarwal, in *Nonlinear Fiber Optics (Fourth Edition)*. 2006, Academic Press: San Diego.
20. *e-ILV*. Available from: http://eilv.cie.co.at/term/580.
21. *Optics and photonics—spectral bands.* ISO 20472:2007, 2010.
22. A. Rogalski and K. Chrzanowski, *Infrared Devices And Techniques (Revision).* Metrology and Measurement Systems, 2014. **21**(4): p. 565-618.
23. T. Li, in *Optical Fiber Communications*. 1985, Academic Press.
24. M. Saito, *Optical loss increase in an As-S glass infrared fiber due to water diffusion.* Applied Optics, 1987. **26**(2): p. 202-203.
25. G.M. Tao, A.F. Abouraddy, and A.M. Stolyarov, *Multimaterial Fibers.* International Journal of Applied Glass Science, 2012. **3**(4): p. 349-368.
26. J.A. Harrington, *Infrared Fibers and Their Applications*. 2004: SPIE Press.
27. G.M. Tao, H. Ebendorff-Heidepriem, A.M. Stolyarov, S. Danto, J.V. Badding, Y. Fink, J. Ballato, and A.F. Abouraddy, *Infrared fibers.* Advances in Optics and Photonics, 2015. **7**(2): p. 379-458.

28. N.S. Kapany and R.J. Simms, *Recent developments in infrared fiber optics.* Infrared Physics, 1965. **5**(2): p. 69-75.
29. D.A. Pinnow, A.L. Gentile, A.G. Standlee, A.J. Timper, and L.M. Hobrock, *Polycrystalline fiber optical waveguides for infrared transmission.* Applied Physics Letters, 1978. **33**(1): p. 28-29.
30. J.A. Harrington, *Infrared fiber optics.* OSA Handbook, 2001. **3**: p. 1-13.
31. B. Ilschner and C. Janot, *Matériaux émergents*. 2001, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
32. D.S. Funk, J.W. Carlson, and J.G. Eden, *Ultraviolet (381 nm), room temperature laser in neodymium-doped fluorozirconate fibre* Electronics Letters, 1994. **30**(22): p. 1859-1860.
33. D.S. Funk, J.W. Carlson, and J.G. Eden, *Room-temperature fluorozirconate glass fiber laser in the violet (412 nm).* Optics Letters, 1995. **20**(13): p. 1474-1476.
34. R. Paschotta, N. Moore, W.A. Clarkson, A.C. Tropper, D.C. Hanna, and G. Maze, *230 mW of blue light from a thulium-doped upconversion fiber laser.* Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1997. **3**(4): p. 1100-1102.
35. J.F. Massicott, M.C. Brierley, R. Wyatt, S.T. Davey, and D. Szebesta, *Low threshold, diode pumped operation of a green, Er^{3+} doped fluoride fibre laser.* Electronics Letters, 1993. **29**(24): p. 2119-2120.
36. D.M. Baney, L. Yang, J. Ratcliff, and K.W. Chang, *Red and orange Pr^{3+}/Yb^{3+} doped ZBLAN fibre upconversion lasers.* Electronics Letters, 1995. **31**(21): p. 1842-1843.
37. T. Sandrock, D. Fischer, P. Glas, M. Leitner, M. Wrage, and A. Diening, *Diode-pumped 1-W Er-doped fluoride glass M-profile fiber laser emitting at 2.8 µm.* Optics Letters, 1999. **24**(18): p. 1284-1286.
38. L. Wetenkamp, *Efficient CW operation of a 2.9 µm Ho^{3+}-doped fluorozirconate fibre laser pumped at 640 nm.* Electronics Letters, 1990. **26**(13): p. 883-884.
39. H. Tobben, *Temperature-tunable 3.5 µm fibre laser* Electronics Letters, 1993. **29**(8): p. 667-669.
40. J. Schneider, C. Carbonnier, and U.B. Unrau, *Characterization of a Ho^{3+}-doped fluoride fiber laser with a 3.9 µm emission wavelength.* Applied Optics, 1997. **36**(33): p. 8595-8600.
41. A. Boskovic, L. Gruner-Nielsen, O.A. Levring, S.V. Chernikov, and J.R. Taylor, *Direct continuous-wave measurement of n2 in various types of telecommunication fiber at 1.55 µm.* Optics Letters, 1996. **21**(24): p. 1966-1968.
42. S. Fujino and K. Morinaga, *Material dispersion and its compositional parameter of oxide glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **222**: p. 316-320.
43. 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, 2008. **16**(10): p. 7161-7168.
44. C. Xia, M. Kumar, O.P. Kulkarni, M.N. Islam, J.F.L. Terry, M.J. Freeman, M. Poulain, and G. Mazé, *Mid-infrared supercontinuum generation to 4.5 µm in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping.* Optics Letters, 2006. **31**(17): p. 2553-2555.
45. C.R. Day, P.W. France, S.F. Carter, M.W. Moore, and J.R. Williams, *Fluoride fibres for optical transmission.* Optical and Quantum Electronics, 1990. **22**(3): p. 259-277.
46. 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, 2002. **14**(6): p. 822-824.
47. M. Feng, A.K. Mairaj, D.W. Hewak, and T.M. Monro, *Nonsilica glasses for holey fibers.* Journal of Lightwave Technology, 2005. **23**(6): p. 2046-2054.
48. *Schott*. Available from: http://www.schott.com.

49. H. Tokiwa, Y. Mimura, T. Nakai, and O. Shinbori, *Fabrication of long single-mode and multimode fluoride glass fibres by the double-crucible technique.* Electronics Letters, 1985. **21**(24): p. 1131-1132.
50. M. Kimura, S. Kachi, and K. Shiroyama. *Characteristics of KRS-5 fiber with crystalline cladding*. 1986.
51. J.A. Harrington, *Infrared alkali halide fibers.* Applied Optics, 1988. **27**(15): p. 3097-3101.
52. P.J.A. Sazio, A. Amezcua-Correa, C.E. Finlayson, J.R. Hayes, T.J. Scheidemantel, N.F. Baril, B.R. Jackson, D.J. Won, F. Zhang, E.R. Margine, V. Gopalan, V.H. Crespi, and J.V. Badding, *Microstructured optical fibers as high-pressure microfluidic reactors.* Science, 2006. **311**(5767): p. 1583-1586.
53. P. Russell, *Photonic crystal fibers.* Science, 2003. **299**(5605): p. 358-362.
54. J.C. Knight, *Photonic crystal fibres.* Nature, 2003. **424**(6950): p. 847-851.
55. H. Ebendorff-Heidepriem and T.M. Monro, *Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers.* Optics Express, 2007. **15**(23): p. 15086-15092.
56. M. El-Amraoui, G. Gadret, J.C. Jules, J. Fatome, C. Fortier, F. Désévédavy, I. Skripatchev, Y. Messaddeq, J. Troles, L. Brilland, W. Gao, T. Suzuki, Y. Ohishi, and F. Smektala, *Microstructured chalcogenide optical fibers from As_2S_3 glass: towards new IR broadband sources.* Optics Express, 2010. **18**(25): p. 26655-26665.
57. Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. Chartier, T.N. N'Guyen, F. Smektala, G. Renversez, A. Monteville, D. Méchin, T. Pain, H. Orain, J.-C. Sangleboeuf, and J. Trolès, *Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers.* Optics Express, 2010. **18**(9): p. 9107-9112.
58. A.F. Abouraddy, M. Bayindir, G. Benoit, S.D. Hart, K. Kuriki, N. Orf, O. Shapira, F. Sorin, B. Temelkuran, and Y. Fink, *Towards multimaterial multifunctional fibres that see, hear, sense and communicate.* Nature Materials, 2007. **6**(5): p. 336-347.
59. P. Kaiser, E. Marcatili, and S. Milller, *A new optical fiber.* Bell System Technical Journal, 1973. **52**: p. 265-269.
60. F. Désévédavy, 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, 2010. **32**(11): p. 1532-1539.
61. D.J. Gibson and J.A. Harrington, *Extrusion of hollow waveguide preforms with a one-dimensional photonic bandgap structure.* Journal of Applied Physics, 2004. **95**(8): p. 3895-3900.
62. X.A. Feng, T.M. Monro, P. Petropoulos, V. Finazzi, and D.J. Richardson, *Extruded single-mode high-index-core one-dimensional microstructured optical fiber with high index-contrast for highly nonlinear optical devices.* Applied Physics Letters, 2005. **87**(8): p. 3.
63. K.M. Kiang, K. Frampton, T.M. Monro, R. Moore, J. Tucknott, D.W. Hewak, D.J. Richardson, and H.N. Rutt, *Extruded singlemode non-silica glass holey optical fibres.* Electronics Letters, 2002. **38**(12): p. 546-547.
64. H. Ebendorff-Heidepriem, T.M. Monro, M.A. van Eijkelenborg, and M.C.J. Large, *Extruded high-NA microstructured polymer optical fibre.* Optics Communications, 2007. **273**(1): p. 133-137.
65. 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.* Optics Express, 2009. **17**(24): p. 21608-21614.
66. B. Temelkuran, S.D. Hart, G. Benoit, J.D. Joannopoulos, and Y. Fink, *Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO_2 laser transmission.* Nature, 2002. **420**(6916): p. 650-653.
67. F. Moser, N. Barkay, A. Levite, E. Margalit, I. Paiss, A. Sa'ar, I. Schnitzer, A. Zur, and A. Katzir. *Research and development on silver halide fibers at Tel Aviv University*. 1990.

68. A. Méndez and T.F. Morse. *Specialty optical fibers handbook*. 2007.
69. I. Consulting, *Study of the Market for IR Fibers*. Information Gatekeepers Inc.
70. *Le Verre Fluoré*. Available from: http://leverrefluore.com/.
71. *Infrared Fiber Systems*. Available from: http://www.infraredfibersystems.com.
72. *NP Photonics, Inc.*; Available from: http://www.npphotonics.com/.
73. *Art Photonics*. Available from: http://www.artphotonics.de/.
74. *SEDI•ATI Fibres Optiques*. Available from: http://www.sedi-fibres.com/.
75. *IrFlex*. Available from: http://www.irflex.com/.
76. *SelenOptics*. Available from: http://selenoptics.com/.

Chapitre II :

Matériaux et méthodes d’élaboration des fibres

SOMMAIRE

II.1 INTRODUCTION 49
II.2 LES VERRES DE CHALCOGENURES 49
II. 2.1 ASPECTS THEORIQUES DU VERRE 49
II. 2.1.1 Le verre, un solide non-cristallin 50
II. 2.1.2 Les différentes familles de verres 51
II. 2.2 PROPRIETES PHYSIQUES 52
II. 2.2.1 La fenêtre de transparence 52
II. 2.2.2 Températures caractéristiques 52
II. 2.2.3 Masse volumique/densité 53
II. 2.2.4 Indices de réfraction linéaires et non-linéaires 54
II. 2.2.1 Critères importants pour la réalisation de fibres microstructurées 55
II. 2.2.1.1 Coefficient de dilatation thermique 55
II. 2.2.1.2 Nombre moyen de coordination 56
II.3 SYNTHESE DE FIBRES DE HAUTE QUALITE OPTIQUE 56
II. 3.1 SYNTHESE DES VERRES DE CHALCOGENURES 56
II. 3.1.1 Synthèse classique 56
II. 3.1.2 Identification des pertes 58
II. 3.1.3 Mesure des pertes optiques 59
II. 3.1.3.1 Fibrage 59
II. 3.1.3.2 Méthode du cut-back 60
II. 3.2 PURIFICATION DES VERRES CHOISIS POUR LA REALISATION DE FIBRES 62
II. 3.2.1 Les verres choisis 62
II. 3.2.1.1 Le verre $As_{38}Se_{62}$ 62
II. 3.2.1.2 Le verre $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ 62
II. 3.2.1.3 Le verre $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS) 63
II. 3.2.2 Emploi d'espèces réactives 64
II. 3.2.3 Distillation dynamique 64
II. 3.2.4 Distillation statique 65
II. 3.2.5 Résultats obtenus avec la composition $As_{38}Se_{62}$ 65
II. 3.2.6 Purification du $TeCl_4$ 67
II.4 TRAÇABILITE ET QUALIFICATION DES PRODUITS 68
II. 4.1 PURETE DES PRODUITS DE DEPART 68
II. 4.2 MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE EXPERIMENTAL 70
II. 4.3 ETUDE DES DIFFERENTS LOTS D'ARSENIC 71
II. 4.4 REALISATION D'UNE FIBRE MICROSTRUCTUREE AVEC 3 COURONNES DE TROUS 74
II. 4.4.1 Evaluation des pertes optiques du barreau père 74
II. 4.4.2 Evaluation des pertes de la fibre microstructurée 76
II. 4.5 ETUDE DU SELENIUM 77
II.5 ETUDE DE DIFFERENTS SYSTEMES 79
II. 5.1 AUGMENTATION DU DOMAINE DE TRANSMISSION DU SYSTEME TE-AS-SE 79
II. 5.2 ETUDE DU VERRE $As_{35}Se_{65}$, NOUVELLE COMPOSITION POUR UNE FIBRE EFFILEE 82
II. 5.2.1 Choix de la composition 82
II. 5.2.2 Etude de la composition 83
II.6 CONCLUSION 84
II.7 BIBLIOGRAPHIE 86

II.1 Introduction

Le verre ne présente pas d'ordre structural à longue distance, il fait donc partie des matériaux amorphes. Il présente les propriétés d'un solide tout en gardant la structure caractéristique d'un liquide. Ses propriétés viscoplastiques le rendent malléable lorsqu'on le chauffe ce qui permet de le façonner sous forme de lentilles ou de fibres notamment. Plusieurs familles de verres se distinguent, les verres d'oxydes, les halogénures, les chalcogénures, les verres organiques et les verres métalliques. Dans ces travaux, nous allons nous intéresser aux verres de chalcogénures car ils présentent une large transparence dans l'infrarouge et des indices de réfraction non-linéaires élevés.

Après un aperçu des aspects théoriques du verre et une description détaillée des propriétés qui en découlent, la réalisation de fibres de verres de chalcogénures sera décrite. Pour cela, les diverses techniques de synthèse de ces verres seront étudiées et plus particulièrement leurs impacts sur les pertes optiques rencontrées au sein des fibres. L'origine et la diminution de ses pertes sera également un sujet qui sera abordé par la suite.

Pour cela, une étude a été mise en place visant à qualifier les éléments de départ utilisés lors de la synthèse des verres. Différents traitements thermiques ont été réalisés afin de purifier les produits que nous utilisons au quotidien. Ainsi, un protocole expérimental a été défini et mis en place pour procéder à un contrôle qualité interne au laboratoire afin d'identifier les impuretés présentes dans les produits commerciaux et pouvoir ensuite les éliminer par nos soins.

Pour finir, deux nouvelles compositions de verres ont été récemment étudiées, l'une pour augmenter la fenêtre de transmission des verres de tellure et l'autre afin de réaliser des fibres effilées à partir du système As-Se.

II.2 Les verres de chalcogénures

II. 2.1 Aspects théoriques du verre

Les trois états usuels de la matière sont l'état solide, liquide et gazeux. Si on ne se contente que de ces trois représentations de la matière, notre représentation de celle-ci est incomplète, voire erronée. Il existe d'autres catégories comme l'état plasma, supercritique, ou encore les états hors équilibre thermodynamique tels que le verre. Les solides non-cristallins font partie de l'une des familles "non-conventionnelles" de l'état de la matière. Ils peuvent se décomposer en deux catégories : les matériaux amorphes et les verres. Ces matériaux possèdent globalement les propriétés d'un solide mais ne présentent pas d'arrangement à longue distance. Leurs diffractogrammes des rayons X présentent des halos diffus relativement larges et non des pics de diffraction bien définis comme c'est le cas pour un solide cristallisé.

Les verres sont obtenus par figeage ou trempe d'un liquide surfondu. Le désordre structural présent au sein des verres est lié à ce refroidissement brutal. En effet, au cours de celui-ci les atomes n'ont pas le temps de s'organiser et gardent la structure désordonnée d'un liquide tout en présentant les caractéristiques d'un solide. Les matériaux amorphes quant à eux présentent un désordre structural provoqué par leur technique de synthèse ou une action extérieure.

II. 2.1.1 Le verre, un solide non-cristallin

J. Zarzycki [1] définit le verre comme étant "un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". Pour l'obtenir, il suffit de faire subir un refroidissement continu et rapide à un liquide surfondu, sans cela un réarrangement structural peut se produire, aboutissant à la formation d'un cristal. Le refroidissement brutal d'un liquide permet donc à celui-ci de se trouver dans un domaine de températures équivalent à un état de surfusion afin d'éviter tout réarrangement structural dans le verre. Au cours de cet état métastable, la viscosité du liquide s'accroit progressivement jusqu'à la température ambiante et aboutit à la formation d'un verre. Le passage entre ces deux états est appelé transition vitreuse et est caractérisé par la température de transition vitreuse notée T_g. Cette température est propre à chaque composition de verre et est symbolisée par le point d'intersection entre les droites de dilatation du liquide métastable et du verre lorsque l'on représente le volume molaire d'un matériau en fonction de la température (cf. Figure 1).

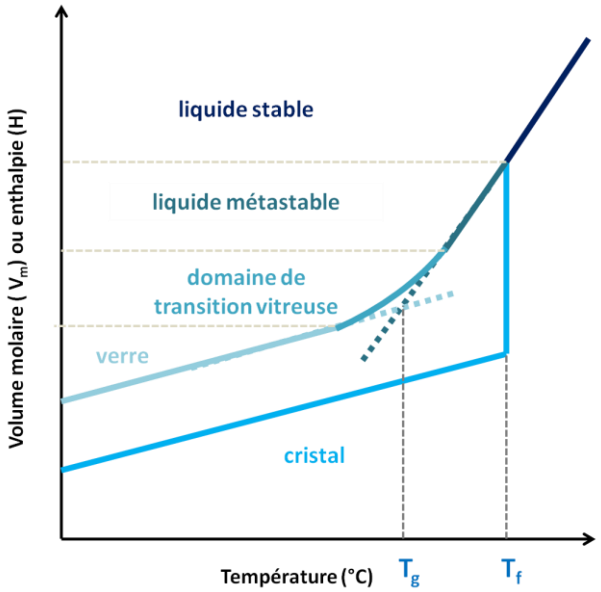


Figure 1 : Evolution du volume molaire (ou de l'enthalpie) en fonction de la température depuis un liquide jusqu'à un solide.

La Figure 1 représente l'évolution du volume molaire en fonction de la température d'un liquide qui se fige, soit en un verre, soit en un solide cristallin. Les volumes de ces deux matériaux évoluent différemment en fonction de la température. Lors d'un refroidissement lent, le liquide subit une variation brutale de son volume suivie d'un changement de pente dV/dT. Cette variation s'opère pour une température notée T_f qui représente la température de fusion. Le liquide se fige alors en un solide cristallin qui correspond à l'état thermodynamique le plus stable et donc, à un réarrangement des atomes constituant la matière. Par conséquent, le volume molaire de ce cristal est inférieur à celui du verre correspondant. Dans le cas d'un refroidissement rapide, on observe une diminution significative de la pente dV/dT sans toutefois qu'il n'y ait de rupture. Ce passage d'un état liquide au verre ne s'effectue pas à une température précise mais dans un intervalle nommé domaine de transition vitreuse.

II. 2.1.2 Les différentes familles de verres

Les matériaux vitreux sont divisés en plusieurs grandes familles comme les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures. Ils se différencient de part leur fenêtre de transmission, qui varie selon leurs compositions chimiques et leurs propriétés mécaniques. La Figure 2 représente les différents domaines de transparence optique de ces trois catégories de verres.

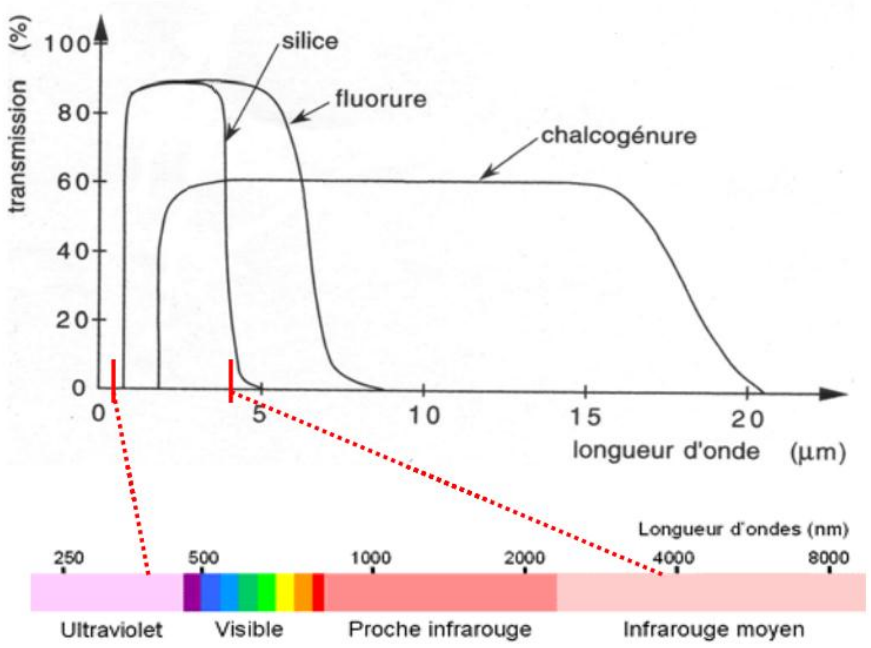


Figure 2 : Domaine de transparence des 3 principales familles de verres : les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures [2].

Les verres d'oxydes représentent la grande majorité des verres industriels. En effet, les verres d'oxydes regroupent les verres à base de silice (SiO_2) mais également les verres sodo-calciques, les borates, les phosphates, etc. Le plus connu est sans nul doute le verre de silice. La silice est le formateur de verre par excellence. Elle se compose de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par leurs sommets. C'est le constituant majeur des silicates que l'on retrouve dans les verres plats (vitres, miroirs), la vaisselle, le verre d'éclairage (ampoules), les écrans ou encore le verre de décoration. En outre, dans le domaine des télécommunications optiques, la silice est le matériau privilégié pour réaliser des fibres optiques. Un autre verre tout aussi connu, est le verre pyrex®. Outre la marque du même nom déposée par Corning, ce verre résistant aux chocs thermique se compose d'un mélange de plusieurs oxydes : SiO_2, B_2O_3 et Al_2O_3. Typiquement les verres d'oxydes transmettent dans tout le domaine du visible jusqu'au proche infrarouge.

Les verres d'halogénures rassemblent les verres à base de fluor, de chlore, de brome et d'iode. En remplaçant l'oxygène par l'un de ces éléments, qui est plus lourd que l'oxygène, la coupure multiphonon est repoussée vers de plus grandes longueurs d'onde dans l'infrarouge. Leur fenêtre de transmission prend naissance dans l'UV visible (≈ 300 nm) et s'étend jusqu'à 6 µm [3]. Les plus répandus des verres d'halogénures sont les verres de fluorures et plus particulièrement le verre ZBLAN (ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF). Ces verres ont été découverts dans les années 1970 à l'Université de Rennes par Poulain et al [4]. A ce jour, les verres de fluorures ont rencontré le plus gros succès

commercial en termes de vente de fibres IR grâce à leurs multiples applications faisant appel, soit à l'optique passive, soit à la demande de lasers à forte puissance infrarouge.

Les verres de chalcogénures sont quant à eux à base de soufre (S), sélénium (Se) ou tellure (Te) et peuvent transmettre jusqu'à 20 µm. Ces verres trouvent de nombreuses applications grâce à cette large transmission dans l'infrarouge telles que les lentilles IR [5], la photonique intégrée [6], les fibres optiques [7], l'optique non-linéaire [8] ou les mémoires à changement de phases [9].

Parmi tous les matériaux infrarouges qui existent, seuls les verres de chalcogénures vont être étudiés et développés par la suite.

II. 2.2 Propriétés physiques

II. 2.2.1 La fenêtre de transparence

La fenêtre de transparence d'un verre de chalcogénures est délimitée par deux phénomènes intrinsèques qui sont : l'absorption électronique aux courtes longueurs d'onde et l'absorption multiphonon aux grandes longueurs d'onde. Le seuil de transmission quant à lui est limité par la diffusion Rayleigh et les pertes de réflexion aux interfaces. Ces différents phénomènes de diffusion, détaillés dans le Chapitre I (cf. I. 3.3.1.1), définissent le domaine de transparence d'un verre. Cette transparence évolue en fonction de la famille des verres, et même d'une composition à une autre au sein d'une même famille. C'est ce domaine de transparence qui confère à chaque matériau un intérêt et une application particulière en optique.

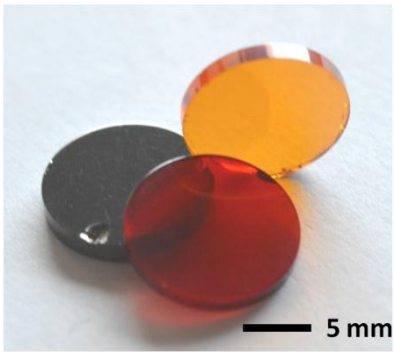


Figure 3 : Echantillons de verres de chalcogénures (pastille noire : séléniure, pastilles rouge et orange : sulfures).

Les verres de chalcogénures sont peu ou pas transparents dans le visible, en fonction des éléments chalcogènes qui les constituent. Les sulfures présentent une transparence partielle dans le visible, celle-ci est à l'origine de la couleur jaune à rouge de ces verres. Les séléniures et les tellurures sont généralement opaques dans le visible ce qui leur confèrent cette couleur brune à noire, avec un aspect quasiment métallique. Typiquement les verres de chalcogénures présentent des fenêtres de transmission très étendues dans l'infrarouge : jusqu'à 10 µm pour les sulfures, 15 µm pour les séléniures et 20 µm pour les tellurures (pour des échantillons d'1mm d'épaisseur).

II. 2.2.2 Températures caractéristiques

Un verre se caractérise par trois températures distinctes qui sont la température de transition vitreuse T_g, la température de cristallisation T_x et la température de fusion T_f. Ces températures peuvent être déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC pour *Differential Scanning*

Calorimetry) ou par analyse thermique différentielle (ATD). Ces techniques de mesure déterminent, pour chaque transition des matériaux, les flux de chaleur mis en jeu et les températures auxquelles ils se produisent. Les analyses thermiques effectuées au cours de cette thèse ont été réalisées avec une DSC Q20 de TA instrument®. La Figure 4 représente une courbe DSC caractéristique d'un verre.

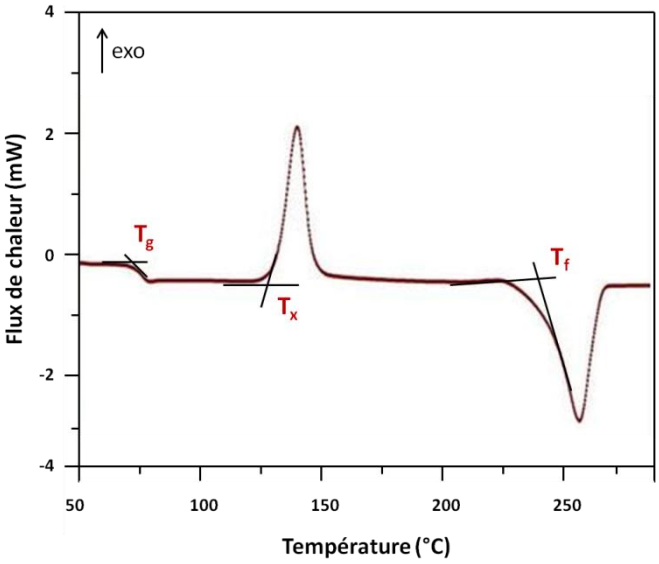


Figure 4 : Courbe DSC d'un verre.

La température de transition vitreuse caractérise le passage entre un liquide surfondu et un solide. En dessous de cette température, le matériau possède une viscosité infinie. A T_g, celle-ci est de 10^{12} Pa.s. Au-delà, la mobilité des atomes n'est plus négligeable et ceux-ci peuvent migrer pour se réarranger et donner naissance à une structure plus ordonnée, donc plus stable : c'est la cristallisation. La cristallisation est un phénomène exothermique qui s'accompagne donc d'un dégagement de chaleur. La température T_x correspond au début du phénomène de cristallisation. Après la cristallisation vient la fusion dont la température caractéristique est notée T_f.

Grâce à la connaissance de ces trois températures (T_g, T_x et T_f) il est possible de déterminer le degré de stabilité d'un verre vis-à-vis de la cristallisation. Le critère de Hruby H_r [10] est couramment utilisé pour déterminer cette stabilité et est défini selon la formule suivante :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \qquad (II.1)$$

Le verre est d'autant plus stable que le critère de Hruby est élevé. Cependant, les courbes de DSC ne permettent pas toujours d'avoir accès à ces trois températures et plus particulièrement à la température de fusion. Dans ce cas, la différence de température $\Delta T=T_x-T_g$ reste un bon critère de stabilité. Pour un ΔT supérieur à 100°C, un verre à basse T_g (<400°C), comme les chalcogénures, est considéré comme stable et peut être mis en forme par moulage ou étirage.

II. 2.2.3 Masse volumique/densité

La masse volumique ρ d'un échantillon est obtenue en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède. Pour cela, la masse de l'échantillon est déterminée dans l'air puis dans un liquide,

généralement de l'eau. La mesure peut se faire également dans d'autres liquides tels que l'éthanol absolu car certains échantillons sont hygroscopiques et peuvent être dégradés par l'eau et la mesure peut alors être erronée. La masse volumique caractérise la masse d'un échantillon par unité de volume, c'est pourquoi son unité est le $g.cm^{-3}$ et elle est donnée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \qquad (II.2)$$

Avec m_{air} : masse dans l'air
m_{eau}: masse dan l'eau
ρ_{eau} : masse volumique de l'eau

On définit généralement un verre par sa densité et non par sa masse volumique. Or, la densité est le rapport entre la masse volumique d'un matériau et celle de l'eau. La densité de l'eau étant égale à 1, la densité d'un verre présente donc la même valeur numérique que sa masse volumique mais cette fois-ci, la densité est une grandeur sans unité.

II. 2.2.4 Indices de réfraction linéaires et non-linéaires

Les verres de chalcogénures sont connus pour la valeur élevée de leur indice de réfraction. En effet, celui-ci dépend de leur composition or, plus le verre est constitué d'éléments lourds, plus l'indice de réfraction est élevé. Pour être plus précis, l'indice de réfraction est relié à la polarisation des éléments et plus précisément à la densité électronique du matériau. Plus celle-ci est élevée, plus la lumière est "ralentie" et donc, plus l'indice de réfraction augmente. Par conséquent, l'indice est également dépendant de la polarisabilité des éléments. Ainsi les sulfures possèdent des indices de réfraction plus faibles que les séléniures, entre 2,2 et 3 alors que l'indice de réfraction d'un tellurure peut atteindre 3,5.

D'après la Figure 5, on peut constater que l'indice de réfraction non-linéaire varie quasi linéairement avec l'indice de réfraction et celui-ci s'exprime en $m^2.W^{-1}$. Typiquement l'indice de réfraction non-linéaire de la silice est de $2{,}20.10^{-20}$ $m^2.W^{-1}$ (à 1,55 µm) alors que ceux des verres de chalcogénures sont 100 à 1 000 fois supérieurs pour être de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-17} $m^2.W^{-1}$. L'indice de réfraction non-linéaire évolue lui aussi également en fonction de la densité du matériau.

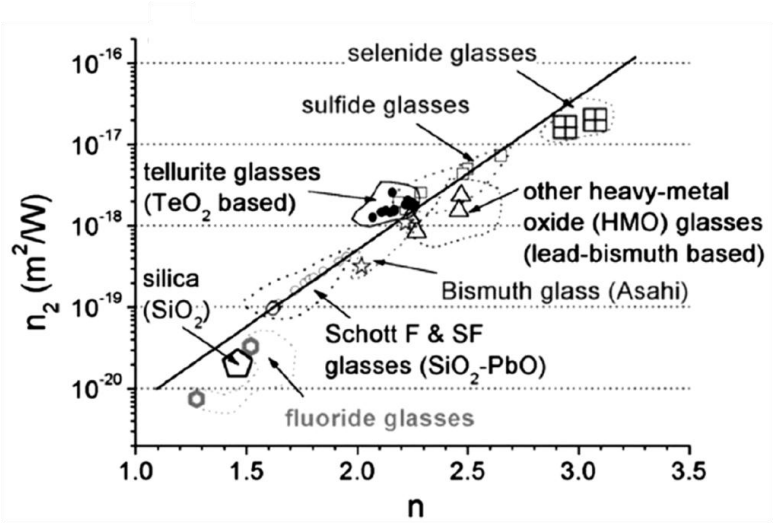


Figure 5 : Indices de réfraction linéaires et non-linéaires pour différentes familles de verres [11].

II. 2.2.1 Critères importants pour la réalisation de fibres microstructurées

II. 2.2.1.1 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique mesure l'augmentation relative du volume d'un matériau lors de la variation de sa température. De manière générale, le volume d'un matériau augmente avec l'élévation de sa température. Ce changement de dimension du matériau se traduit par une variation de la longueur de l'échantillon ΔL par rapport à sa longueur initiale L_0, le tout accompagné par un changement de température noté ΔT. Le coefficient de dilatation α_{dil} peut s'exprimer en K^{-1} ou en $\mu m.m^{-1}.K^{-1}$, et est donné par la relation suivante :

$$\alpha_{dil} = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \qquad (II.3)$$

Cette caractéristique traduit la résistance aux chocs thermiques des matériaux, plus α_{dil} est grand, moins le matériau est résistant aux chocs. Les verres de chalcogénures ont des coefficients de dilatation thermique très élevés par rapport à la silice $\alpha_{dil}(SiO_2)=0{,}55.10^{-6}\ K^{-1}$ [12], plus de 40 fois supérieurs, tel que $\alpha_{dil}(As_2S_3)=21{,}4.10^{-6}\ K^{-1}$ [13] ou encore $\alpha_{dil}(Te_{20}As_{30}Se_{50})=23.10^{-6}\ K^{-1}$ [14].

Le coefficient de dilatation est un paramètre important à prendre en considération lors de la réalisation de préforme microstructurée à base de verres de chalcogénures. En effet, le moule utilisé pour réaliser ces préformes est entièrement réalisé à base de silice. Lors du moulage d'un verre de chalcogénures les capillaires de silice sont emprisonnés dans le verre. Du fait de la forte différence entre les coefficients de dilatation de la silice et des verres de chalcogénures, il existe un risque élevé de fracture lors de la trempe de la préforme. Expérimentalement, il a été démontré que les verres à base de soufre sont plus sensibles aux risques de fractures et donc moins résistants mécaniquement au moulage, que les verres à base de sélénium. De plus, l'augmentation de la quantité de silice au sein de la préforme, par l'augmentation du nombre de couronnes de trous ou de la taille de ceux-ci, diminue la résistance mécanique de la préforme et augmente donc le risque de casse.

II. 2.2.1.2 Nombre moyen de coordination

Le coefficient de dilatation thermique n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour éviter le risque de fractures. La composition du verre et donc la rigidité de la structure vitreuse est également à prendre en considération. Le nombre moyen de coordination reflète ainsi la connectivité globale du réseau et peut relier la structure du réseau vitreux aux propriétés physiques des verres. Le nombre moyen de coordination r est défini comme :

$$r = xN_c(As) + yN_c(Se) \qquad (II.4)$$

Avec N_c : nombre de coordination pour l'élément considéré (Ge : 4, Te : 3, As : 3, Se et S : 2)
x et y : fraction molaire tel que $x+y=1$

Phillips [15] et Thorpe [16] ont mis en évidence la relation entre la topologie du réseau vitreux et les propriétés physiques qui en découlent. La valeur optimale pour obtenir un réseau 3D dans un verre équivaut à 2,4. Thorpe a défini cette valeur comme étant le passage d'un état contraint à un état moins rigide.

Expérimentalement, lors de moulages, il a été mis en évidence qu'il est recommandé de travailler avec des verres qui ont un nombre moyen de coordination proche ou égal à 2,4 afin d'éliminer le problème de fractures. Cependant, il est parfois nécessaire d'abaisser cette valeur en modifiant légèrement la composition du verre pour travailler avec un verre ayant une rigidité de structure plus faible pour limiter le risque de casse. Ces légères modifications ont permis notamment de résoudre les problèmes de tenue mécanique pour les verres à base de sélénium. Ceci a été le cas pour le verre $As_{40}Se_{60}$ qui se fracturait régulièrement lors de la réalisation de FOMs. En abaissant légèrement le nombre moyen de coordination à 2,38 avec la composition $As_{38}Se_{62}$ cela a permis de résoudre le problème. Cependant, cela reste inefficace pour la mise en forme de verres à partir du système As-S pour la réalisation de microstructures avec un nombre de couronnes élevé.

II.3 Synthèse de fibres de haute qualité optique

II. 3.1 Synthèse des verres de chalcogénures

La méthode la plus couramment utilisée pour synthétiser les verres de chalcogénures est la synthèse par fusion-trempe en ampoule scellée. D'autres techniques de synthèse basées sur la mécanosynthèse ont vu le jour ces dernières années [17]. Cependant cette méthode de synthèse n'est pas adaptée aux verres qui requièrent une qualité optique élevée. En effet, il est souvent rapporté qu'il existe une contamination du verre par les éléments constituant le bol utilisé pour broyer les éléments lors de la mécanosynthèse. De plus, cette technique ne permet pas d'obtenir des matériaux aux propriétés optiques comparables à la méthode en tube scellé [18], c'est pourquoi cette méthode de synthèse a été écartée dans le cadre de ces travaux.

II. 3.1.1 Synthèse classique

La méthode de synthèse en ampoule scellée consiste à faire réagir les éléments entre eux dans une ampoule de silice sous vide dépourvue d'eau et de dioxygène. En effet, ces deux molécules représentent les deux causes majeures d'impuretés pour les verres de chalcogénures en formant des oxydes ou des espèces hydrogénées en réagissant avec le verre à haute température, qui généreront par la suite des bandes d'absorption qui affecteront la transmission du verre. La silice, et plus

particulièrement la poussière de silice qui se dépose sur les parois du tube réactionnel lors de sa préparation est également une cause de diminution des propriétés optiques du verre. Afin d'éviter cela, le tube est au préalable nettoyé à l'acide fluorhydrique (HF) pendant une trentaine de secondes avant d'être soigneusement rincé à l'eau distillée, puis séché sous vide primaire (10^{-2} mbar) à l'aide d'une pompe à vide.

Une fois que le tube de silice est propre et sec, les éléments constituant le verre, préalablement pesés sous atmosphère inerte dans une boite à gants, y sont introduits. Les éléments sont alors placés sous vide dynamique par pompage turbo moléculaire (10^{-5} mbar). Pour cela, le piège à vide est plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide afin de condenser d'éventuelles espèces volatiles telles que les vapeurs d'huile provenant de la pompe ou des vapeurs provenant des éléments (cf. Figure 6)

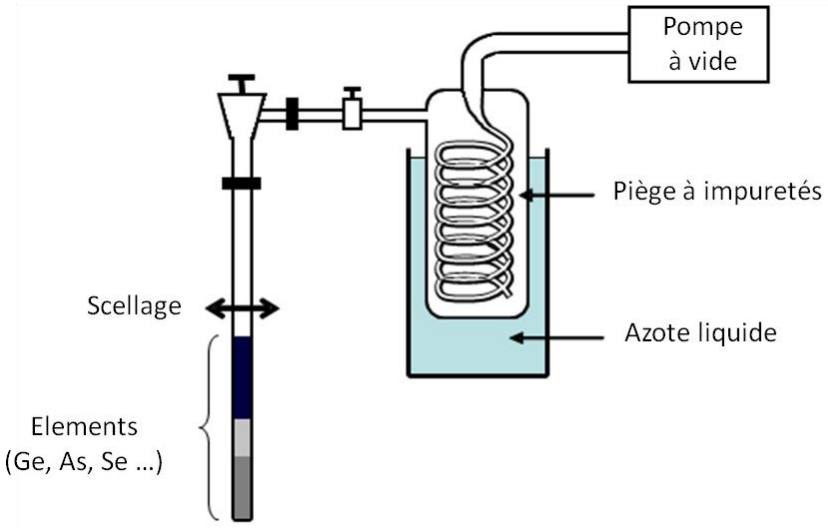


Figure 6 : Montage de synthèse en tube scellé.

Après plusieurs heures de vide secondaire, le tube est scellé et l'ampoule réactionnelle obtenue est placée dans un four tubulaire basculant. L'ampoule est progressivement amenée à haute température (800-900°C) pour permettre la fusion des éléments; associée au basculement du four, cette opération permet une bonne homogénéisation du bain fondu. Ensuite, le verre est obtenu par un refroidissement brutal du bain fondu en plongeant l'ampoule dans de l'eau à température ambiante jusqu'au décollement complet du verre de la paroi du tube de silice. La trempe correspond à un choc thermique reçu par le verre ce qui engendre des contraintes mécaniques au sein de celui-ci. Afin de les éliminer, le verre est recuit à T_g -10°C pendant 30 min, puis il est refroidi lentement jusqu'à température ambiante.

Cette synthèse reste relativement classique pour l'obtention de verres de chalcogénures et celle-ci est suffisante en terme de qualité optique pour la réalisation d'échantillons massifs ou encore d'échantillons peu épais, typiquement de quelques millimètres. Lorsque les verres de chalcogénures sont destinés à l'élaboration de fibres optiques, leurs utilisations requièrent d'eux d'être fortement transparents sur plusieurs mètres. A ce moment là, la synthèse classique connaît ses limites et il est nécessaire de faire appel à d'autres techniques de synthèse plus performantes. Il est alors indispensable de purifier le verre en utilisant diverses techniques de distillation.

II. 3.1.2 Identification des pertes

La qualité du barreau de verre synthétisé peut être caractérisée en étirant une fibre optique à partir de celui-ci. En effectuant une mesure des pertes optiques de cette fibre par la technique du *cut-back*, il est possible d'identifier quelles impuretés sont présentes au sein du verre. La Figure 7 représente un exemple de pertes optiques rencontrées dans l'élaboration d'une fibre de composition $As_{38}Se_{62}$ issue d'un verre qui n'a subi aucune purification.

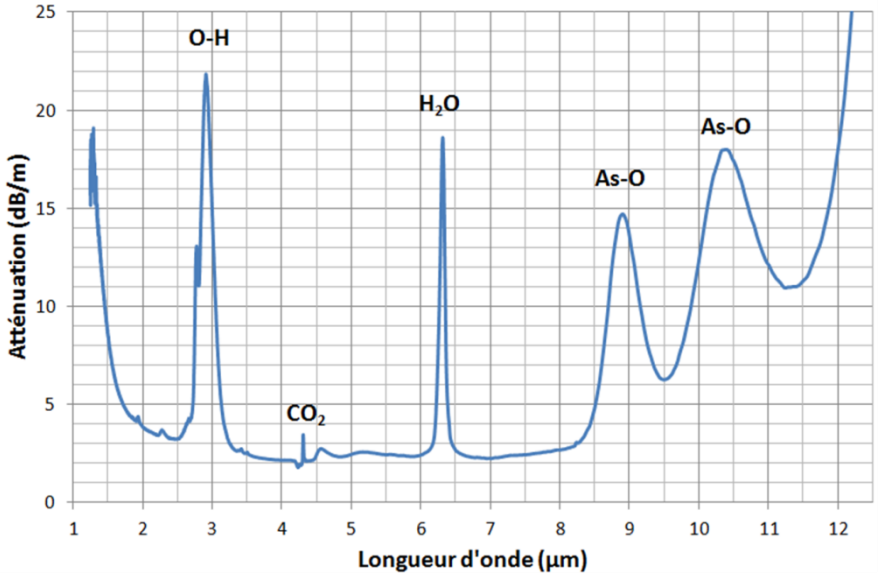


Figure 7 : Pertes optiques d'une fibre monoindice (fil de verre) $As_{38}S_{62}$ issue d'un verre non purifié.

La courbe d'atténuation reportée dans la Figure 7 présente plusieurs bandes d'absorption qui limitent le domaine de transmission de la fibre. L'eau moléculaire et les oxydes de surface présents dans les éléments de départ, apportés volontairement ou non lors de la synthèse, conduisent à la présence d'impuretés hydrogénées et d'oxydes. Les bandes d'absorption que l'on distingue sont le résultat de la vibration de ces différentes liaisons chimiques au sein de la matrice vitreuse. Les principales impuretés du verre sont dues à la présence d'oxygène, d'hydrogène ou de carbone (O-H, S-H, Se-H, H_2O, As-O, Se-O etc.). En vibrant, ces liaisons absorbent les photons d'énergie correspondante et la longueur d'onde qui en découle appartient au domaine de l'infrarouge, c'est pourquoi on observe des bandes parasites. Afin de limiter la contamination des produits de départ par l'atmosphère, ceux-ci sont stockés sous atmosphère inerte et la synthèse est réalisée sous vide secondaire. De plus, pour limiter au mieux la présence d'impuretés les produits de départ utilisés possèdent des taux de pureté allant de 5N à 7N selon les éléments. La dernière source d'impuretés provient quant à elle du creuset utilisé, en l'occurrence la silice. Celle-ci peut contenir des atomes d'hydrogène sous forme de groupements O-H. Afin de pallier à une éventuelle contamination par le creuset de silice tous les montages sont réalisés à partir de silice dite "sans O-H". Ce type de silice est uniquement commercialisé par General Electrics®. Elle est traitée à haute température sous vide et contient au maximum 1 ppm de liaisons O-H contrairement à la silice classique qui peut en contenir jusqu'à 10 ppm. Le Tableau 1 représente une liste non exhaustive des bandes d'absorption rencontrées au cours de cette thèse.

Tableau 1 : Principales bandes d'absorptions parasites rencontrées dans les verres étudiés [19].

Impureté	O-H	Se-H	CO_2	H_2O	As-O	Se-O	Ge-O	Si-O
Position(s) λ (µm)	1,44 1,92 **2,73-2,92**	2,30 3,45 3,55 **4,30-4,90**	4,26	2,29 2,32 2,83 **6,32** 7,50	7,50 **7,90** 8,60-8,90 10,40	10,67 11,06	7,49 7,90-8,10 12,80	9,10-9,60

La position des bandes renseigne sur la nature de la liaison chimique mais son intensité, quant à elle, dépend de la quantité d'impuretés présentes au sein du verre. L'intensité mais également la largeur du pied de la bande d'absorption sont proportionnelles aux taux d'impuretés existant au sein du verre. Dans les fibres optiques, de faibles teneurs en impuretés, quelques ppm, peuvent engendrer d'importantes pertes optiques d'où la nécessité de maitriser la synthèse de matériaux vitreux de très haute pureté.

II. 3.1.3 Mesure des pertes optiques

II. 3.1.3.1 Fibrage

Durant cette thèse, les pertes optiques des verres de haute pureté optique ont pu être mesurées grâce à la réalisation d'une fibre optique à partir du barreau de verre, couramment nommée préforme. La tour de fibrage présente au sein de l'Equipe Verres et Céramiques a été spécialement conçue pour le fibrage des verres à basses T_g, comme les verres de chalcogénures. Contrairement aux tours de fibrage dédiées à la silice, cette tour est adaptée pour des températures de fibrage comprises entre 100 et 600°C, et des tensions entre 10 et 50 g.

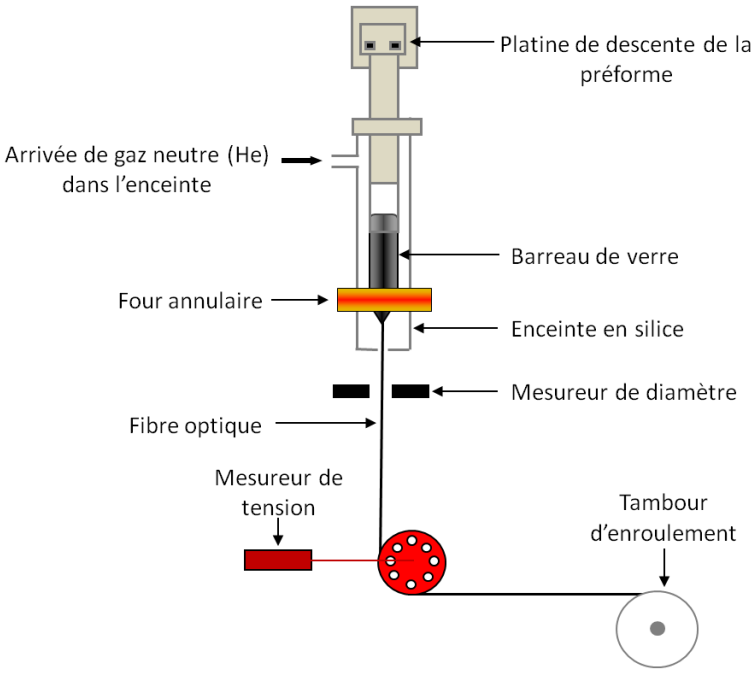


Figure 8 : Schéma de principe d'une tour de fibrage pour les verres de chalcogénures.

Initialement, le barreau de verre est placé verticalement dans une enceinte en silice qui est balayée en permanence par un flux d'hélium, environ 2,5 L.min^{-1}. L'enceinte est purgée durant plusieurs heures avant le début du fibrage, le flux sera maintenu tout au long du processus du fibrage. L'utilisation de ce gaz neutre permet d'éviter toutes traces d'humidité et d'air au sein de l'enceinte, mais également à la surface du verre. En outre, l'hélium possède une conduction thermique élevée, ce qui permet de maintenir une température homogène autour de la préforme lors du chauffage. Après la purge, l'extrémité du barreau est chauffée lentement grâce au four annulaire ce qui permet la formation d'une goutte de verre qui, sous l'action de son poids et de sa viscosité, provoque l'étirage du barreau. Cette goutte entraine dans sa chute un fil de verre qui sera la future fibre optique. La fibre est ensuite fixée à un tambour d'enroulement qui tourne sur lui-même ce qui permet d'enrouler la fibre mais également de tirer sur la préforme. Il est alors important d'amener un apport de matière constant au niveau du four annulaire par une descente contrôlée du barreau au sein du four.

Tout au long du fibrage, un mesureur contrôle le diamètre de la fibre. De plus, la tour de fibrage est équipée d'un mesureur de tension qui détermine la force avec laquelle on tire sur la fibre. Si la tension est trop faible, le verre coule sur lui-même et il n'y a aucun contrôle du diamètre. A l'inverse si la tension est trop élevée, il y a un risque de casse durant le fibrage. Le paramètre qui influe sur la tension est la température. Plus le verre est froid, plus sa viscosité est élevée et plus la tension l'est également. Dans ce cas de figure, il suffit d'augmenter la température du verre à l'aide du four annulaire pour diminuer la viscosité de celui-ci sans toutefois ne pas exagérer pour ne pas perdre le contrôle du diamètre extérieur.

Au cours du fibrage, il se produit une conservation des volumes V par unité de temps, on parle d'homothétie de fibrage. En effet, le volume de préforme consommée pour un temps t est égal au volume de fibre étiré pendant ce même temps. Ceci se traduit simplement par la relation suivante :

$$V = \pi \times {r_p}^2 \times l_p = \pi \times {r_f}^2 \times l_f \qquad (II.5)$$

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

De cette équation $II.5$ en découle une seconde qui relie cette fois-ci la vitesse de la descente de la préforme v_p(0,5 à 2 mm.min^{-1}) et la vitesse d'enroulement du tambour v_f (1 à 20 m.min^{-1}) aux diamètres de la préforme $Ø_p$ et de la fibre $Ø_f$ (80 µm à quelques millimètres) :

$${Ø_p}^2 \times v_p = {Ø_f}^2 \times v_f \qquad (II.6)$$

Le diamètre de la fibre dépend alors de deux paramètres : la vitesse de descente de la préforme et la vitesse d'enroulement du tambour. Plus la vitesse de la descente de la préforme sera élevée, plus il y aura d'apport de matière dans le four, plus le diamètre de la fibre sera important. A l'inverse, plus la vitesse d'enroulement du tambour sera élevée, plus la fibre sera fine.

II. 3.1.3.2 Méthode du cut-back

L'atténuation du signal dans une fibre optique rend compte des pertes intrinsèques du matériau comme les absorptions électroniques et multiphonons, mais également la diffusion Rayleigh. A ces

pertes s'ajoutent celles dues à la présence d'impuretés chimiques présentes au sein du verre comme l'eau ou l'oxygène ou encore à la diffusion de la lumière liée à la présence de cristaux ou d'inclusions. Dans le cas des verres de chalcogénures, les pertes extrinsèques sont prédominantes et la synthèse des barreaux de verre nécessite d'être réalisée avec soin pour limiter au maximum ces impuretés parasites.

L'atténuation des fibres est réalisée selon la méthode dite du "*cut-back*" [20]. Cette méthode s'effectue en deux étapes :

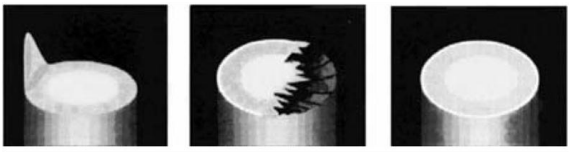
- la fibre est clivée à ses deux extrémités et un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre d'une longueur L_1. Les paramètres d'injection sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale. Un spectre de transmission de la fibre noté spectre $I_1(\lambda)$ est alors enregistré grâce à un détecteur.
- l'extrémité de la fibre correspondant à la sortie du signal lumineux est coupée permettant ainsi la conservation des paramètres d'injection. Un second spectre de transmission est enregistré pour la fibre de longueur L_2, c'est le spectre $I_2(\lambda)$.

C'est à partir de ces différents spectres que l'on en déduit l'atténuation de la fibre α (en dB/m) grâce à l'équation ci dessous :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_1 - L_2} log_{10} \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)} \qquad (II.7)$$

Dans ces travaux, les mesures d'atténuation on été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Tensor 37 Bruker (FTIR), couplé à un détecteur MCT (Hg-Cd-Te) refroidi à l'azote liquide. Les longueurs de fibres utilisées pour ces mesures sont de l'ordre d'une dizaine de mètre.

Le clivage des fibres optiques est une étape importante lors du calcul de l'atténuation d'une fibre optique. En effet, les extrémités des fibres doivent être parfaitement planes et perpendiculaires à l'axe de la fibre si l'on veut obtenir des mesures fiables et reproductibles. Le clivage consiste à couper une fibre grâce à la propagation d'une amorce de rupture réalisée à l'aide d'un outil de coupe, dans notre cas, lame de rasoir ou une lame diamantée. La Figure 9 représente différents cas de figures rencontrés lors du clivage de fibres optiques.



becquet **arrachement** **clive parfaite**

Figure 9 : Exemples de clivage de fibres [21].

Deux techniques de clivage ont été réalisées pour obtenir les différents spectres. L'une d'elles consiste à réaliser une coupure franche de manière à obtenir une cassure lisse et perpendiculaire à l'axe de la fibre à l'aide d'une lame diamantée. Ainsi, pour chaque longueur de fibre considérée, plusieurs mesures sont effectuées et moyennées afin d'être incluses dans le calcul d'atténuation afin de limiter le phénomène de non-reproductibilité dû à un clivage manuel. Une seconde technique consiste à utiliser la cliveuse Vytran LDC-400. Le principe est le même, elle est équipée d'un marteau

diamanté qui réalise une amorce à la surface de la fibre. Au préalable, il faut renseigner la tension que l'on souhaite voir appliquer par le marteau sur la fibre et le diamètre de celle-ci. Cette fois-ci, la qualité de la clive est visualisée à l'aide d'un microscope portatif et un seul spectre est enregistré par longueur.

II. 3.2 Purification des verres choisis pour la réalisation de fibres

II. 3.2.1 Les verres choisis

II. 3.2.1.1 Le verre $As_{38}Se_{62}$

Le verre $As_{40}Se_{60}$ est un matériau très connu dans le domaine des verres de chalcogénures. Cependant nous ne travaillons que très rarement avec cette composition. En effet, elle ne possède pas une bonne tenue mécanique face à la technique du moulage (cf. III. 2.2). Nous avons dû légèrement modifier sa composition pour pouvoir réaliser des préformes microstructurées. En travaillant avec une rigidité de structure moindre, c'est-à-dire en abaissant légèrement son nombre moyen de coordination, en passant de r=2,40 pour $As_{40}Se_{60}$ à 2,38 pour $As_{38}Se_{62}$, les préformes possèdent une meilleure tenue mécanique.

De plus, sous forme de fibre, ce verre est transparent de 1,3 µm à plus de 9,5 µm. Son large domaine de transmission dans l'IR permet d'envisager des applications à la longueur d'onde des télécoms (1,55 µm) mais également dans la fenêtre de transmission atmosphérique 3-5 µm. En outre, le système As-Se est bien connu, que ce soit en terme de purification du verre ou en terme de propriétés optiques. Il possède notamment un fort indice non-linéaire. Ce verre est donc un bon candidat pour réaliser des FOMs et répondre à des besoins dans le domaine de la photonique. Le Tableau 2 rassemble différentes caractéristiques des différents verres que l'on a choisi d'étudier lors de ces travaux de thèse.

Tableau 2 : Caractéristiques principales des verres choisis [22].

Caractéristique	$As_{38}Se_{62}$	$Te_{20}As_{30}Se_{50}$	$Ge_{10}As_{22}Se_{68}$
Fenêtre de transparence (µm)	1 à 10	2 à 10,5	1 à 10
T_g (°C)	165	132	175
T_x (°C)	250	-	473
$\Delta T=T_g-T_x$ (°C)	85	-	298
ρ (g/cm^3)	4,53	4,88	4,45
α_{dil} ($10^{-6}.K^{-1}$)	25,4	23,0	17,3
Kc ($MPa.m^{1/2}$)	0,21	0,14	0,16
r	2,38	2,30	2,42
n (1,55µm)	2,81	2,96 (2 µm)	2,63
n_2 (10^{-18} $m^2.W^{-1}$)	11 à 24	-	11,6*
$n_2/n_{2\ SiO2}$	500 à 1090	-	530*

**valeurs correspondant à la composition $Ge_{11}As_{22}Se_{67}$*

II. 3.2.1.2 Le verre $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$

Le verre $As_{38}Se_{62}$ est le verre qui a été le plus couramment utilisé lors cette thèse, cependant son inconvénient majeur est qu'il cristallise lorsqu'il est chauffé à plusieurs reprises et notamment lors de

la réalisation de fibres effilées (cf. II. 5.2.1). Les verres au sélénium sont des matériaux relativement dispersifs, ils sont néanmoins utilisés pour de nombreuses applications qui nécessitent la réalisation de fibres à petit cœur par effilement ou par fibrage en deux étapes. Ainsi ces fibres permettent l'optimisation du couplage, de gérer la dispersion chromatique ou encore exalter les propriétés non-linéaires. Pour cela il existe deux méthodes, l'effilement ou le fibrage en deux étapes (cf. III. 3.2.1). L'effilement consiste à échauffer et étirer localement une fibre pour pouvoir diminuer le diamètre du cœur sur une longueur définie. Le fibrage en deux étapes consiste à réaliser une baguette microstructurée obtenue par étirage d'une préforme. Ensuite la baguette est insérée dans un tube en verre pour être à nouveau étirée en une FOM. Ces deux techniques, qui seront détaillées dans le Chapitre III, requièrent plusieurs traitements thermiques qui conduisent à la cristallisation du verre $As_{38}Se_{62}$, c'est pourquoi le système Ge-As-Se a été étudié.

En outre ce système possède des compositions qui combinent un fort indice de réfraction non-linéaire avec une transparence étendue dans l'infrarouge [23]. Plus particulièrement, la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ s'est révélée être stable vis-à-vis de la cristallisation tout en gardant des propriétés optiques similaires malgré plusieurs étapes d'échauffements [24]. Cependant elle présente une cinétique d'oxydation rapide [25].

II. 3.2.1.3 Le verre $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS)

Contrairement aux deux compositions précédentes, la transmission des fibres de verre TAS s'étend plus loin dans l'infrarouge, jusqu'à 10,5 µm. Ainsi le verre TAS est transparent dans deux fenêtres atmosphériques 3-5 µm et 8-12 µm. Il est notamment utilisé dans la détection IR du fait de sa large plage de transmission dans ce domaine. Cependant, cette composition ne peut pas être utilisée pour des applications télécoms car elle ne transmet pas à 1,55 µm. La Figure 10 rassemble les atténuations des différentes compositions de verre sélectionnées pour réaliser des FOMs.

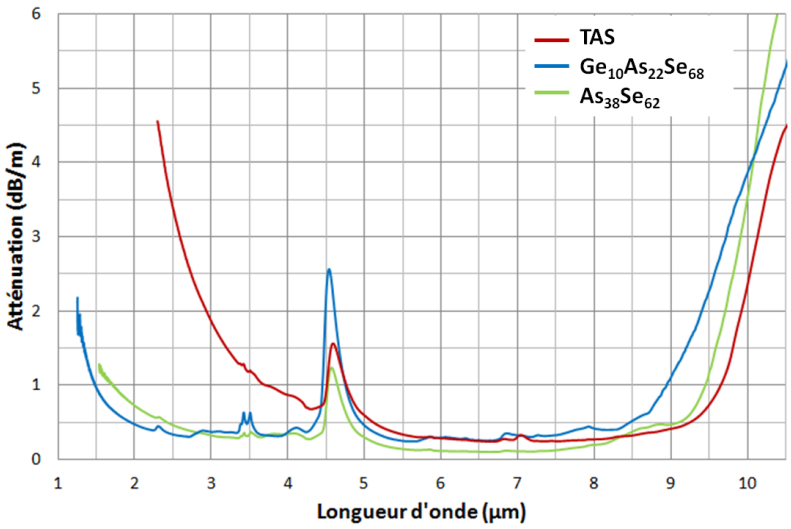


Figure 10 : Atténuations des différents verres choisis pour réaliser des FOMs.

II. 3.2.2 Emploi d'espèces réactives

Afin d'éliminer les impuretés chimiques telles que les oxydes, les impuretés hydrogénées, les traces de carbone et la silice, il existe plusieurs méthodes de purification. En général, elles combinent l'utilisation d'espèces réactives qui réagissent avec les impuretés lors d'une série de distillations qui permettent ensuite de les retirer de la matrice vitreuse par traitements thermiques [26-31] .

La principale source d'impuretés pour un verre de chalcogénures est l'eau car elle apporte à la fois des atomes d'hydrogène et d'oxygène au système. En réagissant avec le verre, l'eau va former des impuretés hydrogénées et des oxydes qui peuvent être ensuite éliminés grâce à l'utilisation d'espèces réactives. Pour éliminer les atomes d'hydrogène présents au sein de la matrice vitreuse, on peut utiliser des ions chlorures. En effet, les ions Cl^- vont pouvoir former avec les ions H^+ du chlorure d'hydrogène (HCl). Ces ions Cl^- peuvent être ajoutés au verre sous forme de tétrachlorure de tellure ($TeCl_4$), de trichlorure de gallium ($GaCl_3$) ou de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) [27-30]. Il est important de noter que cette réaction n'est possible qu'à haute température [27] car la réaction est réversible. Au cours de cette thèse, nous privilégierons l'utilisation de $TeCl_4$ étant donné que c'est un réactif avec lequel nous avons l'habitude de travailler au laboratoire. De plus, le $TeCl_4$ peut également réagir avec des traces de carbone en formant du tétrachlorure de carbone (CCl_4). Le HCl et le CCl_4 possèdent respectivement des températures d'ébullition de -85°C et 77°C. Ils se retrouvent donc sous forme de gaz lors de la première étape de distillation et peuvent donc être éliminés aisément.

L'aluminium, le magnésium et le zirconium ont quant à eux une forte affinité pour l'oxygène [30, 31]. Lorsqu'ils réagissent avec cet élément ils forment de l'alumine (Al_2O_3), de l'oxyde de magnésium (MgO) ou de la zircone (ZrO_2) respectivement. Ils présentent des points de fusion et d'ébullition supérieurs à 2000°C et restent donc à l'état solide durant tout le processus de distillation. Ils feront partie des éléments réfractaires qui n'arriveront pas à être distillés.

II. 3.2.3 Distillation dynamique

Les espèces réactives utilisées sont ajoutées aux éléments constituant le verre lors de la synthèse. Cela leur permet d'être en contact avec les impuretés et de réagir avec elles lors de montée en température du bain fondu. Les produits de ces réactions doivent être ensuite éliminés du verre, c'est pourquoi plusieurs étapes de distillations sont opérées.

La première étape consiste en une distillation du verre sous un vide dynamique entretenu par une pompe turbo moléculaire de 10^{-5} mbar comme présentée en Figure 11. Le montage en silice qui est utilisé se compose de deux réservoirs pour finir par un long tube de silice. Dans un premier temps, le verre est placé dans le premier réservoir qui est chauffé à une température T1. Cette température T1 est déterminée en fonction de la composition du verre et elle est typiquement augmentée de 20 °C toutes les heures tout au long de la distillation. Cette montée en température permet aux vapeurs formées dans le premier réservoir de se condenser dans le second. Ce dernier est maintenu à une température avoisinant les 150°C pour que les impuretés volatiles telles que le HCl ou le CCl_4 ne se condensent pas dans le second réservoir qui est destiné à réceptionner le distillat mais que celles-ci se trouvent capturées par le piège. Les produits de réaction formés en cas d'ajout d'aluminium ou de magnésium restent, quant à eux, dans le premier réservoir, ce sont des impuretés réfractaires. A la

fin de cette première étape de distillation, le montage de silice est scellé au niveau des deux flèches pour subir ensuite une deuxième étape de distillation (cf. Figure 11).

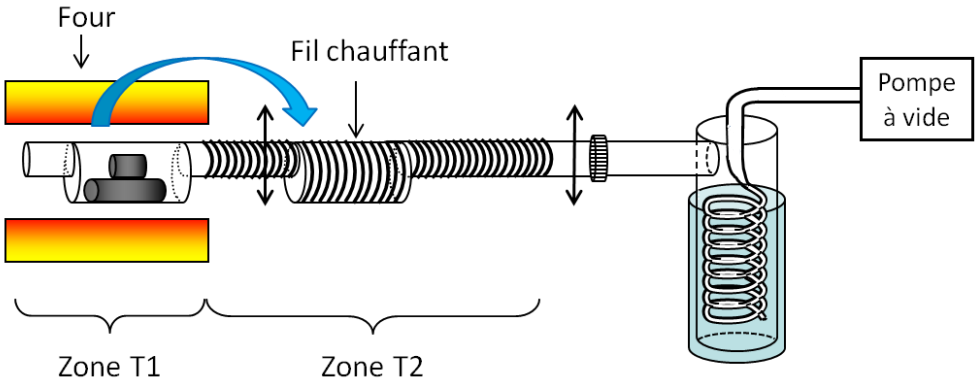


Figure 11 : Schéma d'un montage en silice utilisé lors d'une distillation dynamique sous vide.

II. 3.2.4 Distillation statique

Une second étape de distillation est réalisée afin d'affiner la purification du verre mais elle n'est efficace que sur les résidus réfractaires qui peuvent être encore présents au sein du verre. Cette fois-ci, le montage n'est plus connecté à une pompe à vide donc la distillation est effectuée sous vide statique. Néanmoins, le principe reste sensiblement le même. Le verre qui se trouve à présent dans le second réservoir est monté en température à l'aide d'un four tubulaire alors que le reste du montage, qui se compose d'un simple tube droit, se trouve à l'extérieur du four pour créer une zone froide. La température du réservoir est augmentée de manière continue par paliers de 20 à 50°C. A la fin de la distillation, quand tout le verre s'est distillé dans le tube, le montage est scellé au niveau de la double flèche pour obtenir une ampoule (cf. Figure 12). Le verre est ensuite réhomogénéisé avant d'être trempé puis recuit.

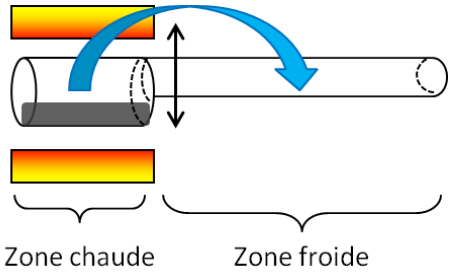


Figure 12 : Schéma d'un montage en silice utilisé pour une distillation statique.

La réalisation d'une distillation dynamique suivie d'une distillation statique est communément appelée une "double-distillation".

II. 3.2.5 Résultats obtenus avec la composition $As_{38}Se_{62}$

Deux synthèses de verres purifiés ont été utilisées au cours de cette thèse, en fonction des applications visées. La première consiste à n'utiliser que le $TeCl_4$ comme espèce réactive. Dans ce cas, le but recherché est d'éliminer les impuretés hydrogénées tout en conservant les oxydes présents dans le verre. Le domaine de transmission de ces fibres s'étend de 1,2 µm à 8,5 µm avec un fond

continu aux alentours de 0,2 dB/m (cf. Figure 13). Ces fibres présentent une bande d'absorption liée à la liaison O-H à 2,9 µm et celle-ci peut s'élever entre 2 et 5 dB/m selon les synthèses. Une seconde bande d'absorption à 6,3 µm liée à la présence d'eau moléculaire est également visible mais ne possède une intensité que de quelques dixièmes de dB/m à 1 dB/m.

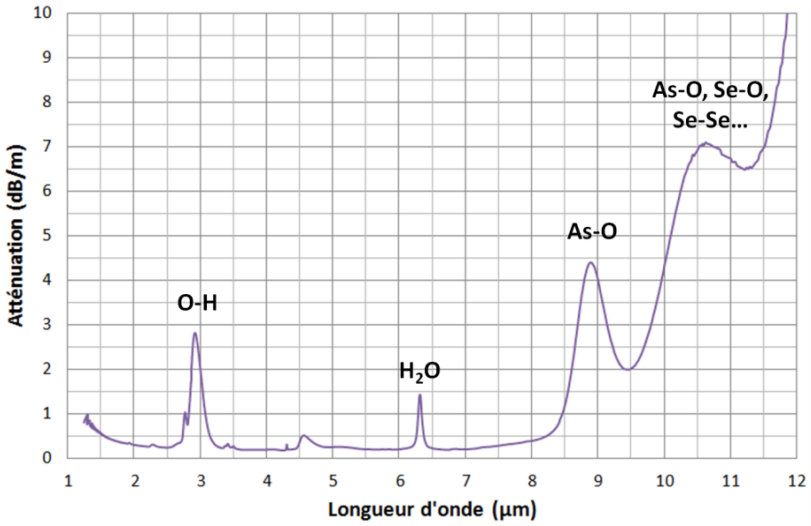


Figure 13 : Pertes optiques d'une fibre monoindice $As_{38}Se_{62}$ issue d'un verre purifié avec uniquement du $TeCl_4$.

La seconde méthode emploie l'utilisation simultanée de $TeCl_4$ et d'aluminium, et permet d'éliminer à la fois les impuretés hydrogénées et les oxydes. Grâce à la Figure 14, on constate qu'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 multiphonon n'apparait qu'à partir de 10 µm contre 8,5 µm habituellement lorsque les oxydes sont présents du fait de la présence de la bande As-O à 8,9 µm. En revanche, malgré l'emploi de $TeCl_4$ plusieurs bandes d'absorption liées aux liaisons Se-H traduisent la présence d'impuretés hydrogénées. Cette absorption est représentée majoritairement par la bande à 4,6 µm. Ces impuretés proviennent essentiellement de traces d'eau moléculaire. En effet, lorsque l'aluminium réagit avec une molécule d'eau, il réagit en réalité avec un atome d'oxygène. Par conséquent, lorsqu'un atome d'oxygène participe à la formation d'alumine, deux atomes d'hydrogènes sont libérés. Ainsi, le surplus d'impuretés hydrogénées induit par cette réaction n'est pas complètement éliminé par le $TeCl_4$. Pour finir, d'éventuels pics peuvent apparaître à 4,3 µm, ceux-ci sont dus à la variation de CO_2 dans l'atmosphère au moment de la mesure avec le spectromètre.

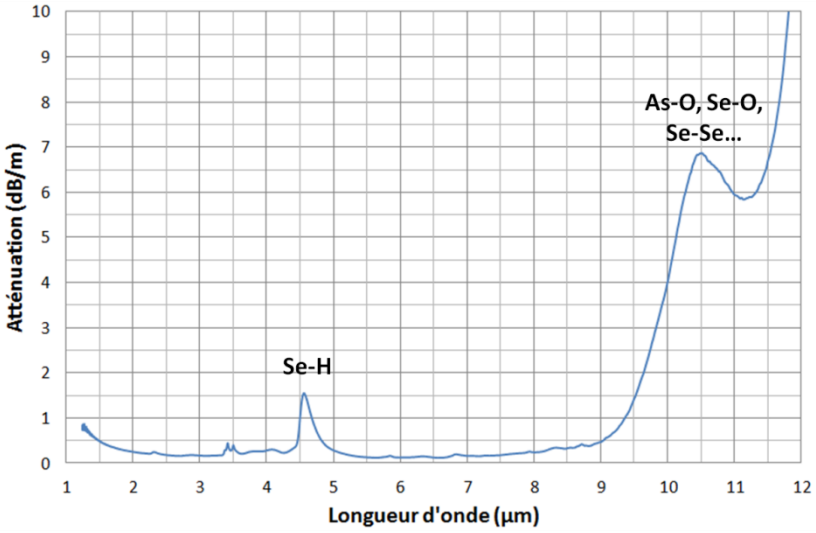


Figure 14 : Pertes optiques d'une fibre monoindice $As_{38}Se_{62}$ issue d'un verre $As_{38}Se_{62}$ purifié à l'aide de $TeCl_4$ et d'aluminium utilisé simultanément.

En résumé, l'emploi de $TeCl_4$ uniquement permet d'ouvrir totalement la fenêtre de transmission atmosphérique 3-5 µm. Néanmoins, la fibre ne transmet que jusqu'à 8,5 µm. L'emploi combiné de $TeCl_4$ et d'aluminium ne permet plus d'applications dans la première fenêtre atmosphérique à cause de la présence de la bande Se-H à 4,6 µm mais offre plus de possibilité dans la seconde, en repoussant la coupure multiphonon à 10 µm. En fonction des applications souhaitées et des domaines de transmission voulues, différents méthodes de synthèse sont alors à notre disposition.

II. 3.2.6 Purification du $TeCl_4$

La présence d'eau au sein d'un verre peut avoir plusieurs origines dont la qualité des éléments qui constituent le verre. De plus, bien que les espèces réactives qui consistent à débarrasser le verre de ses impuretés ne rentrent pas dans la composition, celles-ci sont également considérées comme une source potentielle de pollution du verre. Le $TeCl_4$ réagit avec les impuretés hydrogénées mais peut également en apporter au système. Il agit comme un absorbeur d'humidité et réagit très fortement avec l'eau qui l'entoure. Ainsi, lors de sa conservation dans la boite à gants, il a tendance au fil du temps à se gorger d'eau et donc à perdre de son efficacité et à apporter des traces d'eau au système vitreux. Afin d'augmenter son efficacité et pour limiter au maximum l'apport d'eau lors de la synthèse, la purification du $TeCl_4$ a été entreprise en se basant sur la déshydratation de celui-ci.

Pour cela, la pesée du $TeCl_4$, et son introduction dans le tube de silice réactionnel sont effectuées sous atmosphère contrôlée à l'aide d'une boite à gants pour éviter tout contact avec l'air ambiant. Le tube est alors connecté à une pompe à vide et maintenu sous vide secondaire pendant plusieurs heures. Ensuite, la partie contenant le $TeCl_4$ est progressivement montée en température jusqu'à 200°C. À cette température, le $TeCl_4$ se sublime et se dépose plus loin dans le tube de silice dans une zone plus froide. Ce principe est similaire à celui utilisé lors de la distillation dynamique d'un verre (cf. I. 3.2.2). Pour finir, la partie qui contient le $TeCl_4$ qui s'est distillé est scellée et l'on obtient une ampoule sous vide. Ainsi il peut être conservé en toute sécurité pendant plusieurs mois et les ampoules peuvent être ouvertes au fur et à mesure des expérimentations à l'intérieur de la boite à gants. Cette purification a été réalisée avec du $TeCl_4$ 2N fourni par Sigma-Aldrich. Initialement le

produit était une poudre blanche. Une fois distillé, celui-ci a changé de couleur et est devenu jaune, preuve qu'une réaction chimique s'est produite lors du processus de purification.

Des analyses de RMN du proton ont donc été réalisées afin de confirmer la déshydratation du produit. Pour cela deux rotors ont été remplis avec la même quantité de$TeCl_4$, l'un étant purifié mais l'autre non. Les spectres RMN du ^1H ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker 300 Mhz.

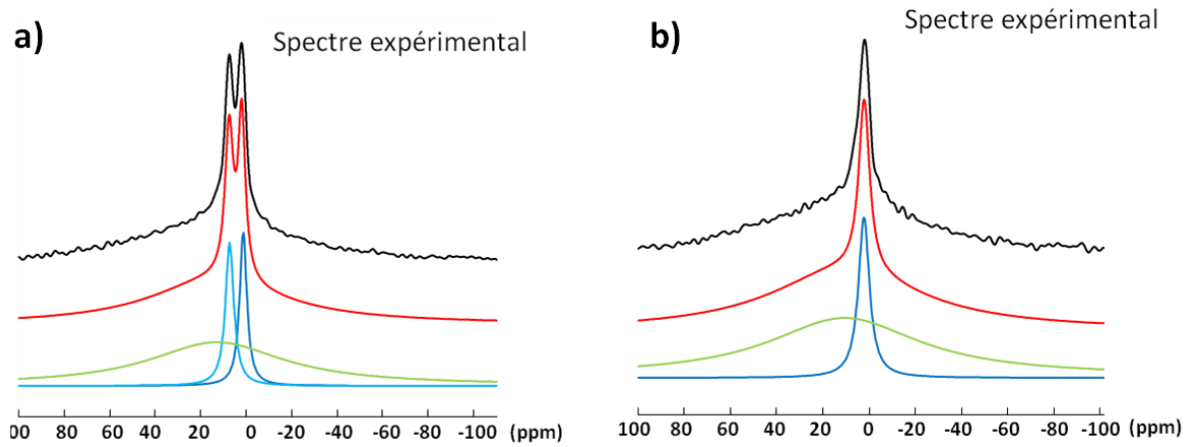


Figure 15 : Spectres RMN ^1H du composé $TeCl_4$ a) sans purification et b) purifié.

Le spectre RMN ^1H du $TeCl_4$ non purifié présente une contribution de trois composantes alors que celui purifié n'en comporte que deux. On constate la disparation du pic à 7 ppm correspondant au déplacement chimique de l'eau moléculaire, la déshydratation du produit a donc été efficace. Cependant, le halo et le pic à 2 ppm sont présents sur chacun des deux spectres. L'hypothèse avancée est que ces deux contributions correspondraient à des impuretés carbonées de type C-H. De plus, le $TeCl_4$ purifié a été utilisé lors de la synthèse d'un verre $As_{38}Se_{62}$, cependant aucune diminution des bandes d'absorption liées à l'eau n'a été constatée.

II.4 Traçabilité et qualification des produits

II. 4.1 Pureté des produits de départ

Suite à la constatation d'une forte variation de la qualité optique de nos fibres au fil des années et à une cristallisation non contrôlée du cœur de nos fibres microstructurées qui est apparue au cours de ces travaux, nous nous sommes penchés sur la qualité des produits de départ que nous utilisons. Les éléments chalcogènes que nous utilisons ont une pureté comprise entre 5N et 7N. Le Tableau 3 rassemble les principaux éléments utilisés pour la synthèse de verres de chalcogénures avec leur provenance, leur qualité et leur prix au kg. Le Tableau 4 quant à lui répertorie les différentes impuretés (en ppm) présentes dans les produits de départ. La dénomination 5N est donnée par rapport aux métaux et non aux éléments H et O.

Tableau 3 : Provenance et pureté des éléments utilisés durant ces travaux.

Eléments	Fournisseur	Pureté	Prix au kg
Soufre	STREM CHEMICAL	99,999 % (5N)	300 €
Sélénium	JGI	99,999 % (5N)	495 €
Tellure	JGI	99,999 % (5N)	475 €
Arsenic	JGI	99,999 % (5N)	1 450 €
		99,9999% (6N)	2 300 €
		99,99999% (7N)	2 550 €
Germanium	UMICORE	99,99999 % (7N)	1 680 €

Tableau 4 : Exemple de quantité d'impuretés en ppm présentes dans les produits de départ.

Produits de départs / Impuretés (ppm)	As	Se	Te
H	-	-	-
B	-	-	< 0,2
O	-	-	-
Na	0,3	2,6	< 0,2
Mg	0,2	-	< 0,1
Al	-	-	0,2
Si	0,7	< 1	< 1
S	0,05	< 1	< 1
Ca	0,03	1	0,2
Cr	0,06	< 0,1	< 0,1
Mn	0,01	-	-
Fe	0 ,3	0,2	0,1
Ni	0,05	< 0,1	< 0,1
Cu	0,01	0,7	< 0,1
Zn	0,03	< 0,2	-
As	-	< 1	< 1
Se	-	-	2,1
Ag	-	0,3	< 0,05
Cd	-	< 0,2	< 0,2
Sb	-	-	< 0,1
Te	-	< 1	-
Pb	0,01	< 0,2	< 0,2
Bi	-	< 0,2	< 0,2

En 2010, une fibre microstructurée présentant des pertes inférieures à 50 dB/km dans la région 3-5 µm a été réalisée au sein du laboratoire [32]. Ce résultat rivalise avec les pertes les plus faibles rapportées dans la littérature [33, 34]. Cependant, depuis cette date, aucune fibre n'a atteint de

telles pertes. Il a été constaté une augmentation des pertes optiques des fibres monoindices durant ces dernières années comme en témoigne la Figure 16. Cette figure représente l'atténuation d'un verre $Te_{20}As_{30}Se_{50}$, aussi appelé TAS. On peut y voir l'évolution des pertes en fonction de l'année à laquelle il a été synthétisé. Le même lot de tellure a été utilisé pour réaliser toutes ces synthèses.

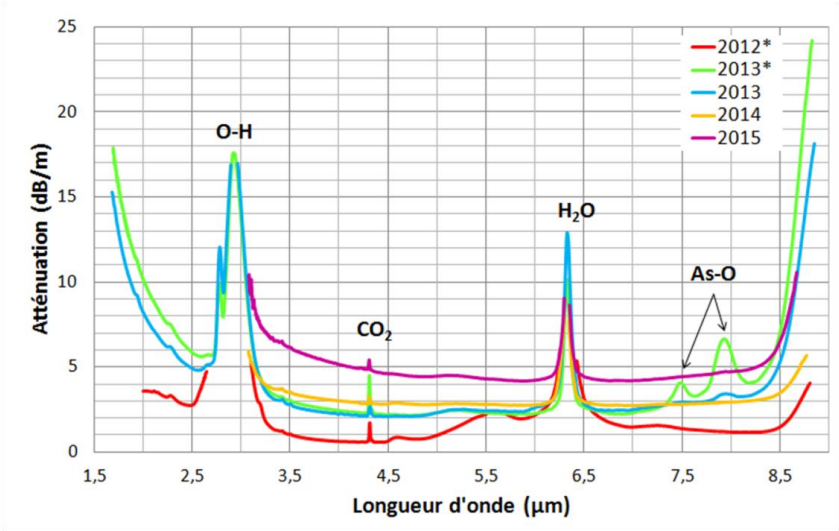


Figure 16 : Atténuations d'un verre TAS synthétisé sans distillations. (*à partir de Te distillé).

Les courbes portant un astérisque signifient que ce même tellure a été au préalable purifié. Les maxima des bandes d'absorption n'ont pas toujours pu être déterminés lors des mesures des pertes. Cependant la largeur du pied de la bande est également représentative du taux d'impuretés présentes dans le verre. Ainsi la concentration d'impuretés hydrogénées reste sensiblement la même. La différence la plus manifeste concerne le fond continu. Au cours de ces 3 dernières années, il n'a cessé d'augmenter pour atteindre en 2015 environ 4 dB/m à 4,0 µm. L'augmentation est également significative concernant les courtes longueurs d'onde. Ceci traduit une augmentation des pertes par diffusion. Des analyses par DSC, DRX (*Diffractométrie de Rayons X*), et EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) ont été menées pour déterminer la nature des impuretés, cependant ces analyses n'ont rien révélé.

II. 4.2 Mise en place d'un protocole expérimental

Une variation de la qualité des produits de départ utilisés lors de ces travaux est indéniable. Les analyses fournies par les fournisseurs (cf. Tableau 4) ne mettent pas en évidence de différence notable entre les différents lots d'éléments. Il a donc fallu au cours de cette thèse établir une méthode de qualification des produits de départ. Cette variation de qualité est visible sur les courbes d'atténuation des fibres. Ces variations de qualité ont engendré des conséquences sur le procédé de moulage. En effet, suivant la qualité des produits de départ des cristallisations incontrôlées du cœur des fibres microstructurées se sont produites. Pour palier à ce problème de cristallisation, deux approches ont été menées en parallèle : l'évolution du procédé de moulage et une étude plus approfondie des éléments de départ. L'objectif final est de combiner les résultats de ces deux approches pour réaliser à nouveau des fibres microstructurées avec une transmission comparable à celle du barreau père.

Pour comprendre la démarche de qualité qui a été mise en place, il est nécessaire de détailler brièvement la réalisation d'une fibre microstructurée. Ceci fera l'objet d'une description plus détaillée dans le Chapitre III (cf. III. 2.2.2). Un même barreau de verre, appelé barreau père, est divisé en deux parties. L'une est fibrée directement en une fibre monoindice et l'autre est utilisée pour être moulée afin de réaliser une préforme microstructurée qui sera ensuite fibrée. Ainsi cela permet de déterminer l'influence et les pertes optiques engendrées par le moulage. De manière générale, les pertes optiques sont identiques entre la fibre monoindice et la fibre microstructurée issues du même barreau père [22].

Dans notre cas, les fibres monoindices issues des barreaux pères présentent des pertes optiques correctes (≈ 0,5 dB/m à 1,55 µm) et attendues pour le niveau de purification qu'ils ont subi. Les fibres microstructurées peuvent présenter quand à elles, des pertes optiques supérieures à 20 dB/m à 1,55 µm suivant les lots des produits de départ. Il y a donc une dégradation du verre au moment du moulage. A la suite de ce constat, un protocole expérimental a été mis en place pour avoir des pertes optiques équivalentes entre une fibre monoindice et une fibre microstructurée. La géométrie choisie est une microstructure à trois couronnes de trous. La composition du verre qui a été retenue pour mener cette étude est $As_{38}Se_{62}$. Ce verre ne présente que deux éléments et donc diminue le nombre d'éléments à étudier. Pour la même raison, seul le $TeCl_4$ sera employé lors des distillations. De plus, ce verre est l'un de ceux que l'on maitrise le mieux et sur lequel nous avons le plus de recul à l'heure actuelle. Rapidement un lien a été établi entre ces nouveaux problèmes de cristallisation et l'arrivée d'un nouveau lot d'arsenic, avec des fiches d'analyses pourtant comparables, c'est pourquoi il a fait l'objet d'une étude plus approfondie. Les deux lots d'arsenic de pureté 5N alors présents au laboratoire sont nommés As 5N Mai 2013 (ancien lot) et As 5N Nov 2014 (nouveau lot). Par la suite, une étude comparable a été entreprise afin de purifier l'autre élément composant le système, le sélénium.

II. 4.3 Etude des différents lots d'arsenic

Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés sur le nouveau lot d'arsenic As 5N Nov 2014 afin de le purifier. Dans un premier temps, il a été chauffé à 300°C toute une nuit sous vide secondaire en vue d'éliminer ses oxydes de surface, il est noté : As 5N Nov 2014 chauffé. Dans un second temps, il a été distillé sous vide en utilisant le même principe que la distillation dynamique (cf. I. 3.1.4.2). La distillation se déroule en deux étapes, tout d'abord l'arsenic est chauffé à 300°C une nuit, comme le lot précédent puis il subit un second traitement thermique. La seconde étape consiste à chauffer le premier réservoir, dans lequel il se trouve, à 470°C pendant plusieurs heures et le second est maintenu à 70°C. L'arsenic ne possède pas de température de fusion à pression atmosphérique. Lors de la distillation il est donc sublimé et il se dépose en couches concentriques sur les parois du deuxième réservoir, ce lot est noté : As 5N Nov 2014 distillé. Un troisième lot d'arsenic a été étudié, il possède quant à lui une pureté de 7N et s'intitule As 7N. La Figure 17 présente les courbes d'atténuation de trois verres $As_{38}Se_{62}$ synthétisés sans purification du verre, avec les différents lots d'arsenic brut, c'est-à-dire qu'ils n'ont subi aucun traitement thermique. Le même lot de sélénium a été utilisé lors de ces synthèses.

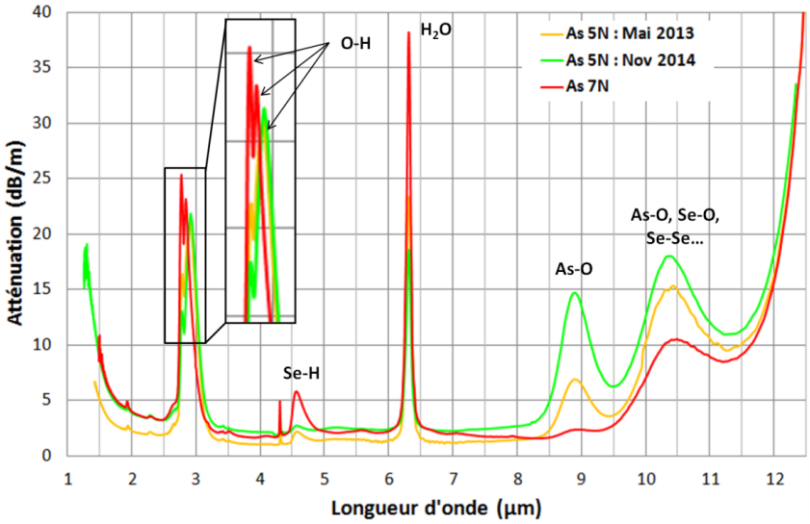


Figure 17 : Atténuation de verres $As_{38}Se_{62}$ non purifiés synthétisés avec différents lots d'arsenic brut.

Les lots de Mai 2013 (courbe orange) et Nov 2014 (courbe verte) possèdent la même pureté, 5N. Cependant ces deux lots ne présentent pas les mêmes courbes d'atténuation. Cette comparaison montre que la fibre qui utilise l'As Nov 2014 possède un fond continu de 2 dB/m au lieu de 1 dB/m pour l'As Mai 2013. L'évolution majeure se situe au niveau des oxydes. Les bandes liées à la présence de liaison As-O à 8,9 µm et 10,4 µm s'élèvent respectivement à 15 et 18 dB/m. Il est également intéressant de comparer la qualité de deux produits qui n'ont pas la même pureté par exemple, la courbe verte (5N) et la courbe rouge (7N). Le fond continu de la fibre qui utilise l'As 7N est sensiblement identique à celui de la fibre qui utilise l'As 5N Nov 2014. La différence est notable au niveau des oxydes. En effet, l'As 7N ne possède qu'une très faible de bande d'oxyde As-O à 8,9 µm mais une bande beaucoup plus importante à 10,5 µm. Cette dernière est la combinaison de plusieurs contributions, la liaison Se-Se qui provient de la vibration du réseau mais également de diverses bandes d'oxydes As-O et Se-O. A ce stade il est difficile de les différences les unes des autres car elles s'entremêlent et appartiennent à la plage 10,4 à 10,7 µm. La faible bande As-O à 8,9 µm est corroborée par la présence à 4,6 µm de la bande Se-H. En effet, l'hydrogène a une affinité plus importante avec l'oxygène présent dans le réseau que le sélénium. Il préférera donc se lier aux atomes d'oxygène s'il y en a. Si cela n'est pas le cas il formera alors une liaison Se-H. Il est également intéressant de noter que, bien que l'As 7N soit peu oxydé, il possède en revanche, beaucoup d'eau moléculaire. Les trois courbes présentent différents pics liés à la bande O-H entre 2,7 et 3 µm. Trois pics sont bien distincts à 2,77 µm, 2,84 µm et 2,9 µm. Les pics à 2,77 µm et à 2,84 µm évoluent de la même manière que celui à 6,3 µm qui correspond à l'eau moléculaire. Ils sont tous les deux présents sur chaque courbe d'atténuation. Les bandes O-H à 2,77 µm et à 2,84 µm sont alors à relier à la présence de l'eau moléculaire au sein de la matrice vitreuse [35]. En ce qui concernant la bande O-H restante à 2,9 µm, elle n'est présente que lorsque le verre possède des bandes d'oxydes (cf. Figure 17 et Figure 18). Ainsi la bande d'absorption O-H à 2,9 µm est à relier à la présence de liaisons O-H due certainement à une liaison As-O-H ou Se-O-H au sein de la matrice vitreuse. On notera que les bandes à 2,84 µm et 2,9 µm ne sont jamais présentes en même temps.

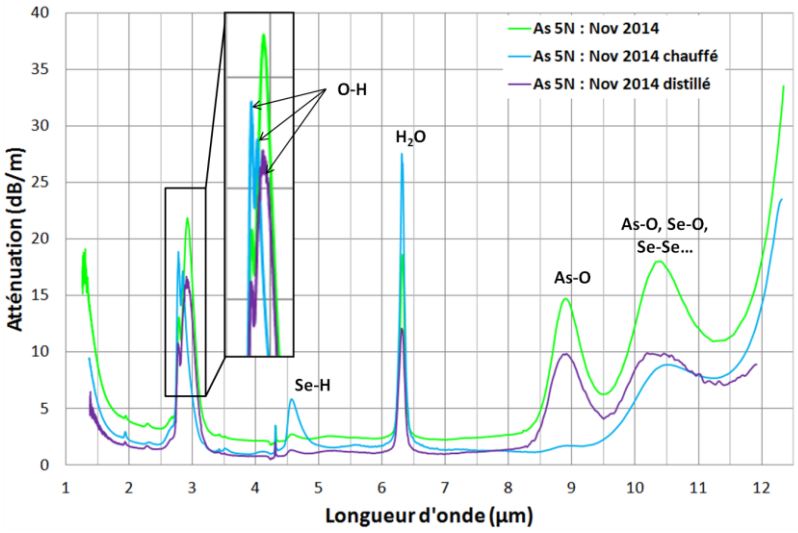


Figure 18 : Atténuation de verres $As_{38}Se_{62}$ synthétisés par la méthode classique avec différents lots d'arsenic Nov 2014 ayant subi différents traitements thermiques.

La Figure 18 rassemble les différentes atténuations des fibres réalisées à partir de l'As 5N Nov 2014 qui a subi ou non un traitement thermique. La courbe de référence est alors celle qui a été réalisée à partir de l'arsenic qui n'a subi aucune purification, c'est-à-dire la courbe verte. L'As chauffé et distillé présentent un fond continu relativement identique et surtout inférieur à l'As 5N Nov 2014. Cependant, ils se différencient au niveau des oxydes et de la présence d'eau. L'As 5N Nov 2014 chauffé ne possède pas d'oxydes mais une bande Se-H à 4,6 µm et un fort pic à 6,3 µm correspondant à l'eau moléculaire. L'As 5N Nov 2014 distillé, quant à lui, contient des oxydes (bandes à 8,9 µm et 10,4 µm) mais moins que l'As 5N Nov 2014. Il s'avère donc que la technique qui consiste à chauffer l'arsenic pendant une nuit à 300°C pour enlever les oxydes de surface est plus efficace que la distillation complète de l'arsenic. Cependant la technique de distillation intègre en début de processus le chauffage de l'arsenic. L'As 5N Nov 2014 distillé devrait donc être au minimum de même qualité que celui simplement chauffé pendant une nuit. L'excès d'oxydes présent au sein de l'As 5N Nov 2014 distillé provient probablement de sa forme. Etant donné qu'il se sublime, il ne forme pas un bloc solide comme c'est le cas pour la distillation du sélénium ou de tellure mais il se dépose en couches poreuses le long des parois de son contenant. Sa surface réactive est alors considérable comparée à l'As 5N Nov 2014 chauffé, qui se présente sous forme de grenailles, auquel une fine couche d'oxydes de surface a été supprimée. Malgré sa conservation sous atmosphère contrôlée, l'As 5N Nov 2014 distillé s'oxyde très rapidement. Par conséquent, les effets bénéfiques de la distillation sur la diminution des oxydes n'est pas visible car sa forme favorise une oxydation très rapide.

Pour résumer, l'arsenic brut, ou commercial, qui contient le moins d'impuretés (oxydes) est l'As 7N. Concernant les lots qui ont été traités thermiquement, c'est l'As 5N Nov 2014 chauffé qui est le moins oxydé. Maintenant il reste à savoir lequel des deux contient le moins d'impuretés en tout genre (Fe, Ni, Si, Na… cf. Tableau 4) et si il est préférable de purifier par nous-mêmes nos produits de départ ou de se procurer un arsenic d'une qualité supérieure. Tout en gardant à l'esprit que tout cela a un coût financier (le prix de l'arsenic 5N est de 1 450€/kg et celui du 7N est de 2 550€/kg). La

maitrise des coûts financiers est un aspect à ne pas négliger lors de ces travaux étant donné le transfert technologique qui s'est opéré pendant cette période.

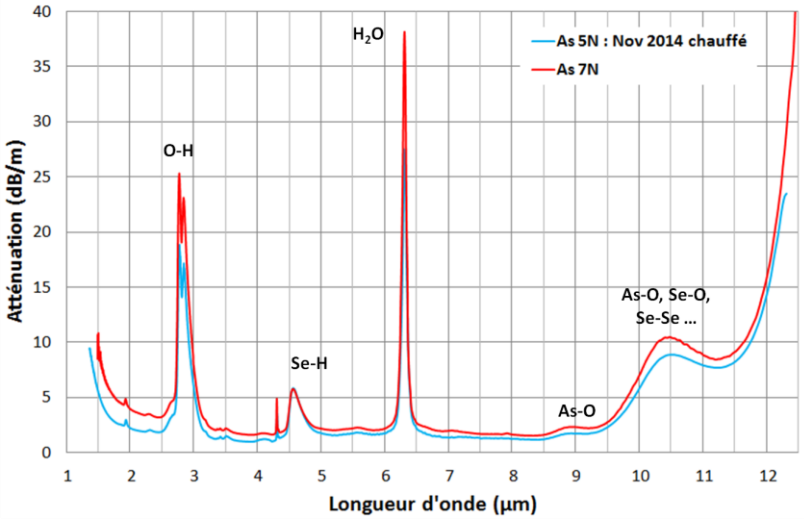


Figure 19 : Comparaison entre les pertes de fibres monoindices $As_{38}Se_{62}$ réalisées à partir d'As 7N et d'As 5N Nov 2014 chauffé.

La Figure 19 représente les courbes d'atténuation du lot d'As 7N et celui d'As 5N Nov 2014 chauffé. Ce sont les deux lots d'arsenic les plus purs, l'un est commercial et l'autre a été purifié par nos soins. Les deux fibres préparées présentent une faible quantité de liaisons As-O (bande à 8,9 µm) mais contiennent alors une bande Se-H à 4,6 µm. Ils présentent également un taux relativement élevé d'eau moléculaire à 6,3 µm comparé à tous les autres lots d'arsenic qui ont pu être étudiés. Ces deux lots sont relativement semblables bien qu'ils se différencient légèrement l'un de l'autre aux courtes longueurs d'onde. Il existe une différence de 1 dB/m entre les deux pour des longueurs d'onde inférieures à 2,5 µm, l'As 5N Nov 2014 chauffé étant le meilleur des deux. De plus, il contient moins d'eau moléculaire que son homologue d'une pureté de 7N, ainsi que des bandes O-H moins intenses. Par conséquent, le traitement thermique imposé à l'As 5N Nov 2014 est efficace et permet même de concurrencer, voire de dépasser l'As 7N commercial en terme de quantité d'oxydes.

II. 4.4 Réalisation d'une fibre microstructurée avec 3 couronnes de trous

II. 4.4.1 Evaluation des pertes optiques du barreau père

Après avoir réalisé une étude poussée sur un des produits de départ, l'arsenic, des fibres microstructurées comprenant 3 couronnes de trous ont été réalisées en utilisant différents lots d'As 5N Nov 2014 (brut, chauffé, distillé). Cette fois-ci, le verre $As_{38}Se_{62}$ a cependant subi une double distillation avec l'ajout d'une seule espèce réactive, le $TeCl_4$. Trois fibres ont alors été réalisées, elles ont toutes en commun le $TeCl_4$ 2N employé pour la synthèse mais également le sélénium 5N.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'impact de la double-distillation sur ces trois verres. Pour cela, deux séries d'atténuations vont être présentées dans la Figure 20. La série A a été réalisée sans purification. Elle reprend les courbes présentées dans la Figure 17 et la Figure 18, soient les courbes rouge, bleue et violette. La série B représente quant à elle les verres qui ont été purifiés,

c'est-à-dire distillés dynamiquement et statiquement, avec l'emploi d'une seule espèce réactive, le $TeCl_4$.

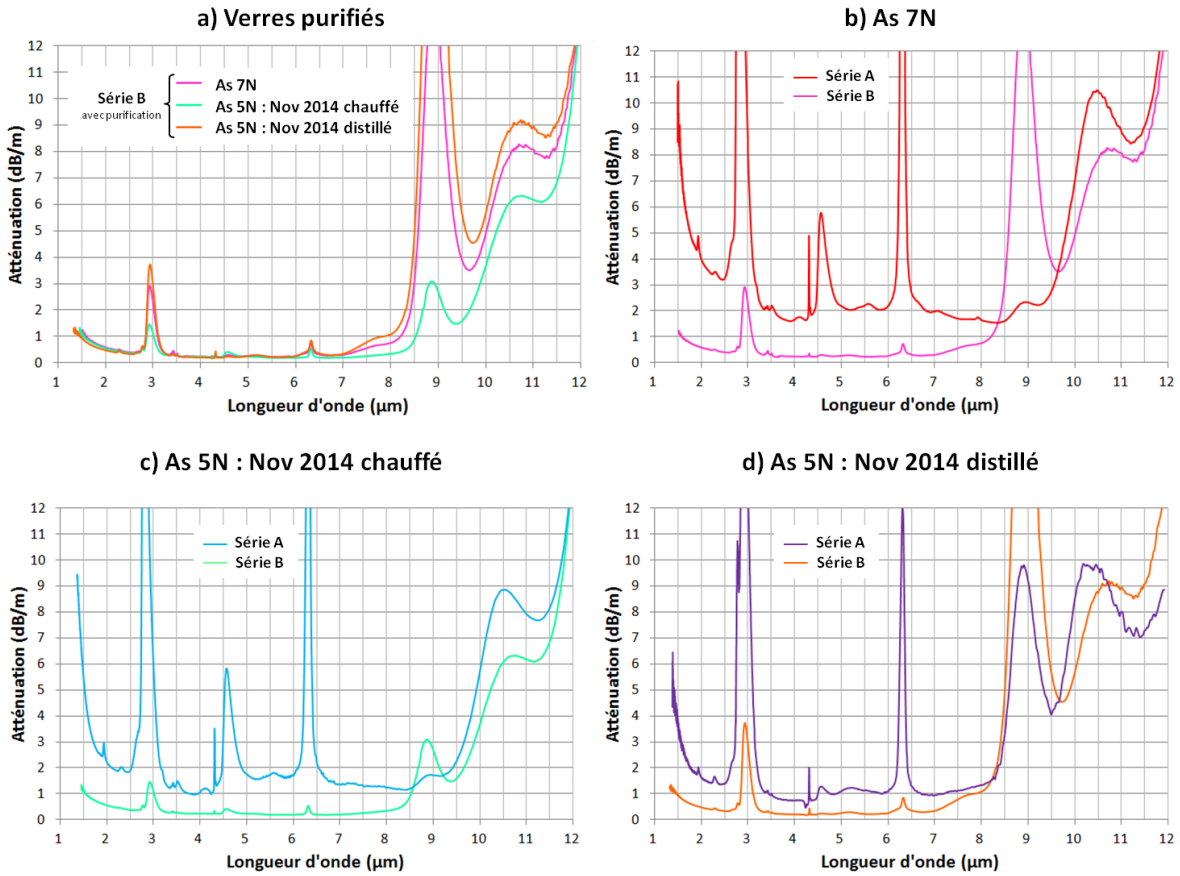


Figure 20 : Comparaison entre les pertes optiques des verres $As_{38}Se_{62}$ n'ayant subi aucune distillation (série A) et ceux qui ont subi une double-distillations avec l'emploi de $TeCl_4$ (série B).

La Figure 20 matérialise l'impact des distillations sur la qualité optique des fibres. La Figure 20 a) rassemble les atténuations des verres purifiés (série B). D'après cette figure, quel que soit le lot d'arsenic utilisé pour les synthèses du verre $As_{38}Se_{62}$, une fois les verres purifiés, ils présentent tous le même fond continu d'atténuation. Les pertes optiques sont de l'ordre de 0,7 dB/m à 1,55 µm avec un fond continu qui s'élève à 0,2 dB/m. De plus, les courbes présentent une bande d'absorption à 2,9 µm correspondant à la liaison O-H et une bande liée à l'eau d'environ de 1 dB/m à 6,3 µm. Ces deux bandes ont la même évolution, elles augmentent ou diminuent conjointement. La quantité des liaisons O-H, signalée par le pic à 2,9 µm, varie de 1 à 4 dB/m suivant les différents lots. Cependant cette variation n'est pas considérée comme significative car elle correspond à une erreur de reproductibilité déjà observée lors des synthèses utilisant le même protocole expérimental et les mêmes produits de départ. De plus, plus la bande O-H est faible, plus la bande d'oxydes à 8,9 µm l'est également. Le verre présente donc peu d'atomes d'oxygène, c'est pourquoi la bande Se-H à 4,6 µm commence à apparaitre (cf. Figure 20 a). Malgré des éléments de départ très différents, les courbes d'atténuation des verres purifiés sont très semblables (série B). Les Figures b), c) et d) comparent les différents lots d'arsenic avant et après purification du verre. On peut constater une nette amélioration de la qualité optique des fibres que ce soit pour le niveau du fond continu ou pour les diverses bandes d'absorption (O-H, Se-H, H_2O et As-O). Néanmoins, de faibles bandes d'oxydes au

sein des éléments de départ n'assurent en rien le fait d'en avoir très peu au sein du verre purifié qui en découle. En effet, le verre de la série A réalisé à partir d'As 7N (courbe rouge) est peu oxydé, cependant le verre purifié qui utilise cet arsenic (courbe rose) présente un taux élevé d'oxydes. Néanmoins, le point à retenir est que la double-distillation avec l'ajout de $TeCl_4$ a été bénéfique sur les pertes optiques liées au fond continu. Cela a permis de diminuer très fortement les impuretés hydrogénées (O-H à 2,9 µm et H_2O à 6,3 µm) mais également la bande Se-H à 4,6 µm. De plus, malgré une qualité différente des éléments de départ, et le même apport d'espèce réactive, la qualité optique des fibres est la même. Nous pouvons également en déduire que le $TeCl_4$ a été introduit en excès lors de chaque purification.

II. 4.4.2 Evaluation des pertes de la fibre microstructurée

Les trois verres de la série B ont ensuite été utilisés pour réaliser des fibres microstructurées. Les atténuations du cœur de ces trois fibres sont présentées en Figure 21. Une quatrième fibre a été réalisée à partir d'As 5N Nov 2014, mais celle-ci ne transmet que très peu de lumière. Les pertes ont été estimées à plus de 20 dB/m à 1,55 µm c'est pourquoi elle n'est pas représentée sur la Figure 21.

Cette étude montre que les verres non purifiés qui présentaient le moins d'oxydes (cf. Figure 19) ne sont pas ceux qui présentent les pertes optiques les plus faibles sur fibres optiques microstructurées. En effet, les atténuations pour la fibre As 7N et As 5N Nov 2014 chauffé sont très différentes alors que ce sont les deux meilleurs lots d'arsenic (cf Figure 19). A 1,55 µm les pertes s'élèvent à 5,8 dB/m pour la fibre utilisant l'As 7N alors que les pertes ne sont que de 2,1 dB/m pour la fibre utilisant l'As 5N Nov 2014 chauffé. Le meilleur résultat est obtenu avec le lot d'As 5N Nov 2014 distillé avec une atténuation de 1,2 dB/m à 1,55 µm. Ce résultat est très encourageant car c'est le niveau de pertes attendu lors de la réalisation d'une fibre microstructurée, c'est-à-dire des pertes comparables au barreau père. A la vue de ces courbes, le traitement thermique des éléments est primordial.

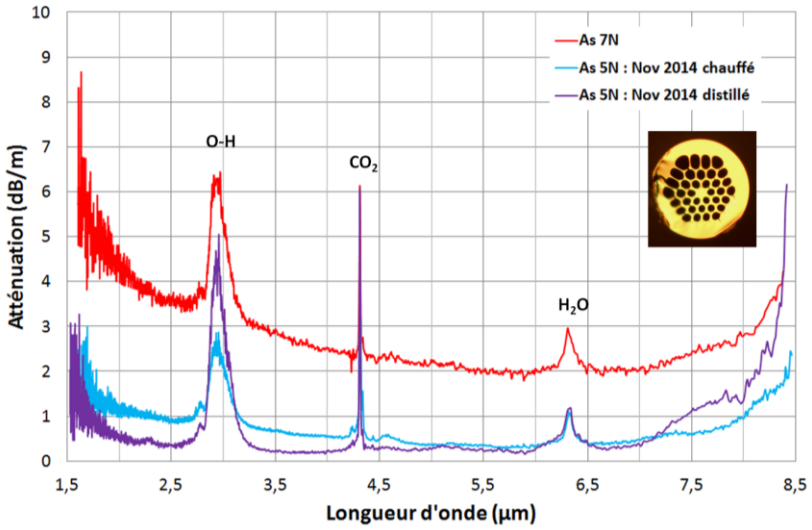


Figure 21 : Comparaison des pertes optiques du cœur d'une fibre microstructurée $As_{38}Se_{62}$ présentant 3 couronnes de trous réalisées à partir de différents lots d'arsenic.

Ici nous avons la preuve, malheureusement, qu'une faible quantité d'oxydes dans un barreau père ne suffit pas à obtenir une fibre microstructurée à faibles pertes. Les purifications par distillations ont

été indispensables et efficaces. Cependant, tous les effets de la purification ne sont pas encore complètement établis.

Pour finir, le Tableau 5 rassemble plusieurs bandes d'absorption couramment présentes dans les verres de chalcogénures et les coefficients d'extinction leur correspondant. Les valeurs de coefficient d'extinction sont exprimées en dB/m.ppm^{-1}. Autrement dit, plus cette valeur est faible, plus le verre contient de ppm d'impuretés pour une même valeur d'atténuation.

Tableau 5 : Coefficient d'extinction de plusieurs bandes d'absorption rencontrées dans les verres de chalcogénures.

Bandes d'impuretés	λ (µm)	Coefficient d'extinction (dB/m.ppm^{-1})
OH	2,9	5,0 [36]
CO_2	4,33	15 [37]
Se-H	4,5	1,1 [36]
H_2O	6,3	34,0 [36]
Se-O	10,6	0,38 [37]

II. 4.5 Etude du sélénium

Après avoir étudié les différents lots d'arsenic, une étude similaire concernant le sélénium a été menée. Trois verres $As_{38}Se_{62}$ non purifié contenant le même arsenic ont été réalisés pour comparer différents lots de sélénium. Les atténuations de ces verres sont présentées dans la Figure 22.

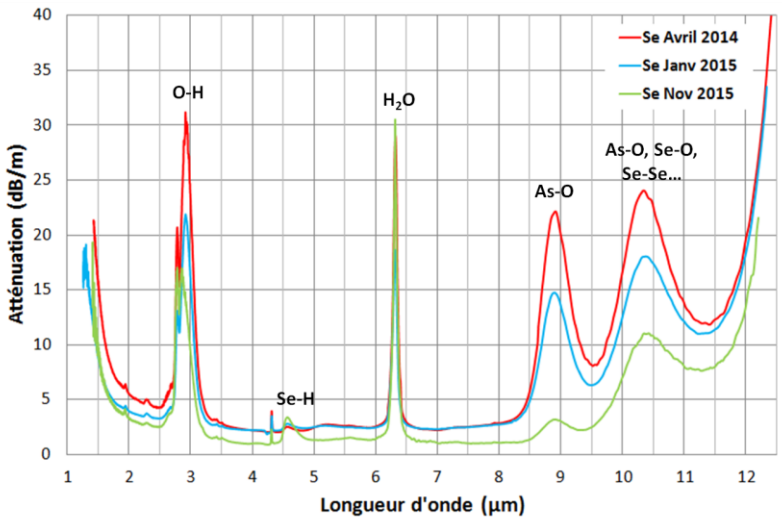


Figure 22 : Atténuation de verres $As_{38}Se_{62}$ synthétisés avec différents lots de sélénium.

Le lot d'arsenic utilisé lors de toutes ces synthèses est le lot As Nov 2014. On peut constater également une évolution de la qualité des lots de sélénium que l'on reçoit, notamment au niveau des oxydes. Les bandes d'absorption liées à la liaison As-O à 8,9 µm et 10,4 µm diminuent fortement en ce qui concerne le lot de sélénium le plus récent, le lot de Nov 2015. Cependant, la bande Se-H à 4,6 µm apparait. Ceci est la conséquence directe de la diminution des oxydes. Ce constat avait déjà été

établi lors de l'étude des lots d'arsenic. Comme cela a été le cas avec l'arsenic, nous avons tenté de purifier le sélénium

Le mécanisme de purification du sélénium se base sur la différence entre la pression de vapeur du sélénium et celle de l'oxyde associé, SeO_2. Les températures d'ébullition de ces deux composés sont respectivement de 685°C et 350°C. La purification consiste à chauffer le sélénium sous vide, ainsi, avec l'augmentation de la température le SeO_2 se vaporise et peut s'échapper du sélénium. Pour se faire, le sélénium est introduit au préalable dans une ampoule de silice sous atmosphère contrôlée. Etant donné que le SeO_2 n'adhère pas au tube de silice, la partie supérieure du réservoir a été réduite afin d'éviter tout retour de goutte de SeO_2 lors de la distillation. Afin de capturer les impuretés qui s'échappent du Se le montage de silice est relié à une pompe à vide. Ensuite, la température du réservoir contenant le sélénium est augmentée progressivement jusqu'à 240°C et est maintenue à cette température pendant 4 heures. L'ampoule est ensuite refroidie, scellée et ouverte dans la boîte à gants.

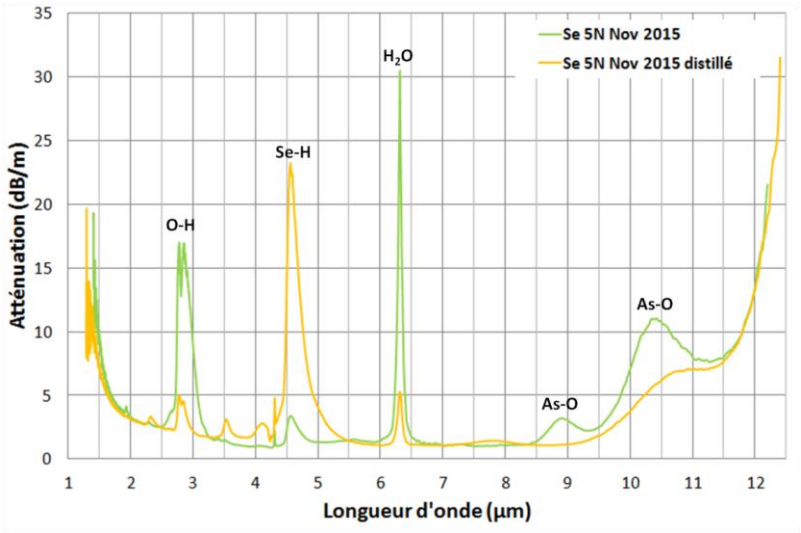


Figure 23 : Comparaison entre les pertes de fibres monoindices $As_{38}Se_{62}$ réalisées à partir de Se 5N Nov 2015 brut et distillé.

La Figure 23 rassemble les différentes atténuations des fibres réalisées à partir de Se 5N Nov 2015 brut et distillé. La courbe de référence est alors celle qui a été réalisée à partir de sélénium qui n'a subi aucune purification, c'est-à-dire la courbe verte. Les deux lots de sélénium présentent des fonds continus relativement identiques. Cependant, ils se différencient au niveau des bandes d'oxydes, et des bandes O-H et Se-H. La purification a été efficace en ce qui concerne l'élimination de l'eau moléculaire et des oxygènes présents dans la matrice vitreuse. La bande à 6,3 µm qui représente l'eau moléculaire, et celle de la bande O-H à 2,9 µm, ont été fortement diminuées. Le système contient peu d'atomes d'oxygène, c'est pourquoi les hydrogènes alors présents au sein du verre se sont alors liés au sélénium, augmentant largement la contribution de la bande Se-H à 4,6 µm. La purification du sélénium est efficace à la fois sur les oxydes et sur l'eau moléculaire contenus dans la matrice vitreuse.

II.5 Etude de différents systèmes

Les verres couramment synthétisés au cours de cette thèse sont l'$As_{38}Se_{62}$, le $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ et le $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (cf. II. 3.2.1). Cependant ces compositions ne sont pas toujours adaptées à la réalisation de FOMs et/ou aux applications visées. C'est pourquoi d'autres compositions de verres ont été étudiées.

II. 5.1 Augmentation du domaine de transmission du système Te-As-Se

Une étude a été entreprise afin d'augmenter la transparence des fibres appartenant au système Te-As-Se. Le point de départ de cette étude est le verre $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS) connu pour sa grande stabilité. L'objectif est d'augmenter la transparence de ce verre aux grandes longueurs d'onde. Pour cela la composition a été enrichie en tellure pour augmenter la masse molaire du verre, ce qui a pour conséquence de diminuer la fréquence de vibration des modes et donc d'ouvrir la fenêtre de transmission aux grandes longueurs d'onde.

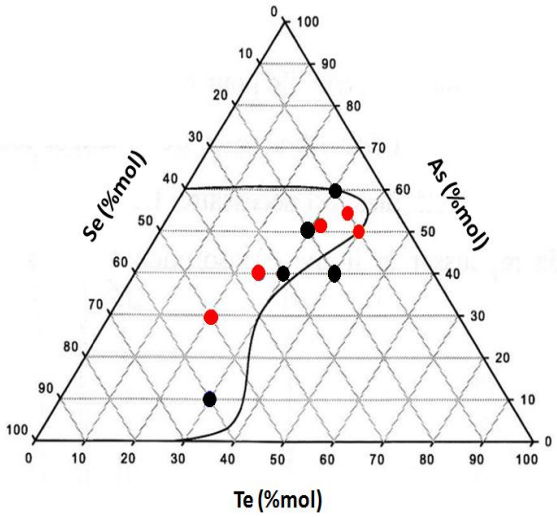


Figure 24 : Diagramme ternaire Te-As-Se avec les compositions étudiées matérialisées par des points.

La Figure 24 représente le système ternaire Te-As-Se et les différentes compositions qui ont été réalisées. Dans un premier temps cinq compositions ont été étudiées (points rouges) et celles-ci ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6 : Compositions étudiées dans le système Te-As-Se.

Composition	$Te_{20}As_{30}Se_{50}$	$Te_{25}As_{40}Se_{35}$	$Te_{31,5}As_{50,5}Se_{18}$	$Te_{35}As_{55}Se_{10}$	$Te_{40}As_{50}Se_{10}$
ρ ($g.cm^{-1}$)	3,15	4,99	5,15	5,30	5,29
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	87,48	89,50	92,24	93,76	96,40
T_g (°C)	135	141	151	157	144
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})	23,00	21,21	20,35	17,57	18,34
r	2,30	2,40	2,50	2,55	2,50
λ_c pour 5 cm^{-1} (µm)	**18,9**	**19,3**	**19,9**	**20,3**	**20,5**

La fenêtre de transparence d'un verre est limitée aux courtes longueurs d'onde pour la longueur d'onde de coupure λ_c. Celle-ci est atteinte lorsque la valeur du coefficient d'absorption α est égale à 10 cm^{-1}. Aux grandes longueurs d'onde c'est la coupure multiphonon qui délimite le domaine de transmission. Le coefficient d'absorption délimite donc les limites de la fenêtre de transmission d'un verre. La longueur d'onde de coupure λ_c découle de la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption de lumière d'un échantillon avec son épaisseur :

$$I = I_0 \times e^{-\alpha x} \qquad (II.8)$$

On en déduit :

$$\alpha = \frac{1}{x}\ln\frac{I_0}{I} = \frac{1}{x}\ln\frac{T_{max}}{T} \qquad (II.9)$$

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

Les transmissions des différents verres synthétisés sont rassemblées sur la Figure 25. Le verre TAS est le seul verre de la série qui a été purifié à l'aide d'une double-distillation. Ces différentes courbes de transmission permettent de constater un élargissement de la fenêtre de transmission avec l'augmentation de la masse molaire du verre.

La fenêtre de transmission entre un échantillon massif et une fibre est différente. Un verre TAS transmet sur massif jusqu'à 20 µm alors que sur fibre la transmission ne dépasse pas 10 µm. Cela est dû aux bandes d'absorption qui limitent la transmission à mesure que l'échantillon est épais. En règle générale, un échantillon massif a une épaisseur de 1 mm alors que la longueur d'une fibre est de l'ordre du mètre. Ainsi, la fenêtre de transmission d'une fibre est plus altérée que celle d'un échantillon massif. Pour augmenter ce phénomène de bandes d'absorption qui limite la transmission, les échantillons étudiés ont des épaisseurs de 5 mm. La bande d'absorption que l'on distingue à 15,2 µm reflète l'évolution de la coupure multiphonon qui sera observée par la suite sur la fibre. Pour s'affranchir de la variation de l'épaisseur des différents échantillons, le coefficient d'absorption pour chaque composition figure dans le Tableau 6. Arbitrairement, la longueur d'onde de coupure λ_c est fixée à 5 cm^{-1} car nous n'avions pas l'information pour toutes les compositions au-delà de 7 cm^{-1}. Ainsi, le verre qui transmet le plus loin dans l'infrarouge est le verre $Te_{40}As_{50}Se_{10}$ suivi de près par le verre $Te_{35}As_{55}Se_{10}$.

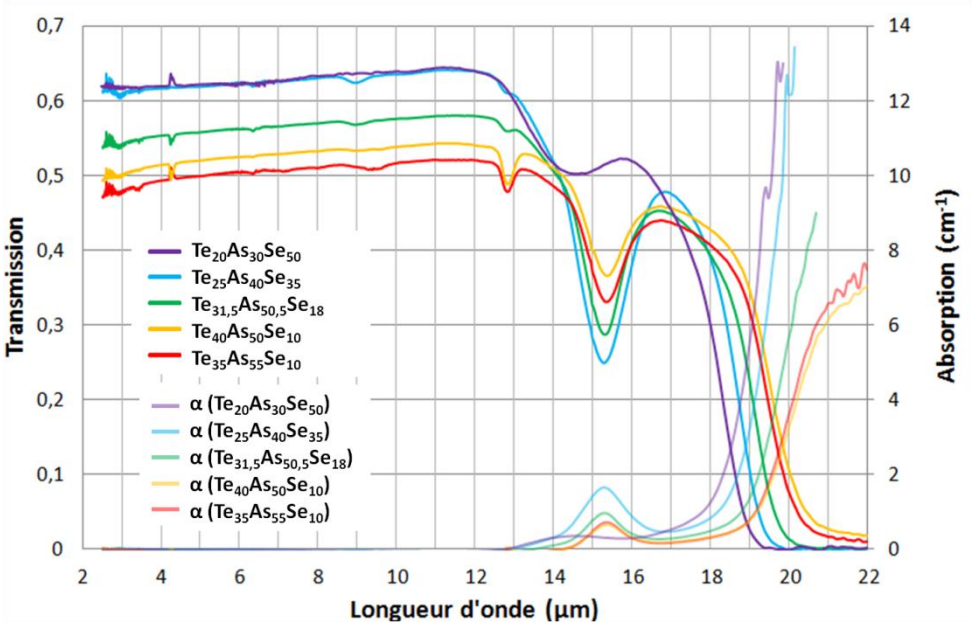


Figure 25 : Transmission et absorption (cm^{-1}) de différents verres dans l'infrarouge du système Te-As-Se d'une épaisseur de 5 mm.

Après avoir identifié ces deux compositions susceptibles de répondre à l'augmentation de la fenêtre de transmission d'un verre appartenant au système Te-As-Se, ces deux verres ont été fibrés. Malgré un ΔT>100°C pour les deux verres, le fibrage n'a pas pu avoir lieu car ils ont tous deux cristallisé lors de la montée en température pour former la goutte de fibrage. Suite à ces problèmes de fibrage, la méthode entreprise pour répondre à l'objectif fixé a évolué. Le critère fondamental au début de cette étude était d'obtenir un verre qui transmet plus loin dans l'infrarouge que le verre TAS et ensuite de le fibrer. Cette fois-ci nous avons changé notre approche, nous avons essayé de fibrer le verre directement. Grâce à l'étude précédente des cinq échantillons, nous avons montré que la transmission vers les grandes longueurs d'onde est plus étendue lorsque la masse molaire globale augmente (cf. Tableau 6). Dans un premier temps, les verres synthétisés étaient relativement éloignés de la composition du TAS au sein du diagramme ternaire (points rouges cf. Figure 24). Le choix a été fait de se rapprocher de cette composition au fil des expériences (points noirs cf. Figure 24). Deux verres ont été fibrés difficilement : $Te_{30}As_{40}Se_{30}$ et $Te_{30}As_{10}Se_{60}$. La fibre réalisée à partir de la composition $Te_{30}As_{40}Se_{30}$ ne transmet pas aux courtes longueurs d'onde, c'est pourquoi le verre $Te_{30}As_{10}Se_{60}$ a été choisi pour subir une double-distillation afin d'obtenir un verre de haute qualité optique. Les pertes optiques du verre purifié $Te_{30}As_{10}Se_{60}$ sont présentées Figure 26.

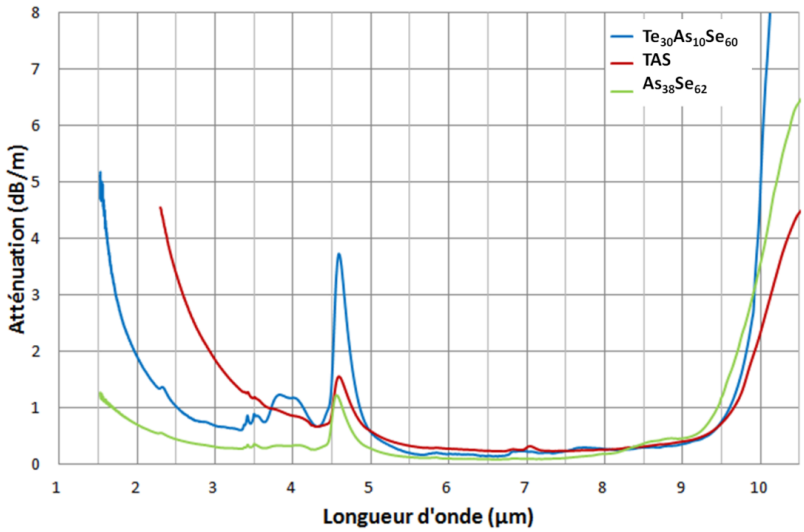


Figure 26 : Comparaison des pertes optiques de fibres monoindices TAS (rouge), d'une fibre $Te_{30}As_{10}Se_{60}$ (bleu) et d'une fibre $As_{38}Se_{62}$ (verte).

Sur la Figure 26 sont représentées les courbes d'atténuation des fibres monoindices TAS, $Te_{30}As_{10}Se_{60}$ et $As_{38}Se_{62}$. Les trois compositions de verres présentent un minimum de pertes optiques sur la plage de longueur d'onde 5,5-9 µm avec une atténuation de l'ordre de 0,25 dB/m. La bande d'absorption à 4,6 µm est liée à la présence de liaisons Se-H. Au-delà de 9,5 µm, les pertes optiques du verre $Te_{30}As_{10}Se_{60}$ sont supérieures à celles du verre TAS. De ce fait, aucune augmentation de la transmission aux grandes longueurs d'onde n'a été constatée, au contraire, il a été observé une diminution de la fenêtre. Cependant, un point intéressant a été constaté aux petites longueurs d'onde. En effet, à 1,55 µm les pertes optiques s'élèvent à 5dB/m alors que pour le verre TAS elles sont estimées à plusieurs dizaines de dB/m, la fenêtre de transmission a été élargie aux petites longueurs d'onde. Le verre $Te_{30}As_{10}Se_{60}$ se voit donc être un bon compromis entre les verres TAS et $As_{38}Se_{62}$ dans cette région tout en conservant une transmission élevée aux grandes longueurs d'onde du fait de sa forte teneur en Te.

II. 5.2 Etude du verre $As_{35}Se_{65}$, nouvelle composition pour une fibre effilée

II. 5.2.1 Choix de la composition

La réalisation de fibres microstructurées permet d'obtenir des fibres ayant un diamètre de cœur entre 3 et 4 µm, pour des fibres à cœur suspendu, et entre 12 et 20 µm, pour des fibres monomodes et multimodes. Certaines applications nécessitent quant à elles, des fibres avec des tailles de cœur inferieures à 5 µm, tout en restant monomodes (les fibres à cœur suspendu ne sont pas strictement monomodes). L'effilement de FOMs ou le fibrage en deux étapes sont alors des alternatives envisageables (cf. III. 3.2.1). Ces fibres effilées aussi appelées "*tapers*" sont utilisées lors de la détection d'espèces chimiques [38] afin d'augmenter la sensibilité de la détection en augmentant l'effet du champ évanescent. De plus, cela permet une meilleure injection du signal en entrée de fibre avec un diamètre plus important tout en préservant les caractéristiques de la partie effilée. L'effilement permet également d'exacerber davantage les effets non-linéaires au sein d'une fibre microstructurée [39]. L'effilement de fibres à cœur suspendu a permis l'obtention de fibres ayant des diamètres de cœur inferieurs au micromètre. Ainsi il a été possible de travailler avec une longueur

d'onde de pompe en régime de dispersion anormale, ce qui est le cas le plus favorable pour la génération d'un supercontinuum.

Le verre $As_{38}Se_{62}$ n'est pas suffisamment stable vis-à-vis de la cristallisation pour subir un effilement. Par conséquent, le système Ge-As-Se a été étudié. En effet, des travaux ont montré que ce système possède des compositions avec un indice de réfraction non-linéaire élevé tout en étant transparent dans l'infrarouge [23]. Plus particulièrement, la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ s'est révélée être très stable vis-à-vis de la cristallisation et pouvant subir plusieurs stades d'échauffement sans que ses propriétés optiques ne soient dégradées [24]. Ainsi, cette composition tolère mieux les traitements thermiques lorsque le verre est chauffé au dessus de sa T_g ce qui en fait un excellent candidat pour la réalisation de fibres effilées. Cependant les fibres issues de cette composition possèdent une cinétique d'oxydation rapide. Des bandes d'absorption liées aux liaisons O-H et H_2O apparaissent quelques jours après leur réalisation, alors que le verre $As_{38}Se_{62}$ est lui, relativement stable [25].

Une nouvelle composition de verre appartenant au système As-Se a été étudiée. Compte-tenu du recul que nous avons vis-à-vis du moulage des verres de chalcogénures, le nombre de coordination est un paramètre important. Le choix de la composition s'est alors porté sur la diminution de celui-ci. Ainsi, en passant de 2,38 ($As_{38}Se_{62}$) à 2,35 pour la composition $As_{35}Se_{65}$ le nombre de coordination a été abaissé. De plus, cette composition possède une énergie d'activation et un indice de fragilité très bas, ceci est dû à son nombre de coordination faible [40]. Le verre $As_{35}Se_{65}$ présente donc une alternative à la réalisation de fibres effilées en combinant une meilleure stabilité vis-à-vis de la cristallisation et une cinétique d'oxydation faible.

II. 5.2.2 Etude de la composition

Le verre de composition $As_{35}Se_{65}$ a été synthétisé suivant le même protocole de purification que le verre $As_{38}Se_{62}$. Seules les températures de recuit ont été adaptées à la composition du verre. Celui-ci a donc subi une distillation dynamique suivie d'une distillation sous vide statique avec l'ajout d'espèces réactives. Dans un premier temps les caractéristiques physiques de ce verre ont été déterminées telles que sa masse volumique ρ, ses températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_x, son indice de réfraction linéaire n à 1,55 µm, son coefficient de dilatation thermique α et la longueur d'onde de coupure λ_c pour α = 10 cm^{-1}. Ces différentes propriétés sont récapitulées dans le Tableau 7 et comparées à celle du verre $As_{38}Se_{62}$.

Tableau 7 : Caractéristiques des verres $As_{38}Se_{62}$ et $As_{35}Se_{65}$.

Composition	$As_{38}Se_{62}$	$As_{35}Se_{65}$
ρ ($g.cm^{-1}$)	4,53	4,23
T_g (°C)	165	150
T_x (°C)	250	-
n (à 1,55 µm)	2,81	2,78
α (10^{-6} K^{-1})	25,4	26,6
r	2,38	2,35

Ces deux verres présentent des caractéristiques très similaires que ce soit d'un point de vue des températures caractéristiques ou encore de l'indice de réfraction linéaire. Dans un second temps, le verre a été étiré en une fibre monoindice afin d'évaluer ses pertes optiques. L'atténuation de la fibre est présentée dans la Figure 27.

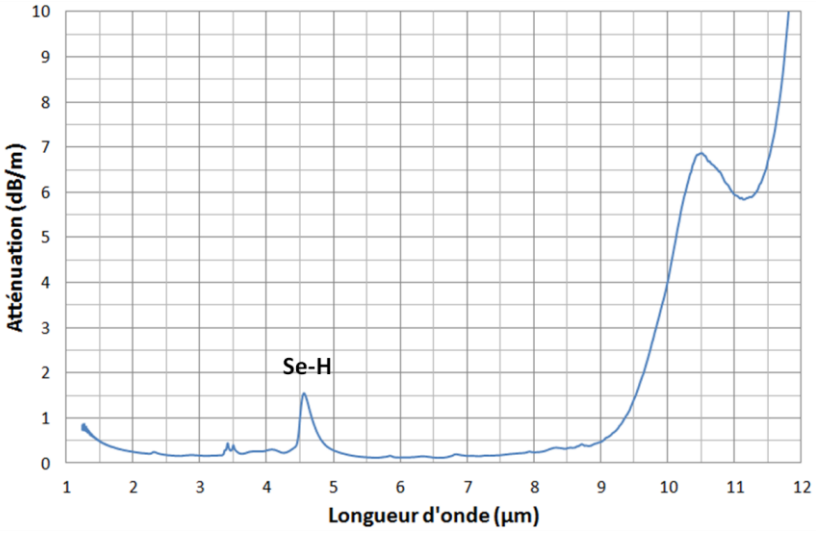


Figure 27 : Atténuation d'une fibre optique monoindice $As_{35}Se_{65}$ ayant subi une double-distillation.

On constate que les pertes de la fibre monoindice sont très proches de celles observées sur la fibre monoindice issue du verre $As_{38}Se_{62}$ (cf. Figure 14). Le domaine de transmission de fibre $As_{35}Se_{65}$ s'étend de 1,2 µm à 9,5 µm avec un fond continu aux alentours de 0,15 dB/m. La fibre présente une bande d'absorption liée a la liaison O-H à 2,9 µm, celle-ci s'élève à 1,5 dB/m.

Ce verre a été moulé avec succès en une fibre double-cœur pour réaliser un coupleur optique malgré un coefficient de dilatation supérieur à celui du verre $As_{38}Se_{62}$. Le résultat de ce moulage sera présenté plus en détails dans le Chapitre III (cf. III. 7.3). A présent, il ne reste plus qu'à mettre en place des tests d'échauffements multiples de ces fibres microstructurées afin de confirmer ou d'infirmer la bonne tenue de ce verre vis-à-vis de la cristallisation.

II.6 Conclusion

Ce travail de fond sur les produits de départ nous a permis de nous rendre compte de la qualité des éléments que nous utilisons et de son évolution au cours des années. Malgré une qualité qui est en baisse, nos techniques de distillation sont néanmoins efficaces. Cependant, une fibre optique monoindice avec de très bonnes pertes optiques ne suffit pas à garantir le même résultat pour une fibre microstructurée issue du même barreau de verre. Il est donc nécessaire à chaque livraison de produit de réaliser une fibre microstructurée pour s'assurer de la qualité de celui-ci.

Les différents traitements thermiques qui ont été entrepris sont efficaces notamment sur les oxydes contenus dans les produits de départ. Cependant la diminution de ceux-ci n'est pas une garantie sur la qualité, ni le taux d'oxydes, présent dans la fibre microstructurée qui en découlera. Nous avons démontré que ce n'est pas le verre composé des éléments contenant le moins d'oxydes qui présente l'atténuation la plus faible.

La distillation de l'As reste le meilleur traitement thermique qui a été réalisé sur cet élément. Son efficacité n'est visible que lors de la réalisation de la fibre microstructurée. La distillation n'a pas permis d'enlever tous les oxydes qu'il contient à cause de son état poreux et donc d'un état de surface très important. Néanmoins, la distillation a été bénéfique sur des impuretés de types carbonées et/ou métalliques que l'on ne peut malheureusement pas visualiser sur les atténuations de nos fibres.

Ce travail nous a permis d'entrevoir une partie du problème du contrôle de la qualité et de la purification des produits en notre possession. Un protocole a été défini et mis en place pour assurer un contrôle-qualité des éléments. Ce protocole nécessite la réalisation d'une fibre microstructurée issu d'un verre purifié $As_{38}Se_{62}$. Il a été démontré qu'un barreau de verre avec de faibles pertes optiques faibles issu d'un barreau purifié n'est pas suffisant pour assurer des pertes similaires pour une fibre microstructurée. Néanmoins, ce travail de contrôle-qualité est à ses débuts et doit être encore amélioré. Il reste entre autre à combiner ces résultats avec la modification du procédé de moulage.

Pour finir, l'étude des systèmes Te-As-Se et As-Se ont permis de mettre en lumière deux nouvelles compositions $Te_{30}As_{10}Se_{60}$ et $As_{35}Se_{65}$. La première composition combine une large transmission aux grandes longueurs d'onde, du fait de sa forte teneur en Te, avec un décalage du bandgap vers les courtes longueurs d'onde. Cette composition est une alternative entre les verres TAS et $As_{38}Se_{62}$. Le verre $As_{35}Se_{65}$ est quant à lui, un candidat prometteur pour la réalisation de fibres microstructurées effilées avec une meilleure stabilité vis-à-vis de la cristallisation que le verre $As_{38}Se_{62}$ et une cinétique d'oxydation faible. Il serait donc intéressant de réaliser des fibres effilées à partir de cette nouvelle composition.

II.7 Bibliographie

1. J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. 1982: Masson.
2. Y. Ledemi, *Verres et vitrocéramiques à base de chalco-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible.* Thèse Université Rennes 1, 2008.
3. C.R. Day, P.W. France, S.F. Carter, M.W. Moore, and J.R. Williams, *Fluoride fibres for optical transmission.* Optical and Quantum Electronics, 1990. **22**(3): p. 259-277.
4. M. Poulain, M. Poulain, and J. Lucas, *Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd^{3+}.* Materials Research Bulletin, 1975. **10**(4): p. 243-246.
5. 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, 2004. **345**: p. 276-283.
6. M. Frumar, B. Frumarova, P. Nemec, T. Wagner, J. Jedelsky, and M. Hrdlicka, *Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition - new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(6-7): p. 544-561.
7. J.S. Sanghera, L.B. Shaw, and I.D. Aggarwal, *Chalcogenide glass-fiber-based mid-IR sources and applications.* IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2009. **15**(1): p. 114-119.
8. B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, and K. Richardson, *Chalcogenide photonics.* Nature Photonics, 2011. **5**(3): p. 141-148.
9. K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, and M. Wuttig, *Resonant bonding in crystalline phase-change materials.* Nature Materials, 2008. **7**(8): p. 653-658.
10. A. Hruby, *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA.* Czechoslovak Journal of Physics Section B, 1972. **B 22**(11): p. 1187.
11. J.H.V. Price, T.M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J.Y.Y. Leong, P. Petropoulos, J.C. Flanagan, G. Brambilla, M. Feng, and D.J. Richardson, *Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers.* Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2007. **13**(3): p. 738-749.
12. J.W. Martin, *Concise Encyclopedia of the Structure of Materials*. 2006: Elsevier Science.
13. A. Galstyan, S.H. Messaddeq, I. Skripachev, T. Galstian, and Y. Messaddeq, *Role of iodine in the solubility of Tm^{3+} ions in As_2S_3 glasses.* Optical Materials Express, 2016. **6**(1): p. 230-243.
14. S. Hocde, *Fibres optiques en verre infrarouge applications en chimie et biologie*. 2000.
15. J.C. Phillips, *Topology of covalent non-crystalline solids. 2. Medium-range order in chalcogenide alloys and a-Si(Ge).* Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **43**(1): p. 37-77.
16. M.F. Thorpe, *Continuous deformations in random networks.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **57**(3): p. 355-370.
17. L. Calvez, X.H. Zhang, M. Hubert, and G. Delaizir, *Procédé d'obtention d'un matériau vitrocéramique et optiquement transparent dans l'infrarouge*, 2012, WO2012076527.
18. M. Hubert, *Verres et vitrocéramiques de chalcogénures pour l'optique infrarouge : nouvelles méthodes de synthèse et dopage par les ions de terres rares*. 2012, Université de Rennes 1.
19. V.F. Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*. 1996: Taylor & Francis.
20. K. Jinguji, M. Horiguchi, and T. Manabe, *Spectral loss measurement system for IR optical fibers.* Applied Optics, 1982. **21**(4): p. 571-572.
21. P. Dupont, *Mesures sur fibres optiques.* Techniques de l'ingénieur Télécommunications optiques, 2004.
22. P. Toupin, *Fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure pour la détection d'espèces chimiques et la conversion de longueurs d'onde*. 2013, Université de Rennes 1.
23. A. Prasad, C.-J. Zha, R.-P. Wang, A. Smith, S. Madden, and B. Luther-Davies, *Properties of $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ glasses for all-optical signal processing.* Optics Express, 2008. **16**(4): p. 2804-2815.

24. 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.* Optical Materials Express, 2012. **2**(10): p. 1359-1366.
25. P. Toupin, L. Brilland, D. Méchin, J.-L. Adam, and J. Troles, *Optical aging of chalcogenide microstructured optical fibers.* Journal of Lightwave Technology, 2014. **32**(13): p. 2428-2432.
26. G.G. Devyatykh, 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, 1999. **256–257**: p. 318-322.
27. D. Lezal, J. Pedlikova, J. Gurovic, and R. Vogt, *The preparation of chalcogenide glasses in chlorine reactive atmosphere.* Ceramics-Silikaty, 1996. **40**(2): p. 55-59.
28. 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, 2002. **85**(8): p. 2056-2058.
29. V.S. Shiryaev, M.F. Churbanov, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, J.L. Adam, and J. Lucas, *Recent progress in preparation of chalcogenide As-Se-Te glasses with low impurity content.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2005. **7**(4): p. 1773-1779.
30. *Preparation method of high-purity and low-loss chalcogenide glass*, 2015, CN103332851 B.
31. W.A. King, A.G. Clare, and W.C. Lacourse, *Laboratory preparation of highly pure As_2Se_3 glass.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **181**(3): p. 231-237.
32. 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.* Optics Express, 2010. **18**(25): p. 26647-26654.
33. 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, 2009. **45**(13): p. 1439-1460.
34. V.S. Shiryaev, M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, and F. Chenard, *Preparation of low-loss core-clad As-Se glass fibers.* Optical Materials, 2015. **48**: p. 222-225.
35. O. Mouawad, C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévédavy, G. Gadret, J.C. Jules, and F. Smektala, *Optical aging behaviour naturally induced on As_2S_3 microstructured optical fibres.* Optical Materials Express, 2014. **4**(10): p. 2190-2203.
36. J.S. Sanghera and I.D. Aggarwal, *Development of chalcogenide glass fiber optics at NRL.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **213–214**: p. 63-67.
37. R. Fairman and B. Ushkov, *Semiconducting chalcogenide glass II: Properties of chalcogenide glasses*. 2004: Elsevier Science.
38. 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, 2013. **377**(0): p. 217-219.
39. S.D. 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 a ultra-highly nonlinear suspended-core chalcogenide fiber*. in *37th European Conference and Exposition on Optical Communications*. 2011. Geneva: Optical Society of America.
40. G. Yang, O. Gulbiten, Y. Gueguen, B. Bureau, J.-C. Sangleboeuf, C. Roiland, E.A. King, and P. Lucas, *Fragile-strong behavior in the As_xSe_{x-1} glass forming system in relation to structural dimensionality.* Physical Review B, 2012. **85**(14): p. 144107.

Chapitre III :

Les fibres optiques microstructurées (FOMs)

SOMMAIRE

III. 1 INTRODUCTION 89
III. 2 TECHNIQUES DE MISE EN FORME DES FOMS 89
III. 2.1 CAS DES FIBRES SILICE 89
III. 2.2 CAS DES VERRES DE CHALCOGENURES 90
III. 2.2.1 Le stack-and-draw 90
III. 2.2.2 Le moulage 92
III. 2.2.2.1 Fabrication du moule en silice 92
III. 2.2.2.2 Principe général de mise en forme 93
III. 3 DES FIBRES DIFFERENTES POUR DES APPLICATIONS DIFFERENTES 95
III. 3.1 COMPOSITIONS 95
III. 3.2 GEOMETRIE 96
III. 3.2.1 Cas des fibres à petit diamètre de cœur 97
III. 3.2.1.1 Fibres effilées (tapers) 97
III. 3.2.1.2 Fibrage en deux étapes 98
III. 4 FIBRE POUR LA GENERATION D'UN SUPERCONTINUUM 98
III. 4.1 CONDITIONS D'OBTENTION D'UN SUPERCONTINUUM 99
III. 4.2 CHOIX DE LA COMPOSITION 100
III. 4.3 CHOIX DE LA GEOMETRIE 101
III. 4.4 REALISATION D'UNE SOURCE SC S'ETENDANT DE 1,7 A 7,5 µM 102
III. 5 VERS DES SOURCES FIBREES, LES LASERS A CASCADE QUANTIQUE (QCLS) 105
III. 6 FIBRE A MAINTIEN DE POLARISATION (FMP) 108
III. 6.1 INTRODUCTION DES PRINCIPES DE BASE 108
III. 6.2 GEOMETRIE ET SIMULATION NUMERIQUE THEORIQUE 109
III. 6.3 FABRICATION D'UNE FOM-MP EN VERRE DE CHALCOGENURES 109
III. 6.4 CARACTERISATION DE LA FOM-MP 110
III. 6.5 CALCUL DE LA BIREFRINGENCE 111
III. 6.6 MESURE DE LA BIREFRINGENCE 113
III. 7 NOUVELLES GEOMETRIES 115
III. 7.1 FIBRE TOUTE-SOLIDE A BANDES INTERDITES PHOTONIQUES (BIP) 115
III. 7.1.1 Fabrication des fibres 115
III. 7.1.1.1 Conception de la préforme microstructurée 115
III. 7.1.1.2 Caractérisations des verres formant cette fibre BIP 116
III. 7.1.2 Résultats 118
III. 7.2 LE FAISCEAU DE FIBRES : UN FIBROSCOPE 120
III. 7.3 FIBRE A DOUBLE-CŒUR : UN COUPLEUR OPTIQUE 124
III. 7.4 FIBRE A BASE DE VERRES DOPES TERRES RARES 125
III. 8 CREATION DE SELENOPTICS 127
III. 9 CONCLUSION 127
III. 10 BIBLIOGRAPHIE 129

III. 1 Introduction

Les fibres optiques microstructurées (FOMs) sont apparues dans le milieu des années 1990 comme de nouveaux guides de lumière originaux pouvant donner accès à des propriétés optiques remarquables. L'originalité de ce type de fibres permet le guidage de la lumière dans un matériau unique grâce à sa structuration périodique. Ces fibres trouvent des applications dans des domaines très variés allant de la défense aux applications de photonique, sous la forme de capteurs optiques ou encore de lasers. Dans un premier temps, elles ont été réalisées principalement en verre de silice avant d'être étendues à d'autres familles de verre comme les verres de chalcogénures par exemple.

Dans ce chapitre, la technique de mise en forme des FOMs en silice, qui n'est autre que la technique du *stack-and-draw*, sera détaillée. Les premières tentatives de fabrication de préformes en verres de chalcogénures par cette technique ont montré que celle-ci n'était pas adaptée à ce type de verres. Une méthode alternative a donc été développée pour pouvoir réaliser des préformes microstructurées, c'est la méthode du moulage [1]. Elle consiste à réaliser un moule entièrement en silice dans lequel le verre de chalcogénures est coulé. Grâce cette technique, différentes géométries ont pu être réalisées et divers projets ont été menés, notamment le développement de sources IR. Dans ce chapitre, seront présentées différentes géométries de fibres avec différentes compositions et cela pour de multiples applications. Une fibre à cœur suspendu a été réalisée pour la génération d'un supercontinuum (SC) jusqu'à 7,5 µm [2]. De plus, des FOMs monomodes ont été combinées à des lasers à cascades quantiques (QCLs) pour développer des sources IR fibrées compactes. En outre, une nouvelle géométrie de fibre contenant plusieurs diamètres de trous d'air a été conçue. Elle a donné naissance à une fibre à maintien de polarisation (FMP). Pour finir, d'autres géométries de fibres plus exploratoires ont été réalisées, ne faisant pas seulement appel à la technique du moulage. Ces nouvelles géométries ont permis la réalisation d'une fibre toute-solide, d'un faisceau de fibres IR ou encore d'un coupleur optique.

III. 2 Techniques de mise en forme des FOMs

III. 2.1 Cas des fibres silice

La réalisation de la première fibre optique microstructurée est attribuée à Kaiser et al [3] en 1973. Celle-ci se compose d'un cœur de silice suspendu entre deux ponts de matière et est représentée dans la Figure 1 a). Un an plus tard, Kaiser réitère l'expérience en réalisant cette fois-ci une fibre monomode à cœur suspendu avec quatre ponts en silice ainsi qu'une fibre composée de plusieurs cœurs [4] (cf. Figure 1 b) et c).

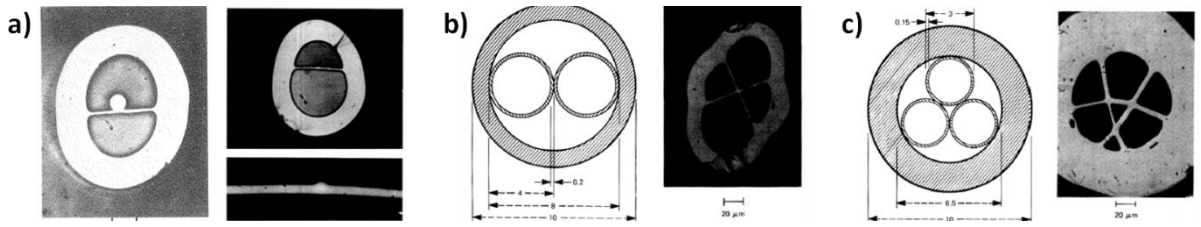


Figure 1 : a) Premières fibres microstructurées en silice, fibre multimode à gauche et fibre monomode à droite [3]. b) Fibre monomode à cœur suspendu, c) Fibre multi-cœurs [4].

Il faudra attendre 1996 et les travaux du laboratoire de l'Université de Bath pour obtenir une fibre microstructurée comportant plusieurs couronnes de trous [5]. C'est la première fois qu'est détaillée

et utilisée la technique qui consiste à assembler des capillaires de différentes tailles et/ou forme appelée "*stack-and-draw*". La préforme se compose de capillaires hexagonaux entourant un barreau plein, puis elle est étirée à haute température pour former la fibre.

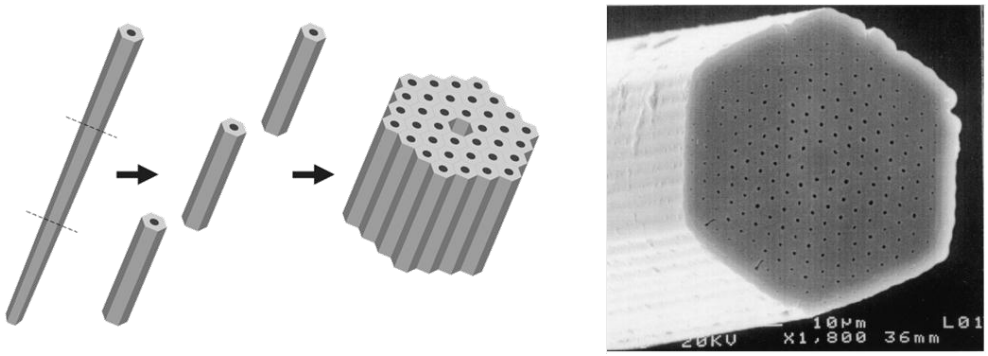


Figure 2 : Principe d'assemblage des capillaires hexagonaux pour former la fibre et image de la section transverse de la fibre microstructurée qui en découle [5].

La technique du *stack-and-draw* a été par la suite étendue à d'autres catégories de matériaux : des silicates [6], des fluorures [7], des halogénures [8], des tellurites [9] et des polymères [10, 11], permettant ainsi l'élargissement du champ des applications. Les FOMs présentent, en effet, l'avantage d'être constituées d'un seul matériau. Ceci permet de s'affranchir de la compatibilité des propriétés thermo-mécaniques entre les différents matériaux composants les fibres à saut d'indice mais également la gestion des deux indices de réfraction. La première fibre microstructurée en verre de chalcogénures, de composition $65Ga_2S_3$-$32La_2S_3$-$3La_2O_3$, a donc été réalisée suivant cette méthode par Monro et al. [12]. La fibre se compose d'un tube manchon dans lequel sont présents 6 capillaires entourant un barreau plein. Cependant la géométrie de la fibre n'est pas parfaite. En effet, la forme et l'épaisseur des capillaires n'est pas constant et le cœur de la fibre n'est pas centré, il n'est en contact qu'avec un seul capillaire de la préforme (cf. Figure 3). La fibre ne guide pas la lumière, cependant elle a permis de démontrer la faisabilité des fibres microstructurées en verres de chalcogénures. Depuis, de nouvelles méthodes de fabrication ont vu le jour telles que l'extrusion, le perçage ou encore le moulage.

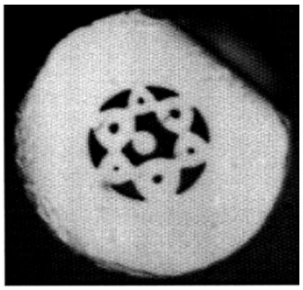


Figure 3 : Première fibre optique microstructurée en verre de chalcogénures [12].

III. 2.2 Cas des verres de chalcogénures

III. 2.2.1 Le stack-and-draw

L'idée générale de la technique du *stack-and-draw* est de concevoir une version de la structure à grandes dimensions, pour pouvoir ensuite l'étirer jusqu'à obtenir la fibre optique finale. Plusieurs

étapes peuvent être cependant nécessaires pour atteindre les dimensions requises et aboutir à des structures transverses complexes. Néanmoins, cette technique est peu adaptée aux verres fragiles et qui ont une forte tendance à cristalliser [13]. Toutefois, la méthode du *stack-and-draw* a été utilisée pour réaliser la première fibre à bandes interdites photoniques à cœur creux en verre de chalcogénures [14] ou pour produire des FOMs toutes-solides.

Plus concrètement, le *stack-and-draw* consiste en l'étirage d'un empilement de capillaires de verres et/ou de barreaux de verres. Pour obtenir des capillaires, il est nécessaire de réaliser dans un premier temps un tube par perçage, extrusion ou *rotational casting*. L'étape suivante consiste à amincir les parois du tube en étirant le verre sous forme de capillaire au moyen d'une tour de fibrage. Dans le cas d'une fibre microstructurée à cœur solide, le capillaire central est remplacé par une baguette obtenue par étirage d'un barreau de verre dont le diamètre extérieur final correspond à celui des capillaires. En revanche, dans le cas des fibres à cœur creux, le capillaire central est retiré pour permettre une propagation dans l'air. Une fois les capillaires obtenus, ils sont empilés afin de former une structure, typiquement une configuration hexagonale. Cet assemblage constitue une préforme primaire appelée *stack*. Celui-ci est ensuite inséré dans un tube manchon et l'ensemble est étiré pour former la préforme microstructurée. La méthode du *stack-and-draw* se décompose en deux étapes, la réalisation de la préforme microstructurée et ensuite le fibrage de celle-ci. Le processus de fibrage est difficile à contrôler en une seule étape du fait de la difficulté à maintenir en place le *stack* avec son tube manchon. Il n'est pas évident de garantir la géométrie de la fibre finale tout au long du processus de fibrage, entre autre à cause de la différence qui peut exister en terme de taille d'objet à fibrer. C'est pour ces raisons qu'une étape intermédiaire de manchonnage est souvent employée. Cela permet plus de possibilités dans la conception de la fibre. En effet, lors de l'élaboration des fibres, des pressions (ou des dépressions) différentielles peuvent être appliquées afin de combler les zones interstitielles et ainsi éviter au maximum la déformation de la préforme.

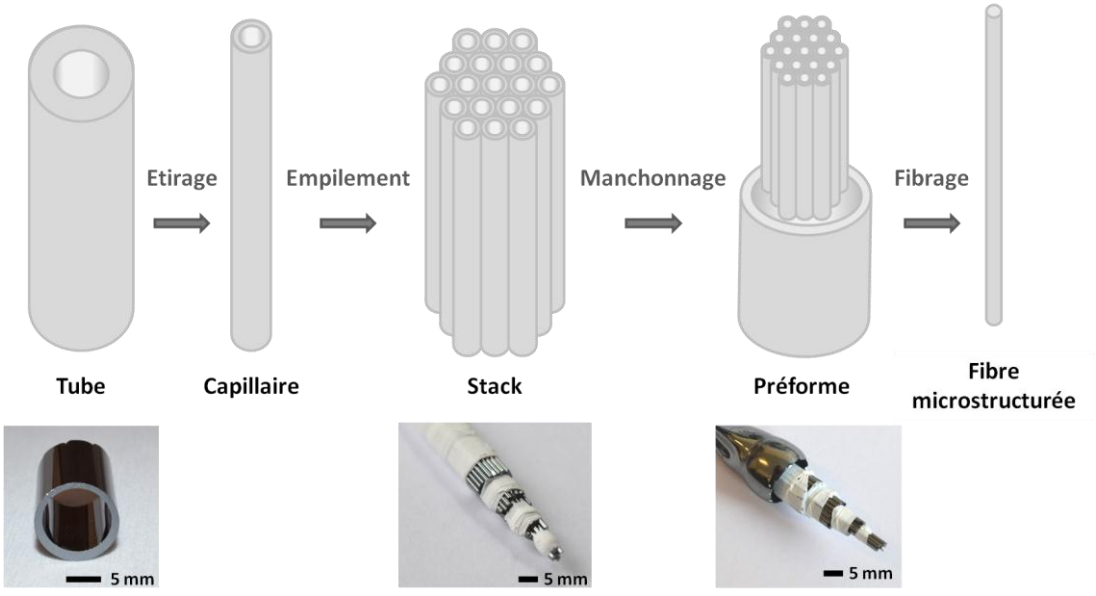


Figure 4 : Etapes de fabrication d'une fibre microstructurée par la technique du *stack-and-draw*.

Néanmoins, pour les verres de chalcogénures, cette technique présente des limites. En effet, lors de l'étape de manchonnage, les capillaires peuvent ne pas s'interpénétrer ce qui provoque la formation

d'interfaces verre-verre et par conséquent, des pertes optiques supplémentaires. De plus, des bulles d'air peuvent se retrouver piégées à ces interfaces. Ces pertes additionnelles sont le résultat de pertes par diffusion aux interfaces et ceci a été démontré par Brilland et al. en 2008 [13]. La Figure 5 illustre les problèmes d'interfaces verre-verre qui peuvent survenir lors de l'utilisation de la technique du *stack-and-draw*.

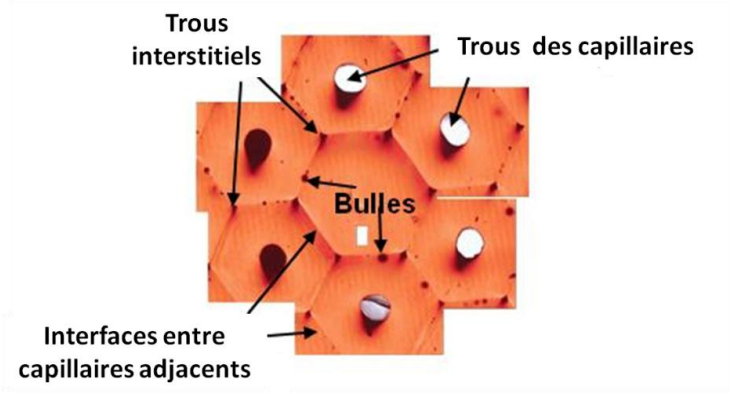


Figure 5 : Mise en évidence des problèmes d'interfaces verre-verre d'une préforme GeSbS réalisée par la technique du *stack-and-draw* [13].

Par la suite, de nouvelles méthodes de fabrication des FOMs ont été développées pour aboutir à des pertes optiques inférieures à celles obtenues par la méthode du *stack-and-draw*, en s'affranchissant des interfaces verre-verre. Nous allons nous pencher par la suite sur la méthode du moulage, technique qui a été utilisée pour réaliser les fibres microstructurées présentées dans ce manuscrit.

III. 2.2.2 Le moulage

L'idée générale de la méthode du moulage est basée sur la montée en température d'un verre de chalcogénures qui est ensuite coulé sur un moule entièrement en silice. Toute l'originalité et la complexité de cette méthode réside dans la réalisation du moule en silice, celui-ci présentant la géométrie inverse de la préforme microstructurée souhaitée.

III. 2.2.2.1 Fabrication du moule en silice

La réalisation du moule en silice est une étape délicate et cruciale pour la réalisation de FOMs de qualité. Celui-ci se compose de trois parties : d'un tube, de deux guides microstructurés et de capillaires. En les assemblant, celles-ci forment le moule.

Tout d'abord, les guides microstructurés sont obtenus en découpant des disques d'environ 1 mm d'épaisseur à partir de préformes microstructurées fournies par PERFOS (Plateforme R&D de Photonics Bretagne). Plusieurs géométries sont à notre disposition et sont rassemblées dans le Tableau 1. Le choix de la dimension des disques dépend de la géométrie de la fibre microstructurée visée.

Tableau 1 : Dimensions des guides microstructurés en silice fournis par PERFOS.

Ø du guide (mm)	Ø intérieur des trous (µm)	Λ (µm)
20	600	1350
16	600	1350
16	460	1000

Les capillaires sont également fournis par la plateforme PERFOS et doivent subir un traitement chimique avant d'être utilisés. La partie centrale du capillaire doit être réduite et ceci pour trois raisons :

- Plus les capillaires sont fins, plus il est facile de les enlever par traitement chimique.
- Obtenir un rapport d/Λ le plus proche possible de celui de la fibre désirée.
- Favoriser la tenue mécanique de la préforme. Plus les capillaires sont fins, plus ils sont souples et moins le verre est contraint par leur présence au sein de la microstructure.

La réduction du diamètre extérieur des capillaires de silice est réalisée grâce à l'emploi d'acide fluorhydrique à 40%. Les capillaires sont ensuite rincés soigneusement à l'eau distillée et séchés à l'aide d'un pistolet à argon. Le diamètre de chaque capillaire est vérifié un à un grâce à un mesureur de diamètre. Typiquement les capillaires ont un diamètre extérieur d'environ 500 µm. Ainsi, le rapport d/Λ est de 0,37, donc très proche de 0,4, ce qui est avantageux pour la réalisation d'une fibre monomode.

Après avoir réduit le diamètre extérieur des capillaires, ceux-ci sont enfilés successivement dans les trous de deux guides microstructurés. Ils sont disposés de manière à former des hexagones en laissant vacant le trou central afin d'obtenir une fibre à cœur solide. La formation d'un hexagone par les capillaires autour du cœur est appelée couronne. Chaque couronne compte un nombre de capillaires multiple de six. Ensuite, cette structure en silice, composé de deux guides et de capillaires, est introduite au fond d'un tube pour y être soudée à l'aide d'un chalumeau.

III. 2.2.2.2 Principe général de mise en forme

Une fois le montage de silice réalisé, un barreau de verre purifié y est introduit. L'ensemble est alors monté en température en position horizontale. Lorsque la température de ramollissement du verre est atteinte, le montage est progressivement basculé à la verticale pour permettre l'écoulement du verre au fond de celui-ci. Ainsi, le verre prend la forme du moule comme indiqué dans la Figure 6. Une fois le verre coulé, l'ensemble est trempé à l'air comprimé pour figer le verre, puis recuit. Ensuite le montage est brisé pour récupérer le verre dans lequel sont emprisonnés les capillaires. Ceux-ci sont éliminés par immersion de la préforme dans de l'acide fluorhydrique durant une trentaine de minutes. La préforme microstructurée alors obtenue est lavée à l'eau distillée puis séchée, pour pouvoir être fibrée par la suite.

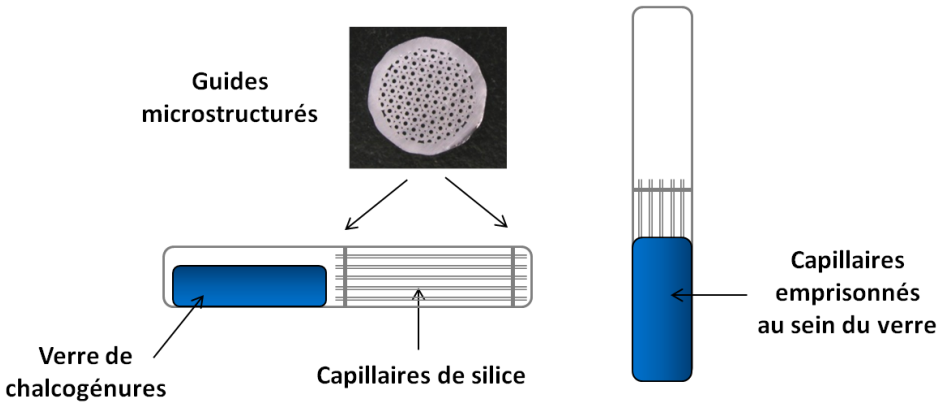


Figure 6 : Schéma du moule de silice utilisé pour réaliser des FOMs par la méthode du moulage.

Pour pouvoir mouler un verre, il faut que celui-ci soit peu visqueux pour qu'il puisse s'écouler de lui-même au fond du moule. Sa viscosité est alors comprise entre 10^1 et 10^2 Pa.s. Une telle viscosité est comparable à celle du miel liquide à température ambiante. Typiquement, pour un verre $As_{38}Se_{62}$, la température à laquelle le verre est coulé dans son moule est d'environ 420°C. La Figure 7 représente la courbe de viscosité du verre $As_{38}Se_{62}$ en fonction de la température [15]. Pour chaque composition, cette température est déterminée expérimentalement.

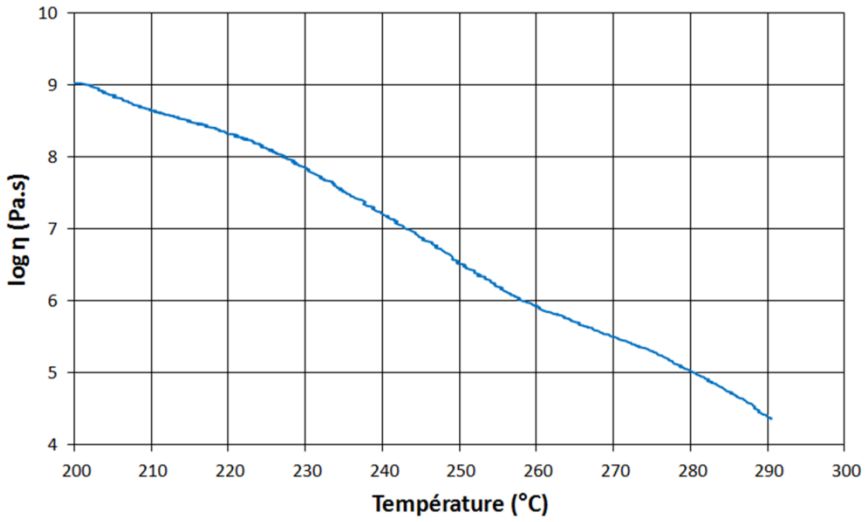


Figure 7 : Courbe du logarithme de la viscosité du verre $As_{38}Se_{62}$ en fonction de la température [15].

Un second paramètre à prendre en considération lors du moulage des verres est la dilatation thermique du matériau à mouler. Celle-ci est à l'origine de la tenue mécanique des préformes pendant l'étape de moulage. En effet, la silice, qui forme le moule, a un coefficient de dilatation 40 à 50 fois inférieur à ceux des verres de chalcogénures (cf. II. 2.2.1.1). Ainsi, lors du refroidissement une rétractation plus importante du verre de chalcogénures est observée, comparée au moule de silice. Ceci amène des contraintes supplémentaires subies par le verre de chalcogénures et peut aboutir à terme à la fracture de la préforme.

Figure 8 : Photographie d'une préforme microstructurée après avoir éliminé les capillaires de silice.

Après avoir obtenu une préforme microstructurée comme présentée dans la Figure 8, celle-ci est prête pour être fibrée. La technique de fibrage des FOMs est similaire à celle employée pour les barreaux de verre (cf. II. 3.1.3.1), seules de petites étapes supplémentaires sont ajoutées. Lors de la purge de l'enceinte, une purge complémentaire est réalisée à l'intérieur de chaque trou de la microstructure afin de chasser l'air qui s'y trouve et éviter ainsi l'oxydation. De plus, lors du fibrage, une pression de gaz neutre est injectée dans les trous permettant le contrôle de la géométrie. En effet, le niveau de gonflage des trous est dépendant de la pression appliquée mais également de la viscosité et de la vitesse de fibrage, c'est-à-dire la vitesse de descente de la préforme dans le four.

III. 3 Des fibres différentes pour des applications différentes

III. 3.1 Compositions

La réalisation de FOMs par la méthode du moulage a été expérimentée sur plusieurs compositions et plus particulièrement les verres $As_{38}Se_{62}$, $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ et $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS). Des essais de moulage ont également été menés sur d'autres verres tels que l'As_2S_3, $As_{35}Se_{65}$ et $GeSe_4$. Les fibres au soufre sont très peu étudiées du fait de leur vieillissement qui dégrade rapidement les propriétés optiques de la fibre. En effet, les bandes d'absorption O-H et H_2O s'intensifient seulement quelques heures après le fibrage [16]. Ces bandes d'absorption sont liées à la diffusion de la vapeur d'eau atmosphérique dans les trous de la microstructure. Ce phénomène se produit rapidement et est plus marqué sur les premiers centimètres de la FOM. De plus, l'exposition à la lumière accentue ce phénomène de dégradation.

Tout d'abord, la méthode du moulage a été développée avec le verre $As_{38}Se_{62}$. Les premiers essais ont permis de déterminer les températures à appliquer lors de la coulée du verre mais également les différentes pressions à utiliser lors du fibrage, en passant par l'affinement des paramètres de purification du verre. La détermination de ces paramètres est primordiale et nécessaire pour établir un protocole expérimental qui pourra par la suite être étendu à d'autres compositions.

La composition $As_{38}Se_{62}$ a été choisie pour plusieurs raisons. Dans un premier temps, sous forme de fibre, ce verre est transparent de 1,3 µm à plus de 9,5 µm. Son large domaine de transmission dans l'IR permet d'envisager des applications à la longueur d'onde des télécoms (1,55 µm) mais également dans la fenêtre de transmission atmosphérique 3-5 µm. De plus, le système As-Se est bien connu, que ce soit en terme de purification du verre ou en terme de propriétés optiques. Il possède notamment un fort indice de réfraction non-linéaire. Ce verre est donc un bon candidat pour réaliser des FOMs et présente un potentiel applicatif dans le domaine de la photonique.

Cependant, l'inconvénient majeur du verre $As_{38}Se_{62}$ est qu'il cristallise lorsqu'il est chauffé à plusieurs reprises et notamment lors de la réalisation de fibres effilées (§ II. 5.2.1). Le système Ge-As-Se a donc été étudié car il présente de fortes similitudes avec le système As-Se. En effet, ce système possède des compositions qui combinent un fort indice de réfraction non-linéaire avec une transparence étendue dans l'infrarouge [17]. Plus particulièrement, la composition $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ s'est révélée être stable vis-à-vis de la cristallisation tout en gardant des propriétés optiques similaires malgré plusieurs étapes d'échauffements [18]. Néanmoins elle présente une cinétique d'oxydation rapide [19].

Contrairement aux deux compositions précédentes, la transmission des fibres de verre TAS ($Te_{20}As_{30}Se_{50}$) s'étend un peu plus loin dans l'infrarouge, c'est-à-dire jusqu'à environ 10,5 µm, c'est pourquoi, il est largement employé pour des applications en spectroscopie infrarouge. Cependant, cette composition ne peut pas être utilisée pour des applications télécoms car elle ne transmet pas à 1,55 µm. Toutefois, ce verre peut être utilisé, tout comme le verre $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$, pour réaliser des fibres effilées car il est suffisamment stable vis-à-vis de la cristallisation.

III. 3.2 Géométrie

Grâce à cette méthode de moulage des verres de chalcogénures, diverses géométries de fibres microstructurées peuvent être réalisées, quelques unes d'entre elles sont rassemblées Figure 9. Elles peuvent être différenciées de plusieurs façons, de part leur caractère monomode ou multimode ou encore, de part la taille de leur cœur.

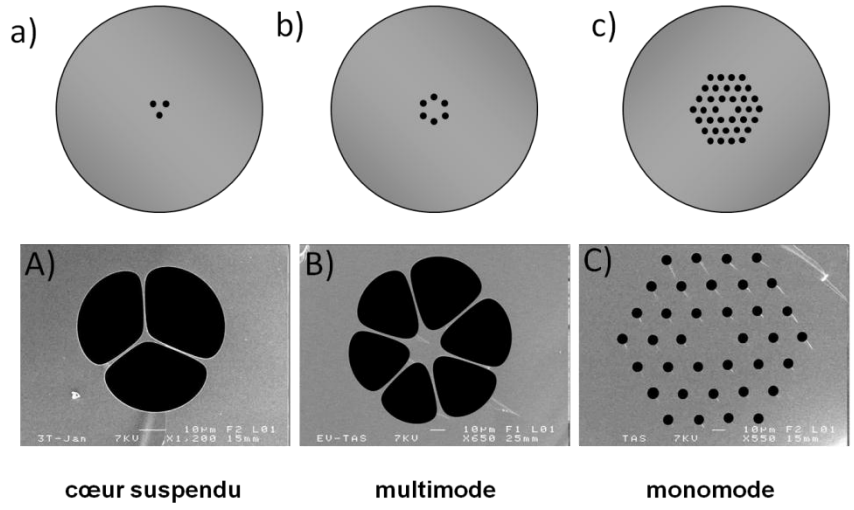


Figure 9 : Représentation schématique de diverses FOMs (a, b et c) et photographie des fibres correspondantes A) Fibre à cœur suspendu, B) Fibre multimode appelée "grapefruit" et C) Fibre monomode.

La fibre A) représente une fibre à cœur suspendu, à caractère multimode. La géométrie n'est pas homothétique à la microstructure de la préforme. En effet, les trous ont été volontairement agrandis à outrance pour éviter la fuite d'énergie par les ponts de matière lors du transport d'un signal lumineux. Dans cette configuration, le diamètre du cœur de la fibre correspond au cercle inscrit dans le cœur à forme triangulaire et est de l'ordre de 3 à 4 µm. Cette fibre est alors considérée comme une fibre à petit diamètre de cœur.

Dans le cas des fibres multimodes comprenant 6 trous (fibre B), appelées couramment *grapefruit fiber*, la géométrie n'est également pas homothétique et le diamètre du cœur est généralement compris entre 20 et 30 µm. Pour finir, la fibre C) représente une fibre monomode comprenant 36 trous, soit 3 couronnes de trous. Typiquement, le cœur de ces fibres varie entre 12 et 30 µm.

Par la suite, seules les fibres à cœur suspendu et à 3 couronnes de trous vont être étudiées car elles présentent de nombreuses applications notamment pour la génération de sources supercontinuum ou la conversion de longueurs d'onde. Les fibres multimodes à 6 trous présentent des difficultés pour maitriser l'épaisseur des ponts de matière au cours du fibrage. En effet, s'ils sont trop épais cela peut entrainer une fuite de l'énergie à l'extérieur du cœur de la fibre. Une nouvelle géométrie comprenant 2 couronnes de trous a été développée, comportant les mêmes caractéristiques, c'est-à-dire un diamètre extérieur de 125 µm et une taille de cœur aux alentours de 12 µm.

III. 3.2.1 Cas des fibres à petit diamètre de cœur

Comme nous venons de le voir, grâce la méthode du moulage, deux catégories de fibres peuvent être réalisées : les fibres à gros diamètre de cœur et les fibres à petit diamètre de cœur. Dans les deux cas, une seule étape de fibrage est nécessaire, néanmoins, il existe différentes applications en fonction de la catégorie de la fibre. Les fibres à gros diamètre de cœur ($Ø_c$>12 µm) sont généralement utilisées pour le transport de signaux infrarouges, multimodes ou monomodes, à 1,55 µm, pour des applications télécom ou dans le moyen infrarouge (2-10 µm).

Les fibres à petit diamètre de cœur ($Ø_c$≈3-4 µm) sont utilisées pour exacerber les propriétés non-linéaires de la fibre. Elles sont utilisées pour la génération de supercontinuum, de la conversion de longueurs d'onde ou encore, la détection optique par champ évanescent. Cependant pour certaines applications, il est nécessaire d'abaisser encore plus le diamètre du cœur de la fibre. Dans ce cas, deux techniques peuvent être utilisées, l'effilement de fibre ou le fibrage en deux étapes. Dans les deux cas, il est nécessaire d'effectuer deux étapes d'étirage et donc un traitement thermique supplémentaire.

III. 3.2.1.1 Fibres effilées (tapers)

L'effilement consiste en une réduction du diamètre du cœur, de la fibre par le biais d'une transition, le plus souvent adiabatique. Celui-ci consiste à échauffer et étirer localement une fibre sur une longueur donnée [20]. Pour cela, différents systèmes ont été dénombrés. La plupart utilisent un ou deux moteurs pour engendrer un déplacement linéaire à vitesse constante des deux extrémités de la fibre dans des directions opposées. Une autre méthode consiste à appliquer une tension constante sur la fibre et non un déplacement à vitesse constante. Un léger poids appliqué à la fibre engendre une tension constante et, dans ce cas, un échauffement insuffisant n'entraîne pas la rupture de la fibre mais simplement l'arrêt de l'étirage.

Une fibre effilée se compose de différentes parties, d'une zone de longueur $L_{effilée}$ qui correspond à la partie de la fibre où le diamètre a été réduit, entourée de deux zones de transition. Selon l'effilement, cette longueur peut varier de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres. Le diamètre extérieur de la fibre passe d'un diamètre $Ø_f$ à un diamètre $Ø_{fe}$ pour la partie effilée. De la même manière, le diamètre de cœur de la fibre $Ø_c$ est réduit pour atteindre un diamètre $Ø_{ce}$. L'effilement conserve l'homothétie de la fibre ce qui implique que le rapport entre le diamètre

extérieur de la fibre et de son cœur est conservé dans la partie effilée appelée également "taper". La Figure 10 est une représentation schématique d'une fibre qui a subi un effilement.

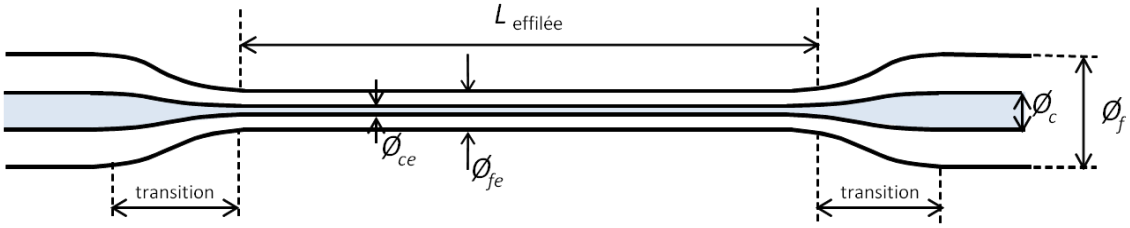


Figure 10 : Représentation schématique d'une fibre effilée.

III. 3.2.1.2 Fibrage en deux étapes

Pour obtenir des FOMs avec de petits diamètres de cœur la technique de fibrage en deux étapes est une alternative à l'effilement. Cette technique consiste en la réalisation d'une préforme intermédiaire et d'un fibrage en deux étapes. Lors de la première étape, une préforme microstructurée est étirée pour obtenir une baguette et non une fibre. A la différence d'une fibre, qui est souple, cette baguette est rigide et possède un diamètre de quelques millimètres. Ensuite celle-ci est insérée à l'intérieur d'un tube manchon dont le diamètre intérieur est légèrement supérieur à celui de la baguette. La préforme intermédiaire, constituée du tube et de la baguette, représentée Figure 11 est alors à nouveau fibrée.

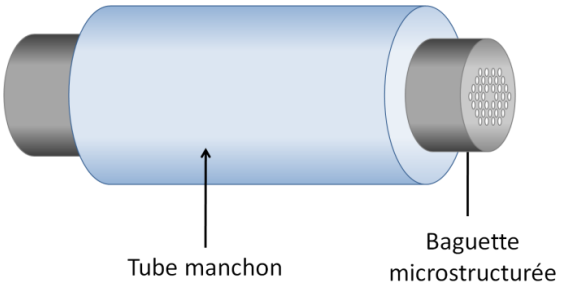


Figure 11 : Schéma d'une préforme intermédiaire constituée d'un tube manchon et d'une baguette, utilisée lors d'un fibrage en deux étapes.

Ces deux techniques permettent d'obtenir des FOMs avec de petits diamètres de cœur tout en conservant un diamètre extérieur compatible avec la manipulation de la fibre, en entrée et en sortie de fibre.

III. 4 Fibre pour la génération d'un supercontinuum

Les sources IR dont nous disposons actuellement sont, entre autres, les corps noirs de type Globar, les sources IR issues des synchrotrons, les OPO ou les QCLs. Cependant les corps noirs présentent une forte divergence et ne sont que très peu lumineux. Les faisceaux IR des synchrotrons sont quant à eux très peu divergents mais peu faciles d'accès. Les OPO présentent de fortes puissances crêtes mais sont néanmoins trop coûteux et volumineux pour être développés à grande échelle. Les sources semi-conductrices sont des solutions à moyen terme car elles présentent une seule conversion électro-optique à haut rendement. De plus, elles sont compactes, fiables et peu onéreuses. C'est pour ces raisons que, depuis quelques années, la recherche basée sur les sources infrarouges s'est

développée. L'une des voies envisagées est de recourir à l'élargissement spectral d'une impulsion lumineuse grâce à des processus non-linéaires par la réalisation d'une source supercontinuum (SC). La réalisation de cette source présente plusieurs avantages qui sont : une forte brillance, une forte cohérence spatiale et une forte directivité. Pour élaborer une telle source, différents paramètres sont à prendre en considération tels que le choix du matériau et la géométrie du guide. Le Tableau 2 répertorie différentes sources infrarouges existantes et une évaluation de chacune d'elles selon plusieurs critères.

Tableau 2 : Tableau rassemblant plusieurs sources infrarouges disponibles comparés à la génération de SC.

		Sources				
		Corps noir	**QCL**	**OPO**	**Synchrotron**	**SC**
Paramètres	Longueur d'onde	++	-	++	++	++
	Encombrement	+++	+++	- -	- - -	++
	Coût	++	-	- -	- - -	?
	Brillance	-	++	++	++	++
	fibré	non	non	non	non	oui

+++ : très performant ; - - - : non performant

III. 4.1 Conditions d'obtention d'un supercontinuum

L'une des applications les plus prometteuses des FOMs en verres de chalcogénures est sans nul doute la réalisation de sources supercontinuum. Elles permettent de combiner à la fois la forte non-linéarité de ces verres, leur transmission étendue dans l'IR mais également la gestion de leur dispersion chromatique à l'aide des diverses géométries des fibres. Les mécanismes physiques impliqués dans le processus de génération d'un SC sont entre autres l'auto-modulation de phase (SPM), le mélange à quatre ondes (FWM), la dynamique liée aux solitons et la diffusion Raman stimulée [21]. Pour prétendre à la génération d'un supercontinuum et pour une meilleure efficacité des effets non-linéaires, la longueur d'onde de la source de pompe doit être légèrement supérieure à la longueur d'onde du zéro de dispersion chromatique (ZDW). Pour cela, la longueur d'onde de pompe doit appartenir au régime de dispersion anormal sans toute fois être trop éloignée du ZDW. Il n'est cependant pas toujours possible de trouver une telle source laser, notamment lorsque les verres utilisés sont très dispersifs, comme c'est le cas pour les verres de chalcogénures.

La première réalisation d'une source supercontinuum dans une fibre à cristaux photoniques en verre de chalcogénures remonte à 2005 [22]. En effet, un élargissement spectral s'étendant de 2,1 à 3,2 µm pour une longueur d'onde de pompe centrée à 2,5µm en régime femtoseconde a été observé en utilisant une FOM As-Se élaborée par *stack-and-draw*.

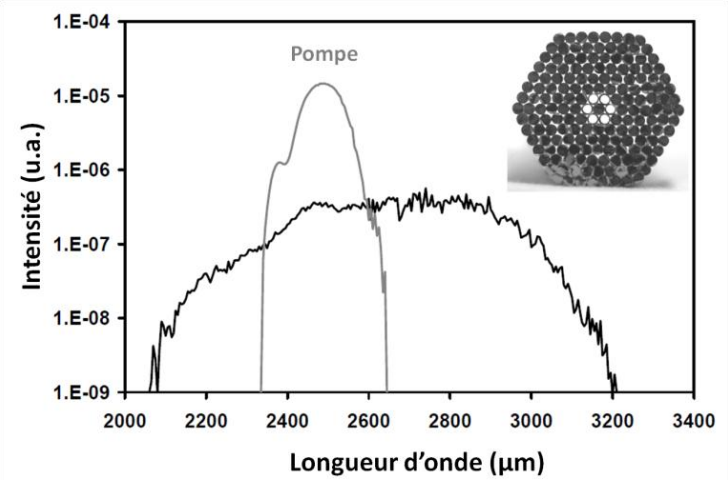


Figure 12 : Supercontinuum infrarouge généré dans 1 mètre de fibre microstructurée As-Se et photographie de la préforme utilisée pour faire la fibre [22].

En 2010, Hu et al. [23] ont montré que la génération d'un supercontinuum dans les fibres de chalcogénures d'As_2Se_3 est essentiellement dû à un processus en deux étapes. Dans un premier temps, le mélange à quatre ondes génère des solitons, qui, dans un deuxième temps, subissent un auto-décalage de fréquence Raman. Le cas le plus favorable est lorsque la longueur d'onde de Stokes qui est générée lors la première étape est la plus grande possible, car cela augmente la largeur de bande finale générée, tout en étant le plus proche du ZDW [24]. La longueur d'onde de Stokes est déterminée par les conditions d'adaptation de la phase qui, à son tour, dépendent des paramètres du guide d'onde. Ces procédés physiques de base sont identiques dans les fibres de silice. Le choix des paramètres définissant le guide d'onde est alors primordial pour pouvoir exacerber les effets non-linéaires et pouvoir gérer entre autre le profil de dispersion. En outre, les paramètres d'impulsion ne sont pas à négliger afin d'optimiser la bande passante.

III. 4.2 Choix de la composition

Comme nous venons de l'évoquer, le profil de dispersion du matériau, mais également celui du guide, sont deux paramètres importants. Les verres de chalcogénures sont des matériaux très dispersifs notamment pour les longueurs d'onde inférieures à 2 µm. La Figure 13 représente l'évolution de la dispersion chromatique pour deux matériaux, un sulfure ($As_{40}S_{60}$) et un séléniure ($As_{38}Se_{62}$) d'arsenic.

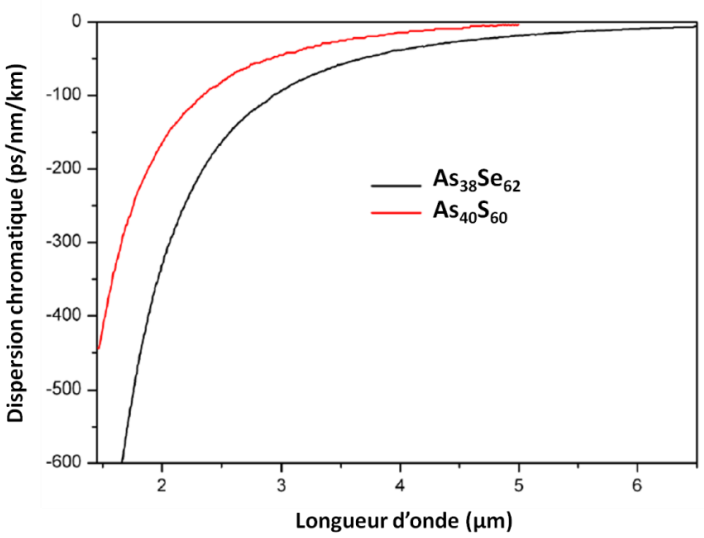


Figure 13 : Dispersion chromatique des verres $As_{38}Se_{62}$ et $As_{40}S_{60}$.

On constate que les verres à base de soufre sont moins dispersifs que les verres au sélénium. La longueur d'onde du zéro de dispersion chromatique (ZDW) du verre $As_{40}S_{60}$ se situe aux alentours de 5 µm alors que celui du verre $As_{38}Se_{62}$ est proche de 7 µm. Dans les deux cas, les ZDWs sont très supérieurs à la longueur d'onde de pompe des sources couramment utilisées pour ce type d'applications (entre 2 et 5 µm).

Malgré un ZDW plus faible que les séléniures, le verre $As_{40}S_{60}$ ne transmet pas au-delà de 6-7 µm. De plus cette composition est plus sensible à l'humidité ce qui cause une dégradation de la fibre du point de vue de sa transmission au cours du temps [19]. Nous avons donc retenu dans un premier temps la composition $As_{38}Se_{62}$. Par la suite, l'étude s'est étendue au verre $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ qui possède théoriquement un seuil de dommage plus élevé et permet l'élaboration de fibres effilées.

III. 4.3 Choix de la géométrie

La dispersion chromatique est approximativement la somme de la dispersion matériau et de la dispersion du guide. Cependant cette dernière n'est pas fixe et peut être modulée en fonction de la géométrie du guide. Ainsi il est possible de jouer sur les paramètres optogéométriques de la fibre afin de décaler la longueur d'onde du zéro de dispersion vers la longueur d'onde de pompe (cf. Figure 14).

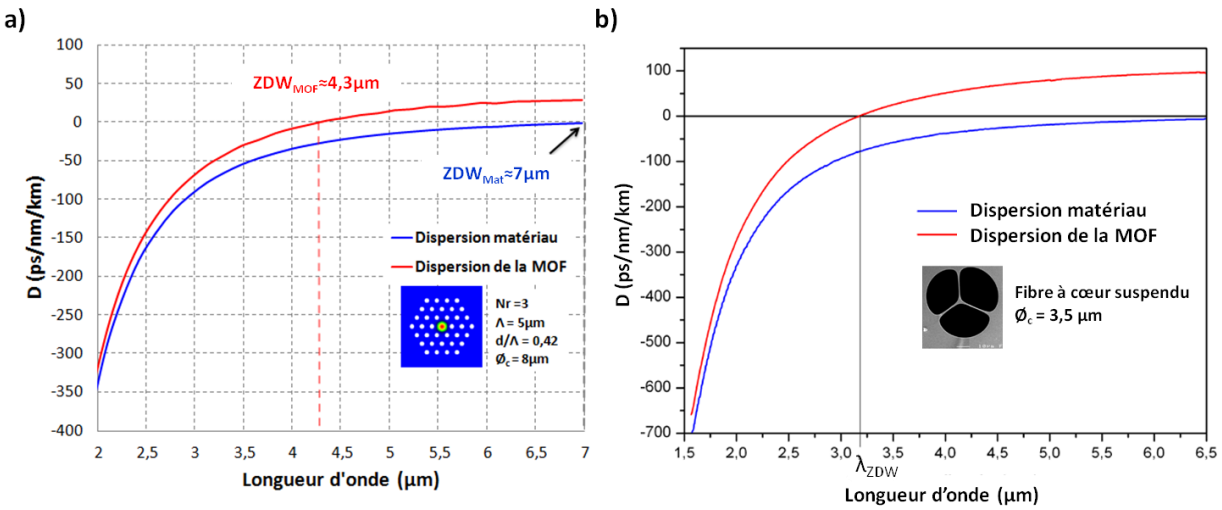


Figure 14 : Comparaison entre : a) la dispersion matériau du verre $As_{38}Se_{62}$ et celle d'une FOM [25], b) du matériau et d'une fibre à cœur suspendu [26].

L'avantage des FOMs est de pouvoir faire varier la courbe de la dispersion chromatique sur une large plage de longueurs d'onde et de pouvoir ajuster le ZDW à une longueur d'onde plus faible que celui du matériau. Pour cela, il faut faire varier la taille du cœur et la fraction d'air entourant celui-ci. A titre d'exemple, la Figure 14 représente la dispersion d'un matériau et de deux fibres microstructurées réalisées à partir de ce matériau, une fibre 3 couronnes et une fibre à cœur suspendu. On constate que la dispersion du matériau est de 7,25 µm et que celle des fibres sont de 4,3 µm et 3,15 µm pour la fibre à 3 couronnes et la fibre à cœur suspendu respectivement.

Pour obtenir des FOMs avec de petits diamètres de cœur, la technique de fibrage en deux étapes est une alternative envisageable. Pour cela, il suffit d'étirer une préforme microstructurée en une baguette rigide de plusieurs millimètres et non en une fibre. Cette dernière est alors insérée dans un tube en verre et l'ensemble est à nouveau fibré. Cette technique permet d'obtenir des FOMs avec des diamètres de cœur inférieur à 5 µm (cf. III. 3.2.1.2). L'avantage d'une telle géométrie est l'élaboration de fibres à petits diamètres de cœur présentant un caractère monomode [18]. En effet, les configurations à cœur suspendu présentent quant à elles un fort caractère multimode. Pour finir, l'élaboration de fibres effilées permet également d'atteindre des tailles de cœurs de quelques micromètres (cf. III. 3.2.1.1). Récemment un supercontinuum s'étendant jusqu'à 8,5 µm avec une puissance de 50 mW, dont 20 mW > 4,5 µm, a été obtenu avec une telle fibre. Ce résultat est prometteur pour l'utilisation de fibres effilées pour la réalisation de supercontinuum moyen infrarouge à forte brillance.

III. 4.4 Réalisation d'une source SC s'étendant de 1,7 à 7,5 µm

Une fibre à cœur suspendu est donc un bon candidat pour pouvoir exacerber des effets non-linéaires et aboutir à la génération d'une source SC. Grâce à une telle fibre d'$As_{38}Se_{62}$ possédant un $Ø_c$≈4,5 µm, un SC s'étendant de 1,7 à 7,5 µm a été obtenu [2]**.** Pour cela, la source utilisée est un amplificateur optique paramétrique (OPA) fonctionnant dans l'infrarouge moyen. Il se compose d'un laser pulsé à l'Yb^{3+} de haute puissance pour pouvoir pomper un cristal PPLN (Periodically Poled Lithium Niobate*)* de 10 mm de long. Ce laser semi-conducteur accordable a été utilisé pour générer une lumière de 3,3

à 4,7 µm. La puissance moyenne de sortie de cet OPA moyen infrarouge est de 250 mW jusqu'à 4 µm avec une durée d'impulsion de 320 fs avec un taux de répétition de 21 MHz. La Figure 15 représente un schéma du dispositif expérimental mis en place pour générer le supercontinuum.

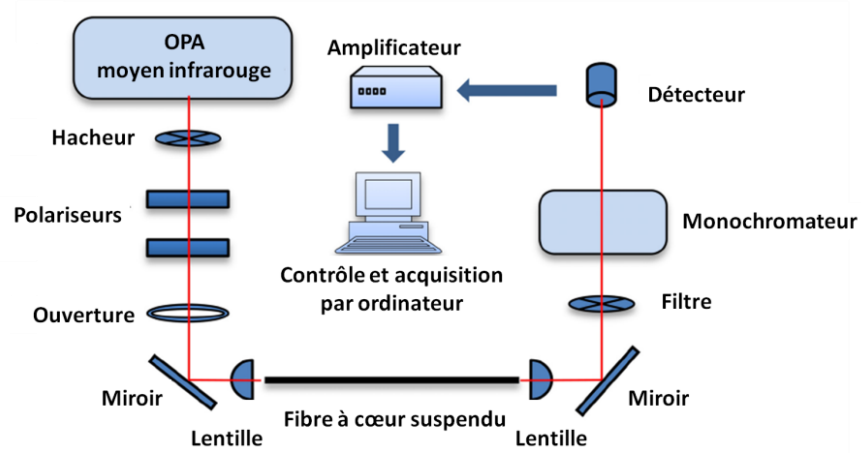


Figure 15 : Schéma du dispositif expérimental.

La fibre à cœur suspendu d'$As_{38}Se_{62}$ ayant un diamètre de cœur de 4,5 µm a été fabriquée par la technique du moulage. Une image MEB de la section transverse du cœur de la fibre est représentée Figure 16 a). La transmission du cœur de la fibre jusqu'à 8 µm a été vérifiée à l'aide d'un spectromètre FTIR, mais en raison d'une faible intensité de la lumière en sortie de fibre, il n'a pas été possible d'extraire les pertes de celle-ci par cette mesure. Cependant, il est possible de les estimer à partir des pertes d'une fibre à cœur suspendu avec 6 trous et un diamètre de cœur de 20 µm par la méthode du cut-back. Les pertes de cette seconde fibre sont mesurées par un FTIR entre 1,4 et 8,5 µm et sont représentées dans la Figure 16 a) par la courbe en noir. Il a été démontré que, en diminuant la taille de cœur d'une fibre, les pertes de la fibre augmentent en raison de microdéformations [27-29]. Trolès et al. [30] ont caractérisé les pertes d'une fibre microstructurée $As_{38}Se_{62}$ similaire à celle utilisée ici. Ils ont constaté, à 1,55 µm, qu'une fibre à cœur suspendu de 3 µm de cœur avait des pertes en excès d'environ 0,4 dB/m par rapport à une même fibre ayant un cœur suspendu de 20 µm. Pour estimer les pertes optiques de notre fibre, nous avons donc ajouté arbitrairement 0,4 dB/m par rapport à la mesure des pertes de la fibre à cœur suspendu de 20 µm de cœur et extrapolé les pertes sur toute de la fenêtre de transmission à 1µm et 10 µm. De plus, cette estimation est conforme à la mesure à 1,55 µm qui montre bien un excédant de pertes de 0,4 dB/m entre la fibre à petit cœur et la fibre à gros cœur. Les pertes totales estimées sont représentées par la courbe rouge en pointillés sur Figure 16 a). La bande d'absorption à 4,3 µm est due à la présence de CO_2 et les bandes à 2,9 et 6,2 µm sont dues, respectivement, à la présence de liaisons O-H et d'eau moléculaire.

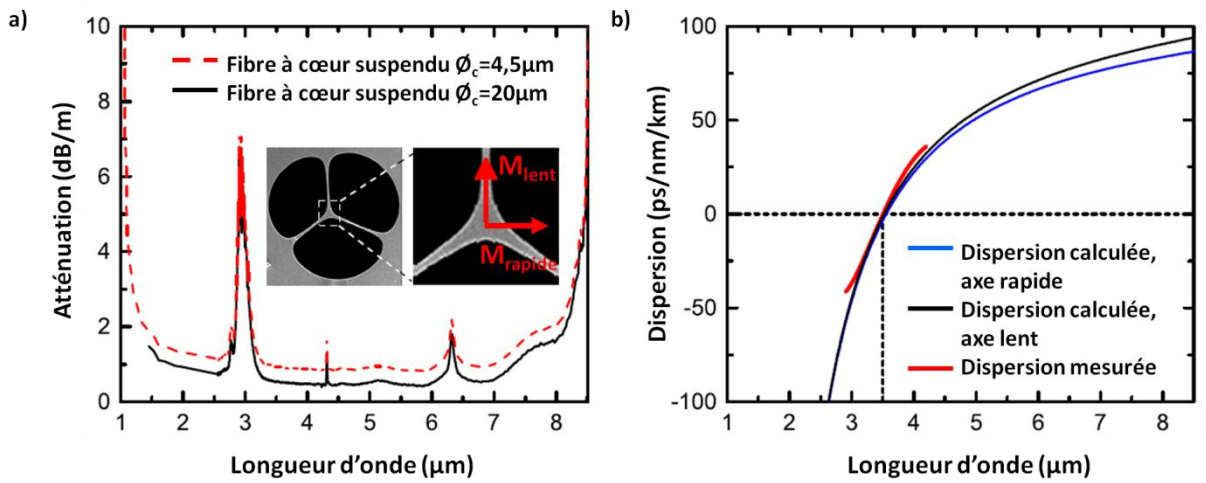


Figure 16 : a) Pertes mesurées de la fibre 6 trous avec un diamètre de cœur de 20 µm (courbe noire) et celles estimées de la fibre à cœur suspendu de 4,5 µm (courbe pointillée rouge). Encart: image MEB la fibre à cœur suspendu de 4,5 µm de cœur et un zoom sur les axes de polarisation lente et rapide, et b) Dispersion mesurée (en rouge) et dispersion calculée pour l'axe lent et rapide (en noir et bleu respectivement) .

La dispersion de la fibre, et en particulier la position du ZDW, est d'une grande importance pour le processus de génération de SC [31-33]. Basées sur la géométrie de la fibre et l'indice de réfraction de l'$As_{38}Se_{62}$, les dispersions de l'axe lent et de l'axe rapide de la fibre ont été calculées à l'aide de COMSOL Multiphysics® et sont illustrées sur la Figure 16 b). En raison de sa géométrie, la fibre est légèrement biréfringente avec une biréfringence de $4{,}2.10^{-4}$ à 3,5 µm. L'effet de la génération de SC dans une fibre biréfringente a été montré par Deng et al. [34], cependant aucune différence en raison de l'orientation de la fibre n'a été constatée, ni lors de la mesure de la dispersion, ni lors de la génération du supercontinuum. Ainsi, aucun soin particulier n'a été pris pour orienter la fibre pour rendre compte de la biréfringence. La dispersion de la fibre à cœur suspendu a été mesurée en utilisant l'interférométrie spectrale en lumière blanche à l'aide d'une source de supercontinuum fibrée ZBLAN en générant de la lumière entre 1,5 et 4,5 µm, en collaboration avec la Technical University of Danemark (DTU). La dispersion a été mesurée entre 2,9 et 4,2 µm et est représentée par la courbe rouge sur la Figure 16 b). On constate un bon accord entre la dispersion mesurée et calculée. De plus, le ZDW mesuré est de 3,50 µm tandis que le ZDW calculé est de 3,52 µm et 3,55 µm pour l'axe lent et l'axe rapide, respectivement.

La Figure 17 résume les expériences et simulations pour différentes longueurs d'onde de pompe allant jusqu'à 4,7 µm, réalisées également avec le DTU. Dans les expériences, en raison des différentes efficacités de couplage d'entrée, les puissances crêtes varient de 5,3 à 5,7 kW, malgré le maintien à débit constant des puissances d'entrée aux diverses longueurs d'onde de pompe. Les simulations basées sur l'équation de Schrödinger non linéaire généralisée (GNLSE) sont en bon accord avec les spectres mesurés. En outre, des simulations ont confirmé que la génération du SC a été initiée par l'auto-modulation de phase, qui en est la cause primordiale, suivie par la dynamique de solitons et le décalage en auto-fréquence des solitons, qui ont augmenté avec l'augmentation longueur d'onde de la pompe dans le régime de dispersion anormale.

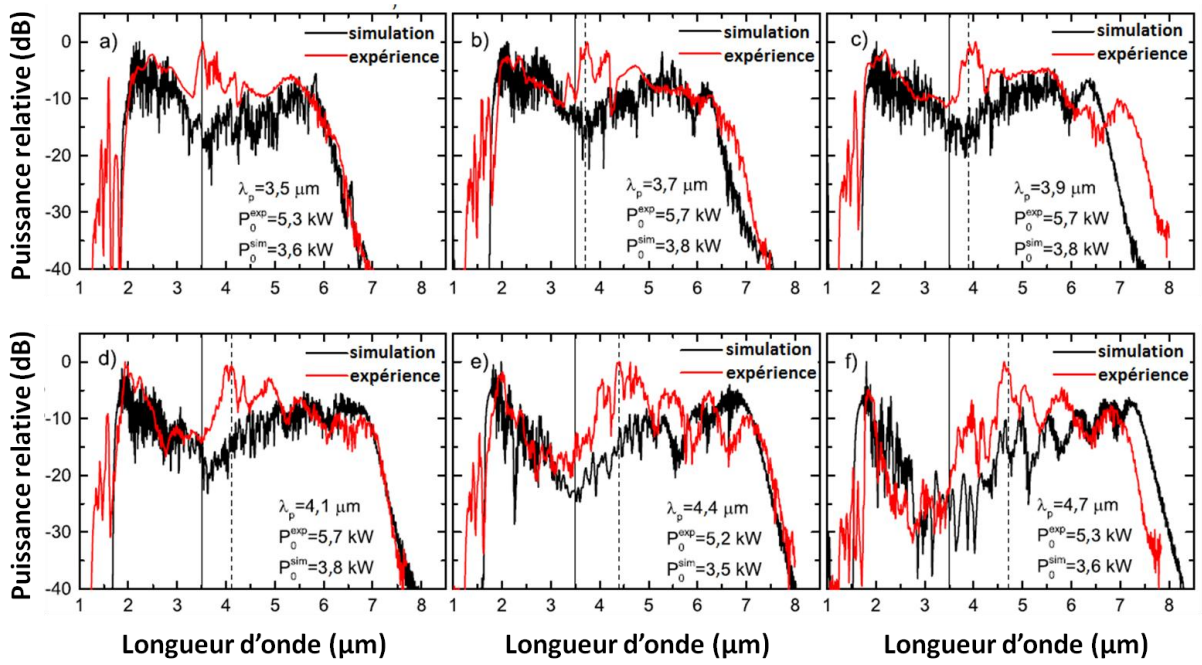


Figure 17 : Comparaison entre les simulations (noir) et des expériences (rouge) de la génération de SC avec six longueurs d'onde de pompe différentes (ligne verticale en pointillé). La ligne continue verticale indique la position du ZDW.

III. 5 Vers des sources fibrées, les lasers à cascade quantique (QCLs)

La réalisation d'une source laser opérant dans le moyen infrarouge est actuellement un sujet en plein expansion. Parmi les technologies disponibles, il existe les lasers à semi-conducteurs basés sur la conversion électro-optique à haut rendement. Ils présentent l'avantage d'être fiables, compacts et peu onéreux comparés aux OPO (Oscillateurs Paramétriques Optiques) ou à des sources cohérentes basées sur la génération de différence de fréquences (DFG), par exemple. Les lasers à cascade quantique sont des lasers semi-conducteurs fonctionnant à température ambiante en mode pulsé ou continu. Selon le matériau utilisé, ils peuvent émettre dans la gamme de longueurs d'onde du moyen infrarouge (cf. Tableau 2).

Le premier QCL a été réalisé au laboratoire Bell en 1994 par Faist et al. [35]. Le principe de fonctionnement des QCLs est différent de celui mis en jeu dans les diodes lasers. Contrairement aux diodes lasers, la transition radiative ne se fait pas par recombinaison électron-trou à travers la bande interdite du matériau semi-conducteur (transition inter-bande), mais par une transition optique d'un électron entre des niveaux quantifiés de la bande de conduction (transition intra-bande). La transition radiative s'effectue à l'intérieur de la bande de conduction, entre des états quantifiés, dans des hétérostructures à puits quantiques. Ceci permet d'atteindre de faibles différences de niveau d'énergie et donc de grandes longueurs d'onde. La transition radiative a lieu dans la bande de conduction et met en jeu un seul type de porteur, un électron, c'est pourquoi le laser est dit unipolaire. La longueur d'onde d'émission ne dépend donc pas directement de l'énergie de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs utilisés mais principalement de la zone active du QCL formée par l'empilement des couches de matériaux semi-conducteurs. Ce sont les épaisseurs de chacune de ces couches, formant l'hétérostructure, qui permet d'obtenir des états quantiques avec une grande liberté. Cette flexibilité dans la fabrication des QCLs est unique et très attractive pour la

fabrication de lasers sur une large plage spectrale s'étendant jusqu'au térahertz (THz), soit de 2,5 à 160 µm [36]. Les meilleures performances sont cependant obtenues dans la bande située entre 4 et 10 µm. Deux familles de composants QCL peuvent être définies en fonction des applications : les sources de forte puissance, utilisées dans les systèmes de contre-mesures optiques pour le brouillage ou l'aveuglement des détecteurs moyen infrarouge, ou les sources mono-fréquences et accordables pour la détection d'espèces chimiques ou le contrôle des procédés industriels.

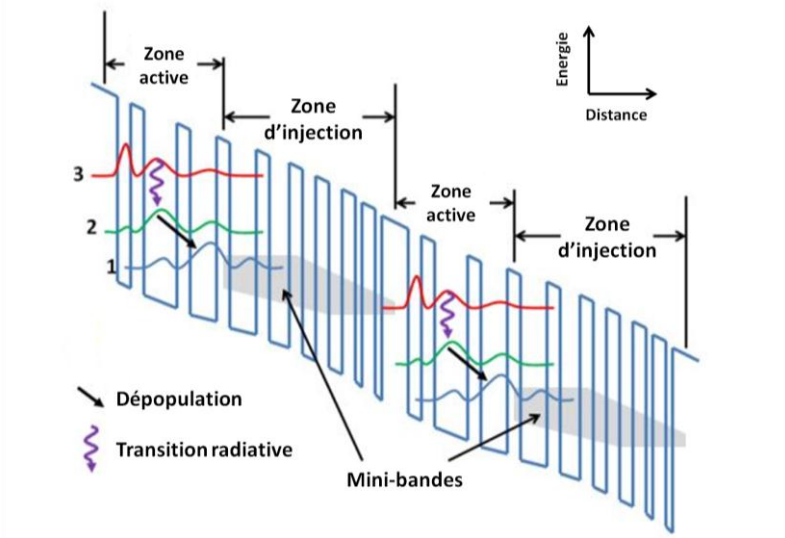


Figure 18 : Diagramme de bandes d'un QCL comprenant deux périodes où chaque période comprend une zone active et une zone d'injection [37].

La Figure 18 représente le diagramme de bandes d'un QCL montrant les niveaux d'énergie de deux périodes. Une période est constituée de deux zones : une zone active où a lieu la transition radiative et une zone de transport où ont lieu l'injection et l'extraction des électrons. Ce type de laser est basé sur un système à trois niveaux. La zone active est composée d'un ou plusieurs puits de potentiel. Les électrons, injectés par la zone d'injection précédente, se trouvent sur le niveau excité 3, ils se désexcitent par émission radiative vers le niveau inferieur 2, puis rapidement, sur le niveau fondamental 1. La zone d'injection correspond quant à elle au niveau de plus basse énergie d'une zone active et au niveau de plus haute énergie de la zone active suivante. Elle a donc deux fonctions : faciliter le dépeuplement du niveau 2 en vidant le niveau 1 dans une zone active et injecter les électrons par effet tunnel sur le niveau 3 de la zone active suivante. Les électrons décrivent ainsi une cascade en émettant chacun idéalement autant de photons qu'il n'y a de périodes en passant d'une zone active à l'autre d'où le terme de cascade quantique. Les QCLs peuvent fournir des puissances importantes pouvant aller de 1 mW à ≈1 W compte tenu qu'un seul électron peut produire plusieurs photons.

Les sources QCLs présentent donc de nombreux avantages et couplées à une fibre en verre de chalcogénures, cela permet la réalisation d'une nouvelle source fibrée émettant dans l'IR. D'un point de vue pratique, les QCLs fibrés présentent plusieurs avantages :

- le déport du faisceau laser
- faciliter la maintenance avec la possibilité de remplacer un QCL fibré sans modifier les alignements optiques

- une meilleure qualité de faisceau que celui sortant du laser grâce à l'utilisation d'une fibre monomode

Une collaboration avec la société mirSense, qui réalise des sources QCLs, a donc été entreprise. Dans un premier temps, des tests de couplage et de tenue en flux de puissance ont été réalisées avec des FOMs $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ avec un diamètre extérieur de 125 µm et un diamètre de cœur de 13 µm. Au cours de ces tests préliminaires la propagation monomode à 4,7 µm, 5,6 µm et 7,4 µm a été confirmée et une puissance de 96 mW a été obtenue à la sortie d'une fibre monomode à 4,7 µm. Ensuite plusieurs FOMs $As_{38}Se_{62}$ mises en connecteur ont été étudiées. Les expérimentations ont permis d'aboutir à un prototype composé d'un QCL sous boitier butterfly fibré avec une FOM $As_{38}Se_{62}$ (cf. Figure 19). Les pertes totales sur 50 cm du prototype sont d'environ 4 dB à 7,4 µm (pertes linéiques de 0,25 dB, pertes par réflexion de Fresnel de 2 dB et pertes de couplage de 1,75 dB). Celui-ci a été présenté au salon Laser World of Photonics à Munich en juin 2015. Il présente une propagation monomode et il se compose d'une FOM $As_{38}Se_{62}$ avec des pertes optiques faibles entre 3 et 10 µm (0,25 dB/m) et une ouverture numérique de 0,45. Sa puissance optique moyenne est d'environ 10 mW et il est pourvu de connecteurs FC/PC pour faciliter son utilisation.

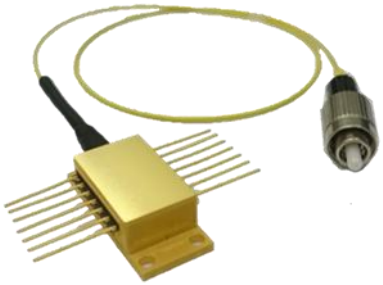


Figure 19 : Prototype d'un QCL fibré avec FOM AsSe monomode de 13 µm de cœur.

Une étude a également été menée pour estimer la quantité de rétro-réflexion optique, appelé aussi *feedback* optique, qui survient à la face d'entrée d'une FOM en verre de chalcogénures. Les mesures du seuil du laser du QCL fibré, combinées à une étude analytique d'un modèle prenant en compte la rétroaction optique du laser, permettent d'estimer la quantité de rétro-réflexion optique entre 11% et 15% en fonction de la qualité de la clive de la fibre. Bien que cela reste en dessous de la frontière du régime chaotique, ceci est suffisant pour modifier profondément le spectre optique d'un QCL. Par conséquent, pour des applications telles que la spectroscopie de gaz, où la forme du spectre optique est d'une importance primordiale, l'utilisation d'isolateurs optiques infrarouge moyen peut être nécessaire pour les QCLs fibrés afin qu'ils soient pleinement exploités. Ce phénomène parasite est induit soit par une réflexion sur une extrémité de la fibre, soit par la diffusion Rayleigh. Il est défini comme étant le pourcentage de puissance émise qui est réfléchi vers le laser. La rétro-réflexion optique peut alors améliorer ou détériorer les propriétés du laser. Pour réduire la rétro-réflexion optique qui se produit à la face d'entrée d'une fibre de chalcogénures, qui est ensuite re-réfléchie dans le QCL, le clivage de la fibre avec un léger angle ou une légère inclinaison de la fibre permettrait de détourner la lumière réfléchie loin de la facette d'entrée du QCL. L'ajout d'un revêtement anti-réfléchissant peut également être envisagé. En outre, le développement d'isolateurs optiques compacts moyen infrarouge pourraient être intégrés lors de la réalisation du laser, ceci serait crucial pour les applications de QCLs fibrés telles que la détection de gaz par spectroscopie d'absorption.

Pour finir, l'une des particularités des QCLs réside dans le fait qu'ils sont polarisés linéairement dans la direction verticale. En effet, la polarisation est verticale si le laser est posé horizontalement car le champ électrique est perpendiculaire au plan formé par les différentes couches de semi-conducteurs c'est-à-dire suivant l'axe de croissance. Ceci est dû à une règle de sélection de mécanique quantique interdisant l'émission dans le sens horizontal, lié au caractère inter-sous-bande de la transition radiative. C'est compte tenu de cette caractéristique des QCLs que la réalisation d'une fibre à maintien de polarisation a été par la suite étudiée et mise en œuvre.

III. 6 Fibre à maintien de polarisation (FMP)

III. 6.1 Introduction des principes de base

Les fibres à maintien de polarisation (FMPs) permettent la propagation de signaux optiques à polarisation constante tout au long d'une fibre. Les avantages des FMPs consistent à réduire la dispersion modale de polarisation et éliminer les effets de la dépendance à la polarisation. Il existe deux types de biréfringence :

- la biréfringence de forme est obtenue en créant un cœur elliptique [38].
- la biréfringence de contrainte est due à la présence de contraintes générées par des zones de stress mécanique induites principalement par des dopages spécifiques, c'est le cas des fibres PANDA [39] et bow-tie [40].

La Figure 20 rassemble plusieurs exemples de FMPs.

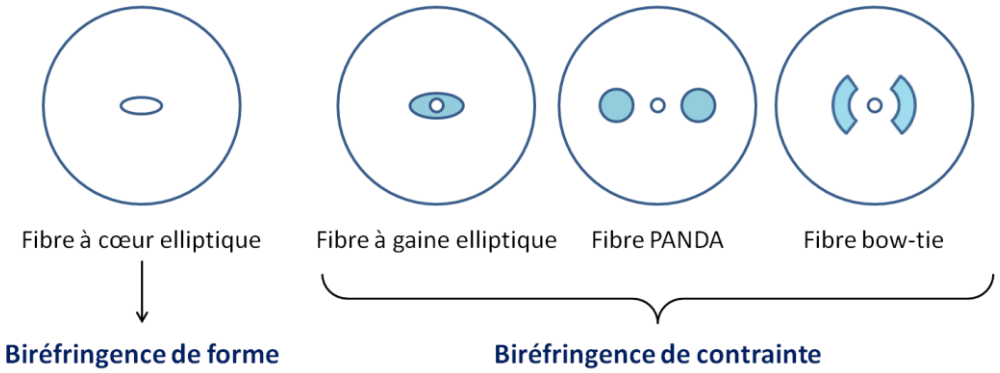


Figure 20 : Représentation schématique de différentes fibres à maintien de polarisation.

Dans une fibre monomode, le mode fondamental se compose en réalité de deux modes polarisés orthogonalement. Une FMP est une fibre que l'on rend biréfringente, par conséquent elle présente des propriétés de propagation différentes selon la polarisation du signal qui s'y propage. Elle se caractérise par un axe lent et un axe rapide qui ont des indices optiques différents et par conséquent des vitesses de propagation différentes, ce qui provoque le retard d'un mode par rapport à l'autre. A cause de cette différence de vitesses de propagation, les FMPs ne sont pas utilisées pour des transmissions à longue distance mais plutôt à l'intérieur de systèmes de télécommunications ou pour des mesures d'interférométrie.

La valeur moyenne du retard entre les deux états principaux de la polarisation est caractérisée par la dispersion modale de la polarisation (PMD pour Polarized Mode Dispersion). Elle correspond à l'élargissement de l'impulsion lumineuse suivant les modes propres de polarisation (cf. Figure 21). De plus, elle varie comme la racine carrée de la longueur et s'exprime en $ps.km^{-1/2}$.

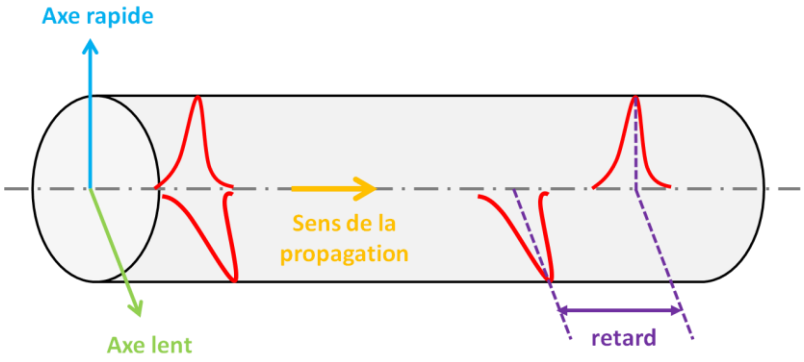


Figure 21 : Principe de la dispersion modale de polarisation (PMD).

La modélisation des FMPs en verres de chalcogénures ont fait l'objet de plusieurs publications [41-43] mais aucune réalisation n'a été relatée, l'essentiel des papiers reposent donc sur des simulations numériques. Cependant dans le domaine du moyen infrarouge, les FMPs trouvent leur d'intérêt dans des appareils où une source infrarouge à large bande avec cohérence et une brillance élevée sont nécessaires, comme par exemple dans des microscopes ou des capteurs à résonance plasmonique de surface [44-46]. De plus, les FMPs permettent d'éviter la mise en place d'éléments additionnels de polarisation dans les systèmes optiques, évitant ainsi la réduction de l'intensité du signal IR et la génération d'un rapport signal sur bruit plus élevé. En outre, pour réduire les instabilités environnementales dues aux vibrations mécaniques et aux variations de température de la source, une FMP peut remplacer un contrôleur de polarisation couplé à une fibre monomode. De plus, les FMPs en verres de chalcogénures, avec leur forte biréfringence et leur forte non linéarité, sont des candidats prometteurs pour la réalisation de dispositifs tout optiques de détection [41].

III. 6.2 Géométrie et simulation numérique théorique

Pour réaliser les FMPs, les fibres optiques microstructurées (FOMs) fournissent de nouvelles solutions pour atteindre une forte biréfringence. Ainsi, une biréfringence élevée peut être obtenue en concevant un agencement asymétrique des trous d'air composés de deux diamètres de trous différents placés le long des axes orthogonaux de la fibre tout en étant à proximité du cœur [47, 48]. Cette modification de la symétrie de la structure des fibres se traduit par une augmentation de la différence d'indice de réfraction effectif entre les deux modes de polarisation orthogonaux. Une structure asymétrique peut également être obtenue à l'aide d'une FOM, non seulement en modifiant la taille des trous d'air à proximité du cœur [48, 49], mais aussi en changeant la forme des trous d'air [50], ou en introduisant des contraintes mécaniques comme illustré dans [51]. De plus, il a été démontré que la biréfringence des fibres optiques à maintien de polarisation microstructurées en silice (FOM-MP) peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{-3}, ce qui est un ordre de grandeur supérieur à celui des fibres PANDA ou *bow-tie* en silice [52]. Récemment, sur la base de ces études, les conceptions de FOMs-MP en silice puis des FOMs-MP de chalcogénures ont été théoriquement étudiées [42, 43].

III. 6.3 Fabrication d'une FOM-MP en verre de chalcogénures

Compte-tenu des dernières simulations numériques sur le sujet, nous avons entrepris la réalisation d'une FOM-MP en chalcogénures. Pour cela, la géométrie de la fibre se compose de trois couronnes de trous d'air formant un arrangement hexagonal. Ce nombre de couronnes est suffisant pour

réduire les pertes de confinement grâce à un fort contraste d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine microstructurée. La biréfringence est induite par la présence de deux trous de plus grand diamètre diamétralement opposés sur la première couronne. Le diamètre de ces deux trous, noté d_h, est supérieur à celui des trous d'air de la gaine (noté d). La biréfringence des FOMs-MP de silice, présentant une géométrie similaire, a été largement étudiée en faisant varier la forme des trous d'air et par conséquent la fraction d'air entourant le cœur [52-54]. Ici, le ratio d/Λ et le pas (Λ) de notre FOM en verre de chalcogénures ($As_{38}Se_{62}$) sont fixés à 0,45 et 8 µm respectivement, ce qui rend monomode la FOM-MP sur la plage de longueur d'onde 2-12 µm [55]. En collaboration avec PERFOS, la plateforme technologique de Photonics Bretagne, une géométrie de fibre a été simulée et proposée afin de nous guider dans la réalisation d'une telle fibre. Un moule spécifique a alors été réalisé afin d'obtenir une préforme présentant deux tailles de trous différentes (cf. Figure 22).

Pour réaliser le fibrage, la préforme est installée dans une enceinte de silice sous flux d'hélium pour obtenir un environnement inerte autour du verre afin d'éviter toute trace d'humidité dans l'enceinte. Lors du fibrage, les diamètres des trous sont contrôlés par l'application d'une pression d'un gaz inerte (He) dans les trous de la préforme. Aucune différence de pression n'est appliquée lors du fibrage, en effet la même pression est appliquée dans tous les trous de la préforme.

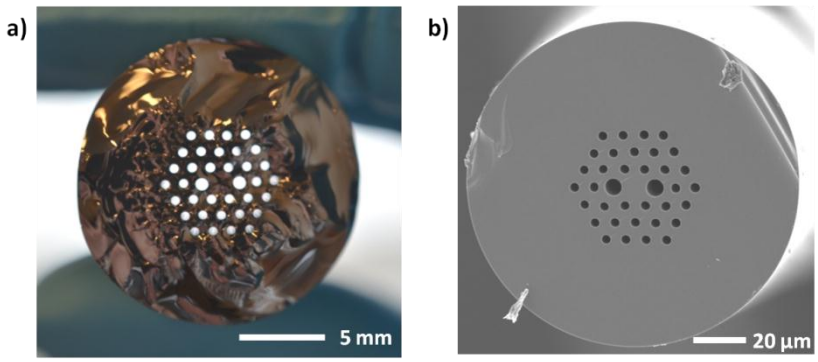


Figure 22 : a) Photographie de la préforme microstructurée de la future FOM-MP et b) image MEB de la FOM-MP.

La Figure 22 a) représente la photographie de la préforme microstructurée à maintien de polarisation qui a été obtenue par la méthode du moulage. Celle-ci possède 3 couronnes de trous d'un diamètre de 460 µm (d) espacés de 1350 µm (Λ) et avec un diamètre extérieur de 16 mm. Dans le cas présent, deux gros trous diamétralement opposées sont présents sur la première couronne avec un diamètre de 650 µm (d_h). La Figure 22 b) est une image MEB de la fibre obtenue, elle possède un diamètre extérieur de 125 µm et un diamètre de cœur de 9 µm. De plus, les trous entourant le cœur ont un pas de 7,64 µm (Λ) et des diamètres de 3,46 µm (d) pour les petits trous et 6,43 µm pour les gros trous (d_h).

III. 6.4 Caractérisation de la FOM-MP

La propagation de la lumière dans le cœur de la fibre a été mise en évidence par l'injection d'une lumière monochromatique à 3,39 µm provenant d'un laser He-Ne. L'image en champ proche et le profil 3D à la sortie de la fibre ont été visualisés à l'aide d'une caméra infrarouge FLIR fonctionnant entre 3 et 5 µm. Ceux-ci sont représentés sur la Figure 23. La distribution de champ est semblable à une fonction gaussienne dans toutes les directions, ce qui indique un comportement monomode à 3,39 µm. La fibre est alors monomode à cette longueur d'onde et également au-delà pour toutes

longueurs d'onde appartenant à sa plage de transmission. De plus, on peut noter que le profil gaussien en sortie de fibre ne change pas quelle que soit la courbure de la fibre.

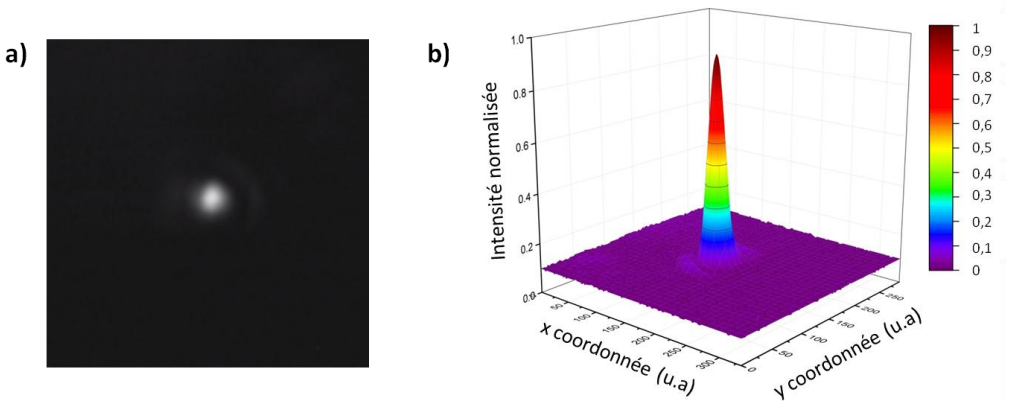


Figure 23 : a) Observation en champ proche d'un faisceau monochromatique à 3,39 µm en sortie de la FOM-MP et b) Représentation 3D de la distribution du champ proche en intensité.

Les pertes optiques de la FOM-MP $As_{38}Se_{62}$ ont été mesurées avec un spectromètre à transformée de Fourier équipé d'un détecteur MCT refroidi. Celles-ci ont été déterminées par la technique du *cut-back* et sont représentées Figure 24. Pour obtenir les pertes optiques du cœur de la FOM, un alliage Ga-Sn est appliqué sur la surface de la fibre pour éliminer les modes guidés se propageant dans la gaine. La fibre transmet la lumière entre 2 et 8,5 µm, avec un minimum d'atténuation d'environ 0,3 dB/m à 6 µm. La courbe d'atténuation présente des bandes d'absorption extrinsèques à 2,9 µm, 4,26 µm et 6,3 µm attribués à la présence de groupements O-H et de molécules de CO_2 et H_2O, respectivement. Par ailleurs, les pertes optiques à 1,55 µm ont été mesurées et sont d'environ 0,9 dB/m.

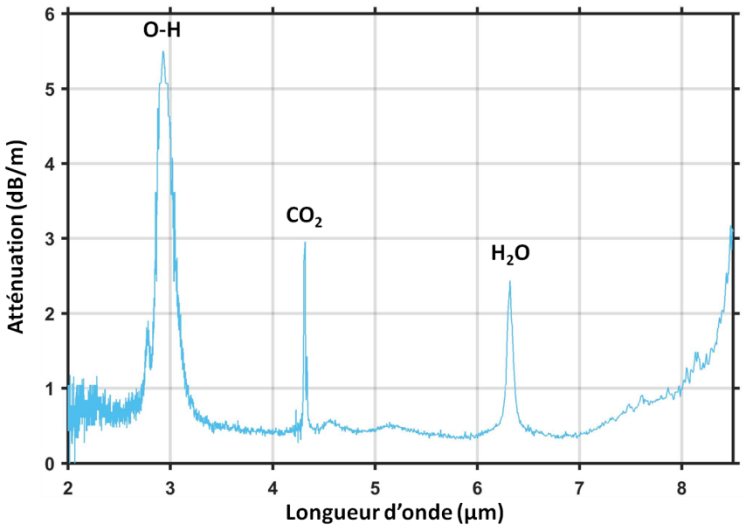


Figure 24 : Pertes optiques du cœur de la FOM-MP.

III. 6.5 Calcul de la biréfringence

La FOM-MP présente quelques imperfections dans sa structure (cf. Figure 25 a) qui sont survenues au cours de sa fabrication. Ces petites irrégularités, telles que la variation de la taille des trous et/ou

de leur position, ou une légère déformation de leur forme, altèrent la symétrie idéale de la fibre. Pour estimer le plus précisément possible la biréfringence de celle-ci, il est nécessaire de procéder à la simulation de la géométrie réelle. Par conséquent, un outil basé sur la méthode des éléments finis (MEF) pour résoudre l'équation d'Helmholtz sous sa forme vectorielle est utilisé afin d'analyser les propriétés de cette FOM. Ceci a permis d'obtenir une description vectorielle des champs électriques et magnétiques définie à partir de l'image MEB de la fibre réalisée (cf. Figure 25 a) et ceci traduit par l'obtention d'un "masque". D'après cette image MEB, les trous d'air apparaissent en noir et le verre de chalcogénures en gris clair. Au moyen d'un traitement numérique qui consiste à comparer la noirceur de chaque point de l'image MEB à une échelle de niveau de gris, la taille et la position de chaque trou d'air peuvent être déterminées avec précision. La Figure 25 a) représente à la fois les contours et les valeurs moyennes des diamètres des trous d'air qui ont été déduites par traitement d'image et ceux-ci sont reportés sur la figure. Les paramètres optogéométriques moyens d_h, d et Λ sont également déduits à partir de l'image MEB et sont égaux à 6,43 µm (d_h/Λ = 0,84), 3,46 µm (d/Λ = 0,45) et 7,64 µm, respectivement.

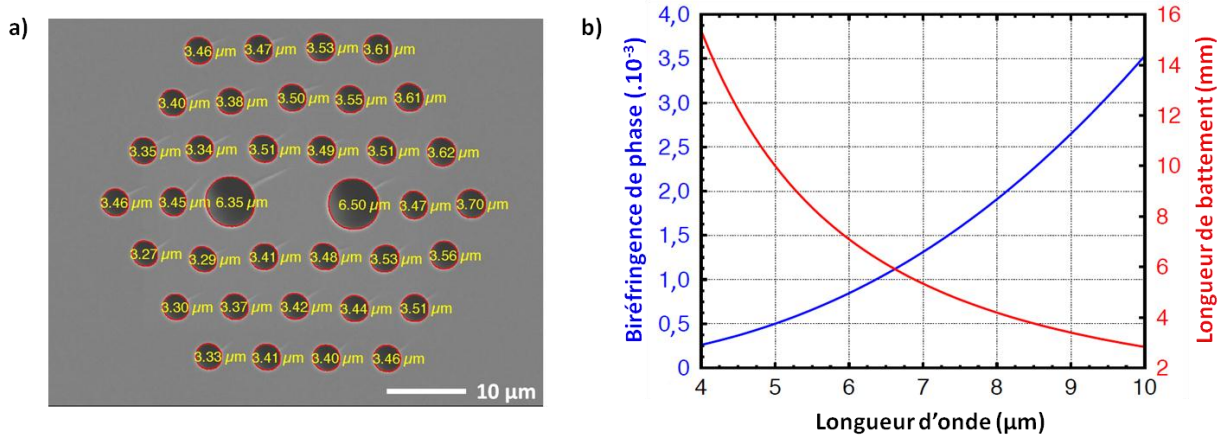


Figure 25 : a) Image MEB avec le masque défini par la MEF et le diamètre moyen de chaque trou défini par traitement d'image et b) Biréfringence de phase et longueur de battement de la FOM-MP fabriquée en fonction de la longueur d'onde entre 4 et 10 µm.

Enfin, les indices de réfraction effectifs des deux modes de polarisation orthogonaux HE_{11} sont calculés en résolvant les équations de Maxwell à chaque nœud du réseau et la biréfringence totale de phase B en est simplement déduite. La biréfringence de phase est définie comme étant :

$$B(\lambda) = n_y(\lambda) - n_x(\lambda) \qquad (III.1)$$

Avec B: biréfringence de phase
n_y: indice de réfraction du mode polarisé HE_{11} en y (axe lent)
n_x: indice de réfraction du mode polarisé HE_{11} en x (axe rapide)

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 25 b). La biréfringence de groupe est quant à elle calculée d'après l'équation habituelle:

$$B_g(\lambda) = B(\lambda) - \lambda \frac{dB(\lambda)}{d\lambda} \qquad (III.2)$$

Avec B_g : biréfringence de groupe

La détermination du masque, à partir de la géométrie réelle de la fibre, a permis de simuler numériquement la biréfringence de la fibre. En collaboration ave la société mirSense, qui possède des QCLs à cavité Fabry-Pérot, des mesures expérimentales de la biréfringence de la fibre ont été mises en place afin d'être comparées aux simulations numériques.

III. 6.6 Mesure de la biréfringence

La biréfringence de phase d'une fibre optique est en général déduite de la mesure de la longueur de battement. Différentes méthodes sont actuellement connues pour déterminer la biréfringence d'une fibre, par exemple en appliquant une perturbation connue sous forme électro-optique, magnéto-optique ou de contrainte [56], ou encore en faisant une mesure de rétrodiffusion en mode polarisé [57]. Cependant, ces techniques sont très difficiles à mettre en place, ou ne peuvent pas être appliquées à des fibres hautement biréfringentes ayant une longueur de battement aussi courte (de l'ordre de quelques mm), comme c'est le cas ici.

Dans cette étude, la biréfringence de groupe de la FOM-MP fabriquée est déterminée en utilisant une méthode qui s'apparente à la méthode des spectres cannelés [58]. Une lumière polarisée est injectée en entrée d'une fibre de longueur L avec une polarisation orientée à 45° par rapport à l'axe de polarisation de la fibre et un polariseur est placé à la sortie de la fibre. Le spectre en sortie de fibre est analysé par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier avec une résolution de 0,25 cm^{-1}. Les sources optiques utilisées pour la mesure sont des lasers à cascade quantique à cavité Fabry-Pérot (QCL-FP) avec une polarisation transverse magnétique fonctionnant à 5,25 µm, 5,55 µm, 7,55 µm et 8,2 µm.

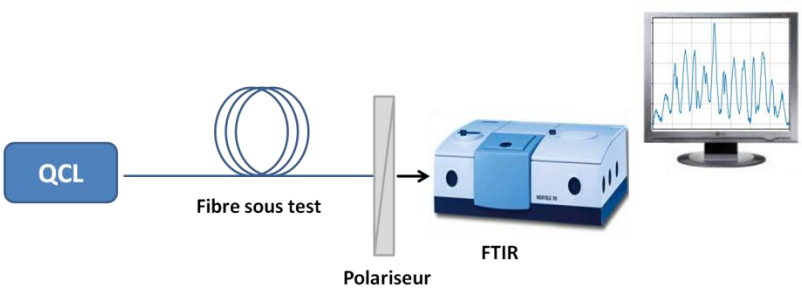


Figure 26 : Schéma de principe de la méthode utilisée pour déterminer la biréfringence de groupe de la FOM-MP.

Etant donné que la lumière polarisée est injectée à l'entrée de la fibre à 45°, celle-ci se propage à la fois sur l'axe lent et l'axe rapide provoquant des interférences. Le spectre de la lumière en sortie de fibre présente des cannelures, ou des minima d'intensité, pour certaines longueurs d'onde en raison des interférences entre les deux modes de polarisation de la fibre, provoquées par la traversée des polariseurs. La distance entre les maxima d'intensité correspond à une période d'oscillation et à un déphasage $\Delta\varphi$ de 2π. La Figure 27 représente les spectres d'oscillations polarisés mesurés autour de 5,55 µm et 7,55 µm à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier avec une fibre de longueur L=2,6 m. Les largeurs de bande de gain de chaque laser sont suffisamment larges pour couvrir plusieurs périodes d'oscillation de la phase.

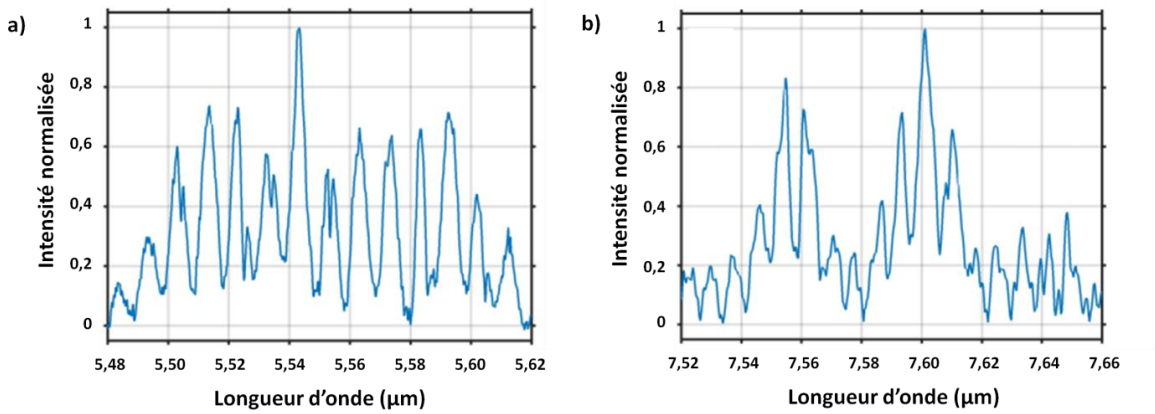


Figure 27 : Oscillations polarisées mesurées à a) 5,55 µm et b) 7,55 µm. La résolution du spectromètre étant de 0,25 cm^{-1} et la longueur utilisée de 2,6 m. A noter que l'intensité globale transmise n'est pas constante en raison de l'inhomogénéité du profil de gain du QCL-FP.

A partir de l'analyse de la matrice de Jones, la relation entre l'intensité transmise T et la différence entre les constantes de propagation des axes polarisés de la fibre $\Delta\beta = \beta_x - \beta_y$ est donnée par :

$$T \approx \cos^2(\Delta\beta L/2) \qquad (III.3)$$

Le retard de phase entre les deux modes à la sortie de la fibre est égal à $\varphi = \Delta\beta L$ et pour une variation de longueur d'onde $\Delta\lambda$, la variation de phase différentielle $\Delta\varphi$ est égale à [59]:

$$\Delta\varphi = L\frac{\partial\Delta\beta(\lambda)}{\partial\lambda}\Delta\lambda = \frac{2\pi L}{\lambda^2}\left[\frac{\partial B(\lambda)}{\partial\lambda} - B(\lambda)\right]\Delta\lambda = -\frac{2\pi L}{\lambda^2}B_g(\lambda)\Delta\lambda \qquad (III.4)$$

La biréfringence de groupe est alors obtenue en utilisant l'équation *(III.4)* où λ est la longueur d'onde centrale entre deux pics. La biréfringence de groupe est de 1,2.10^{-3}, 2,8. 10^{-3} et 3,6. 10^{-3} à 5,55 µm, 7,55 µm et 8,2 µm respectivement. Ces valeurs de biréfringence sont idéales pour maintenir la polarisation entre 3 et 8,5 µm.

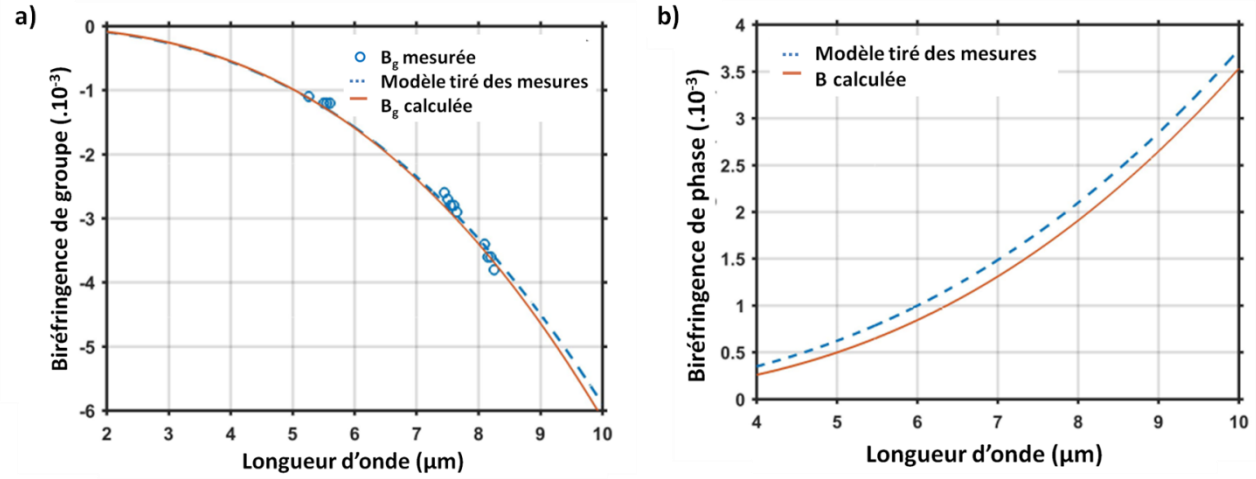


Figure 28 : a) Biréfringence de groupe et b) Biréfringence de phase en fonction de la longueur d'onde. La courbe solide rouge montre les résultats calculés et la courbe bleue en pointillés les résultats ajustés d'après le modèle.

La Figure 28 a) représente la biréfringence de groupe mesurée et calculée. On constate un très bon accord entre les résultats calculés et expérimentaux. De plus, un modèle (ou fit) de la biréfringence de phase a été établi à partir des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques liées à la structure réelle de la fibre. Ce modèle a permis de tracer la biréfringence de phase en fonction de la longueur d'onde, Figure 28 b). Ces résultats permettent de valider les modèles utilisés lors des simulations numériques mais également le principe de la méthode mise en place pour obtenir les oscillations polarisées afin d'aboutir à la biréfringence de groupe. Notons ici que cette fibre est la seule fibre réalisée et la seule solution qui permet d'avoir une propagation monomode avec un maintien de la polarisation dans la gamme infrarouge 3-8,5 µm.

III. 7 Nouvelles géométries

Au cours de ces travaux de thèse, diverses techniques de mise en forme du verre ont pu être abordées tels que le *stack-and-draw*, le moulage, la réalisation de tubes, de baguettes ou l'effilement. La maitrise de ces techniques a permis d'envisager l'obtention de nouvelles géométries de fibres parmi lesquelles la réalisation d'une fibre toute-solide, d'un commutateur optique ou encore d'un faisceau de fibres.

III. 7.1 Fibre toute-solide à bandes interdites photoniques (BIP)

La réalisation d'une fibre toute-solide a déjà été effectuée au sein de l'équipe Verres et Céramiques en 2013 [60]. Une telle réalisation consiste à remplacer les trous d'air de la microstructure classique par un autre verre. Cette fibre ne présente donc pas de trous d'air et est alors appelée "fibre toute-solide". Lors de la précédente réalisation, la préforme intermédiaire se composait d'une préforme $As_{38}Se_{62}$ présentant 3 couronnes de trous dans lesquels avaient été insérées des baguettes d'As_2S_3. Leurs indices de réfraction à 1,55 µm sont respectivement de 2,81 et 2,44. Ainsi, l'indice de réfraction moyen de la gaine optique de la fibre qui en découle était inférieur à celui du cœur, le mécanisme de propagation de la lumière était donc une propagation par réflexion totale interne modifiée (RTIM) comme c'est le cas pour une FOM classique. Des mesures en champ proche et des calculs théoriques des pertes ont montré que la propagation de la lumière dans le cœur de la fibre était monomode. Les pertes optiques s'élevaient à plus de 6-7dB/m dans la région de 1 à 8 µm. Des bulles ont été observées aux interfaces entre les deux verres. Il a déjà été montré que la présence de défauts aux interfaces verre-verre occasionne des pertes optiques supplémentaires [13]. Malgré des pertes optiques élevées, cette nouvelle fibre microstructurée peut représenter une alternative au vieillissement des fibres microstructurées par le comblement des trous permettant ainsi de limiter les contacts entre l'air et le matériau constituant la fibre.

III. 7.1.1 Fabrication des fibres

III. 7.1.1.1 Conception de la préforme microstructurée

La réalisation d'une nouvelle fibre toute-solide se base sur le même principe que la précédente à ceci près que l'indice de réfraction du verre qui sert à combler les trous est supérieur à celui de la préforme microstructurée [61]. Le matériau sélectionné pour remplir les trous de la microstructure est le verre $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS). Son indice de réfraction à 2 µm est 2,96 alors que celui de l'$As_{38}Se_{62}$ est de 2,78 pour cette même longueur d'onde. Ainsi, cette fois-ci, l'indice de réfraction moyen de la gaine optique de la fibre est supérieur à celui du cœur, nous ne sommes plus dans une configuration où la propagation se fait par RTIM mais par bandes interdites photoniques (BIP). Une telle

configuration est également connue sous le nom ARROW (pour Anti Resonant Reflecting Optical Waveguides) [62-64] .

Tout d'abord, la préforme microstructurée $As_{38}Se_{62}$ a été réalisée par la technique de moulage. Son diamètre extérieur est de 20 mm, elle se compose de 3 couronnes de trous, soit 36 trous, dont le diamètre est d'environ 500 µm. Dans un deuxième temps, un barreau de verre TAS de 12 mm a été fibré afin d'élaborer des baguettes monoindices présentant un diamètre extérieur de 470 µm pour pouvoir être enfilées dans les trous de la microstructure, comme cela est monté Figure 29 a). Ensuite, lors du fibrage de cette préforme, un système de dépression est utilisé pour collapser l'espace qui existe entre les baguettes de verre et les trous de la préforme. Lors du fibrage, trois diamètres de fibres différentes ont été réalisés : 230, 200 et 165 µm. La Figure 29 b) représente une image MEB de la vue en coupe de l'une d'elles.

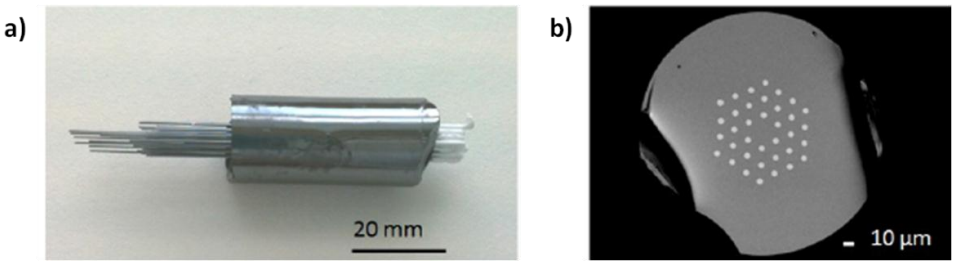


Figure 29 : a) Photographie de la préforme $As_{38}Se_{62}$/TAS et b) Image MEB de la vue en coupe de la fibre correspondante.

Pour résumer, les fibres toutes-solides qui ont été réalisées présentent donc une matrice d'indice de réfraction faible ($As_{38}Se_{62}$) dans laquelle sont présents dans inclusions de verre ayant un indice de réfraction élevé (TAS).

III. 7.1.1.2 Caractérisations des verres formant cette fibre BIP

Avant l'élaboration de la fibre toute-solide, les deux verres $As_{38}Se_{62}$ et $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ ont été réalisés sont forme de barreaux de verre. Ils ont été synthétisés par la méthode de fusion trempe avec l'ajout de piégeurs d'impuretés (cf. II. 3.2). Une partie de ces barreaux de verre, qui serviront par la suite à la préparation de la fibre toute-solide, a été fibrée individuellement. Les atténuations des fibres monoindices résultantes sont présentées dans la Figure 30.

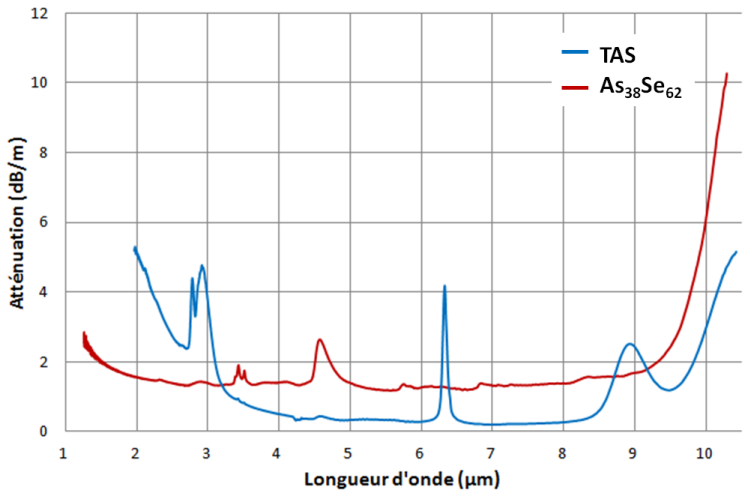


Figure 30 : Atténuations des fibres monoindices issues des verres TAS et $As_{38}Se_{62}$.

D'après la Figure 30, nous pouvons constater que le verre $As_{38}Se_{62}$ possède une atténuation inférieure à 2 dB/m dans la gamme spectrale s'étendant de 5 à 9 µm. De plus le verre possède une bande Se-H à 4,6 µm d'environ 1dB/m. Concernant le verre TAS, son atténuation est plus faible, elle est inférieure à 0,5 dB/m entre 4 et 8 µm. La courbe présente différentes bandes d'absorption dont une bande à 6,3 µm correspondant à l'eau moléculaire (4 dB/m) et un double pic à 2,73 et 2,9 µm correspondant à l'apparition de groupements O-H. Enfin un troisième pic apparait autour de 8,9 µm (2 dB/m) dû à la présence de liaisons As-O dans le verre. Le verre $As_{38}Se_{62}$ sera par la suite considéré comme la matrice vitreuse d'indice faible avec un indice de réfraction variant entre 2,82 et 2,75 dans l'infrarouge moyen. Les inclusions de verre de haut indice seront constituées de verre TAS, dont l'indice de réfraction varie quant à lui de 2,96 à 2,90, en fonction de la longueur d'onde. La dépendance en longueur d'onde des indices de réfraction de ces deux verres est donnée dans la Figure 31.

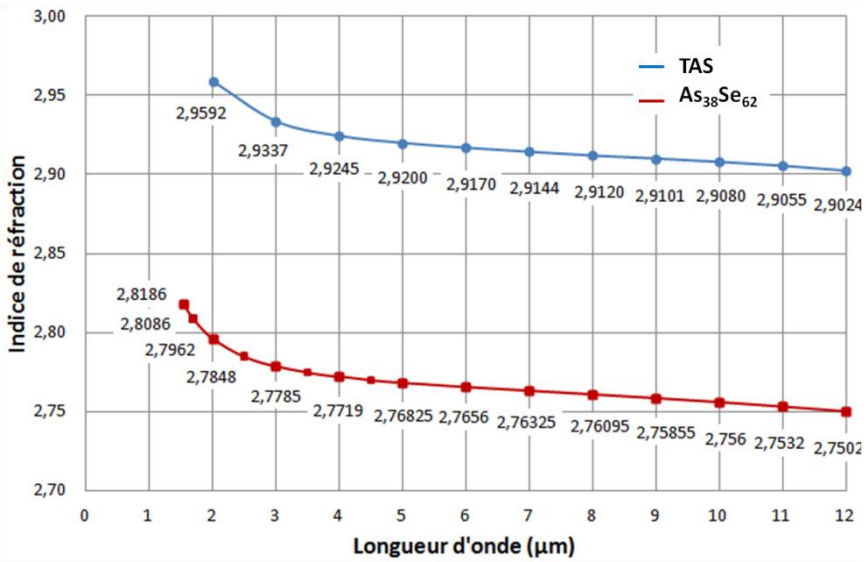


Figure 31 : Indice de réfraction des verres $As_{38}Se_{62}$ et TAS en fonction de la longueur d'onde.

III. 7.1.2 Résultats

Durant le fibrage de la préforme, trois fibres de diamètres extérieurs différents ont été réalisées en modifiant la vitesse de rotation du tambour. Les trois fibres présentent donc à peu près le même rapport d/Λ (entre 0,364 et 0,377). Les paramètres géométriques des différentes fibres numérotées 1, 2 et 3 sont donnés dans le Tableau 3. Cependant, on peut noter une légère variation de ces paramètres pour la fibre 3, ce qui pourrait être dû au procédé d'étirage et/ou à la faible résolution des images en microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés.

Tableau 3 : Paramètres géométriques des fibres.

Fibre	$Ø_{ext}$	$Ø_{coeur}$	d (µm) ± 0,1 µm	Λ (µm) ± 0,1 µm	d/Λ (µm) ± 0,01
1	230 µm	23,9 µm	5,5	14,7	0,374
2	200 µm	22,3 µm	4,9	13,0	0,377
3	165 µm	19,4 µm	4,3	11,8	0,364

Des mesures en champ proche ont été réalisées à l'aide d'un laser He-Ne à 3,39 µm et d'une caméra infrarouge. En raison de la faible puissance du laser et des pertes optiques significatives du cœur de la fibre, les mesures ont été effectuées sur 4 cm de longueur de fibre. En effet, les pertes optiques expérimentales du cœur sont estimées entre 20 et 50 dB/m. La Figure 32 montre des images capturées en sortie de fibre sans (Figure 32 a) et avec (Figure 32 b) application d'une couche d'alliage gallium-étain (Ga-Sn) en surface de fibre afin d'éliminer les modes qui se propagent dans la gaine optique. Dans ce cas, un profil gaussien est observé dans le mode localisé du cœur de la fibre (Figure 32 c). Dans un second temps, des mesures en champ proche ont également été réalisées à 9,3 µm et 10,6 µm sur la même fibre en utilisant un laser CO_2 accordable.

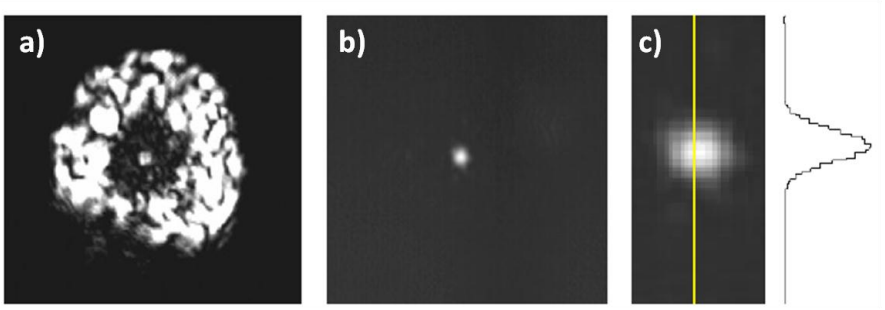


Figure 32 : Observation en champ proche d'un faisceau monochromatique à 3,39 µm en sortie de la fibre 1 : a) sans, b) avec application de l'alliage Ga-Sn et c) Profil gaussien du cœur de la fibre à bandes interdites photoniques.

Les transmissions des trois fibres obtenues ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, après avoir éliminé la contribution des modes se propageant dans la gaine. Les résultats sont présentés Figure 33. Pour chaque fibre, des bandes de transmission ont été mises en évidence dans la gamme spectrale 1,5-10 µm. Il est bon de noter que les courbes de transmission sont données en unités arbitraires, ainsi, l'intensité des bandes de transmission ne peut être comparée. Cependant, une information fiable peut être obtenue par l'examen de la position de ces bandes de transmission. Plusieurs bandes de transmission ont été mises en évidence dans l'infrarouge moyen et celles-ci présentent une signature typique d'un comportement à bandes

interdites photoniques (BIP). Conformément aux calculs présentés dans la partie qui suit, ceux-ci permettent de prévoir la position des bandes de transmission, et de non-transmission, des différents domaines spectraux. On constate également que la position et la largeur des bandes évoluent en fonction du diamètre extérieur de la fibre.

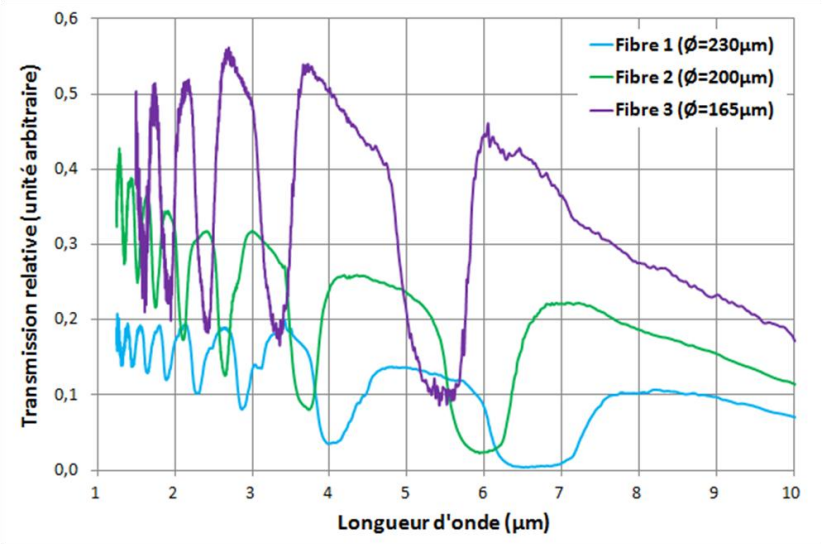


Figure 33 : Bandes de transmission dans l'infrarouge des fibres 1, 2 et 3.

Les propriétés théoriques de guidage des fibres fabriquées ont été calculées par la méthode multipolaire [65] à l'Institut Fresnel de Marseille. Dans ces simulations, les paramètres géométriques théoriques et les propriétés de dispersion des matériaux ont été pris en compte [66]. Comme on peut le constater sur la Figure 34, il existe une adéquation entre les pertes de guidage calculées pour la fibre 1 et l'inverse de la transmission mesurée pour cette même fibre en fonction de la longueur d'onde. En effet, chaque maximum de transmission correspond à un minimum de pertes théoriques. Les observations expérimentales ainsi que les résultats théoriques obtenus avec les fibres 1, 2 et 3 (non présentés ici) permettent de constater que pour un rapport d/Λ fixe, les longueurs d'onde des bandes de transmission évoluent quasi linéairement avec le diamètre externe des fibres. Le comportement non-monotone des minima des pertes en fonction de l'ordre du bandgap est une propriété connue des FOMs de type ARROW [64, 67]. Cela confirme que le mécanisme de guidage se produisant dans les fibres fabriquées est bien de type ARROW (cf. Figure 33).

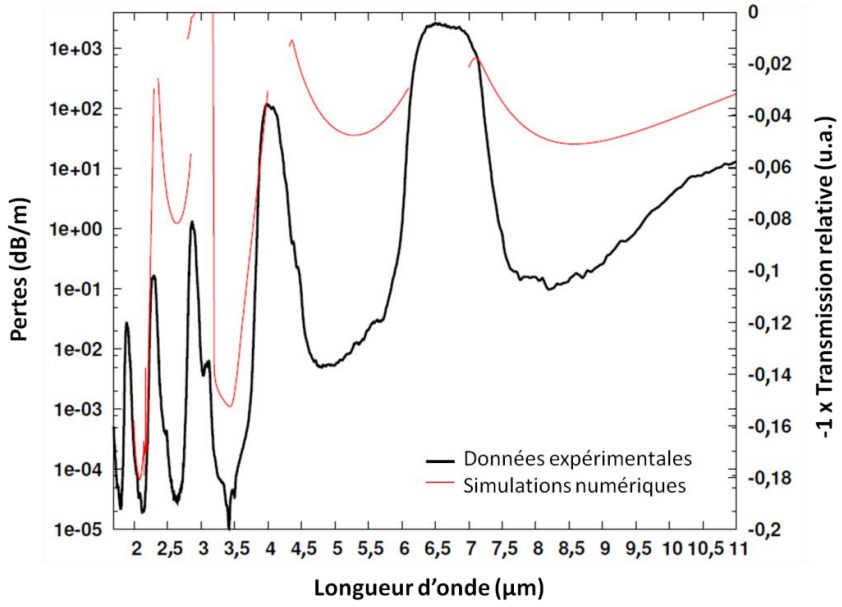


Figure 34 : Pertes de guidage calculées (sans tenir compte des pertes matériaux) en dB/m avec une échelle logarithmique (axe de gauche) et l'inserve de la transmission relative mesurée en unité arbitraire (axe de droite) par rapport à la longueur d'onde pour la fibre 1 [61].

Les pertes mesurées sont de l'ordre de 20-50 dB/m à 3,39 µm tandis que, selon les pertes de guidage calculées sans tenir compte des pertes matériaux, celles-ci devraient être inférieures à 0,01 dB/m à cette même longueur d'onde. Même si les pertes matériaux des deux verres sont prises en compte dans les simulations (≈ 2dB/m), le niveau de perte calculée ne coïncide pas avec celui mesuré. Par conséquent, d'autres types de pertes doivent être pris en compte. Il existe très probablement des défauts dans la zone d'interface entre la matrice et les inclusions de verre. Les défauts peuvent être des cristaux et/ou de petites bulles, comme cela a déjà été démontré par Brilland et al. [13].Cette augmentation des pertes avait déjà été observée dans la première fibre en verres de chalcogénures toute-solide [60], même si l'écart entre les pertes calculées et celles mesurées (environ 7 dB/m) était plus faible que dans le cas présent.

III. 7.2 Le faisceau de fibres : un fibroscope

Kapany et Simms ont été les premiers à suggérer en 1965 l'utilisation de fibres en verres de chalcogénures pour l'imagerie thermique [68]. Vingt ans plus tard, Saito et al. [69] enregistrent l'image d'un fer à repasser à 773 K, avec un certain degré de cohérence à travers un faisceau de 1000 fibres. En 1991, Nishii et al. [70] ont fabriqué un faisceau de fibres flexibles contenant 8400 fibres revêtues de Téflon® et enregistré l'image thermique d'un circuit intégré entre 3 et 5,4 µm en utilisant un détecteur InSb. Depuis, les systèmes d'imagerie infrarouge ont été largement utilisés dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'industrie et la défense [71-73]. Ils ont été développés pour obtenir des images d'endroits inaccessibles aux caméras, en raison de leur taille et/ou des environnements hostiles qu'ils doivent sonder. Les faisceaux de fibres, ou *bundles*, en verre d'oxydes [74] sont actuellement fabriqués et utilisés pour transmettre des images à haute résolution dans les régions spectrales s'étendant du visible au proche infrarouge, cependant ils sont opaques au-delà de 2,5 µm à cause de l'absorption intrinsèque des verres d'oxydes. Actuellement, les faisceaux de fibres capables de transmettre des images infrarouges sont principalement des fibres en verres de

chalcogénures [69, 75-77], des fibres cristallines d'halogénures d'argent [78, 79] et des fibres creuses [80, 81]. Les faisceaux de fibres en verres de chalcogénures ont reçu un intérêt considérable ces dernières années, principalement à cause de leurs propriétés uniques en terme de faible énergie de phonons et de leur transparence étendue dans l'IR. Leur réalisation reste toutefois un challenge technique. En comparaison avec des fibres de verres d'oxydes, les fibres de verres de chalcogénures souffrent de mauvaises propriétés mécaniques et il est difficile de contrôler le diamètre des fibres durant le fibrage. Les faisceaux de fibres ainsi obtenus présentent de nombreux problèmes :

- la résolution est limitée par le diamètre de base de la fibre allant de 50 µm à quelques millimètres
- une grande quantité de fibres restent sombres (c'est-à-dire ne fonctionnant pas**)**
- un espacement précis et régulier entre les fibres est assez difficile à obtenir en raison de diamètre de fibre non uniforme
- une faible transmission ainsi qu'une large ouverture numérique (NA) limitent directement la qualité de l'image résultante

De plus, des applications telles que l'analyse des processus de combustion nécessitent des faisceaux de fibres cohérentes qui couvrent l'infrarouge moyen (1-12 µm). Malheureusement, il n'existe pas de faisceau de fibres cohérent à l'heure actuelle pouvant couvrir cette gamme de longueurs d'onde.

Cependant les faisceaux de fibres en verres de chalcogénures ont été étudiés et développés. Ils se composent principalement de l'assemblage et de l'étirage de fibres à double indice. Ces fibres en verres de chalcogénures se sont composées dans un premier temps d'un verre As-S, généralement de composition As_2S_3, entourées de Téflon® [82-84] ou plus récemment de PEI (polyétherimide) [85]. Ensuite, elles ont évolué et beaucoup de faisceaux proposent à présent des fibres composées de deux verres de chalcogénures. Le verre de cœur est principalement un verre As-S entouré d'un verre d'indice plus faible appartenant aux systèmes As-S-Se ou As-S [86, 87].

En s'inspirant des travaux réalisés par Scripachev et al. [86], nous avons réalisé un faisceau de fibres entièrement en verres de chalcogénures. Pour cela une fibre à saut d'indice, de compositions $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (n_c=2,96 @2µm) pour le cœur et $As_{38}Se_{62}$ (n_g=2,81 @1,55µm) pour la gaine, a été fabriquée. Pour réaliser cette fibre, nous avons utilisé la technique du *rod-in-tube*. Tout d'abord, nous avons réalisé un tube de verre $As_{38}Se_{62}$ par *rotational casting*. Cette technique est basée sur la centrifugation du verre. Pour cela une quantité précise de verre est introduite dans une ampoule de silice préalablement calibrée, c'est-à-dire avec un diamètre intérieur et une longueur connus. Ainsi avec ces paramètres, la quantité de verre à introduire est déterminée avec précision avant scellage de l'ampoule pour obtenir un tube avec l'épaisseur souhaitée. De plus, le tube est conçu de façon à ce que son diamètre intérieur soit légèrement supérieur à celui du barreau. Ensuite l'ampoule de silice est insérée dans un moule en Inconel® et est amenée à une température à laquelle le verre est peu visqueux. Le système est ensuite centrifugé à une vitesse de 3 000 tours.min^{-1} en dehors du four. Le temps de centrifugation est déterminé par une courbe étalon représentant le refroidissement du montage en fonction du temps. En refroidissant, le verre se fige alors sur les parois du tube de silice et forme ainsi un tube creux en verre de chalcogénures. Pour finir l'ampoule est extraite du tube en Inconel®, autour de la T_g, pour être trempé à l'air comprimé et est ensuite recuit. La Figure 35 représente le montage utilisé pour réaliser les tubes en verres de chalcogénures mais également un exemple d'ampoule de silice après avoir subi le procédé de *rotational casting* et un morceau du tube en verre de chalcogénures qui en découle.

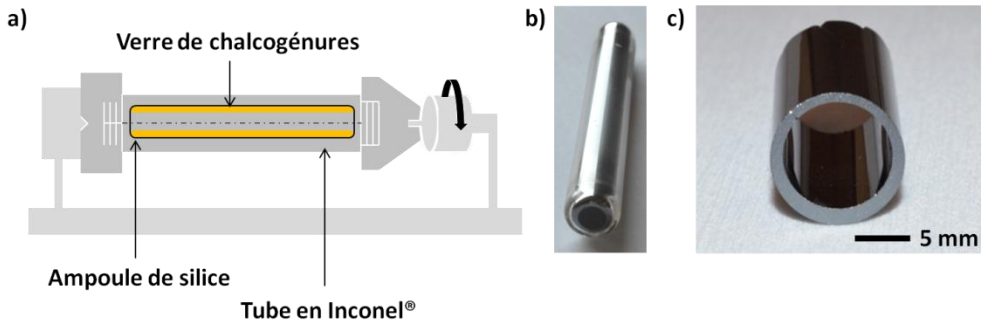


Figure 35 : a) Principe schématique du *rotational casting*, b) Ampoule de silice obtenue après avoir subi un *rotational casting*, c) Tube de verre As-Se.

Le tube qui a été réalisé possède un diamètre intérieur de 7,90 mm et un diamètre extérieur de 11,83 mm. Ensuite un barreau de verre $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ de diamètre extérieur 7,13 mm a été réalisé et introduit à l'intérieur du tube pour pouvoir ensuite être étiré sous forme de baguette à double indice avec un diamètre extérieur d'environ 800 µm. Une fois cette baguette réalisée, celle-ci est découpée en baguette de plus petite taille, environ 8 cm afin de réaliser un empilement hexagonal de 61 baguettes. Contrairement à un *stack-and-draw* classique, cette fois-ci l'empilement de capillaires ne va pas être introduit dans un tube manchon pour être fibré mais il va être enroulé dans du Téflon® (cf. Figure 36). L'extrémité inférieure du *stack* est bouchée à l'aide d'une colle et l'extrémité supérieure est introduite dans une gaine thermo-rétractable qui est elle-même connectée à une chambre de mise sous dépression de la tour de fibrage. Le *stack* effectue alors un premier passage à l'intérieur du four annulaire de la tour de fibrage permettant ainsi aux différents capillaires de se coller entre eux à l'aide de la température et de la dépression appliquée entre chaque capillaire. Cette étape permet de rendre solidaire les capillaires entre eux et de rendre l'ensemble étanche. Dans un deuxième temps, le Téflon® extérieur maintenant le *stack* est enlevé et le nouveau *stack* formant une nouvelle préforme est alors fibré de manière classique. La Figure 36 représente les diverses étapes qui ont été effectuées afin de réaliser un faisceau de fibres en verres de chalcogénures.

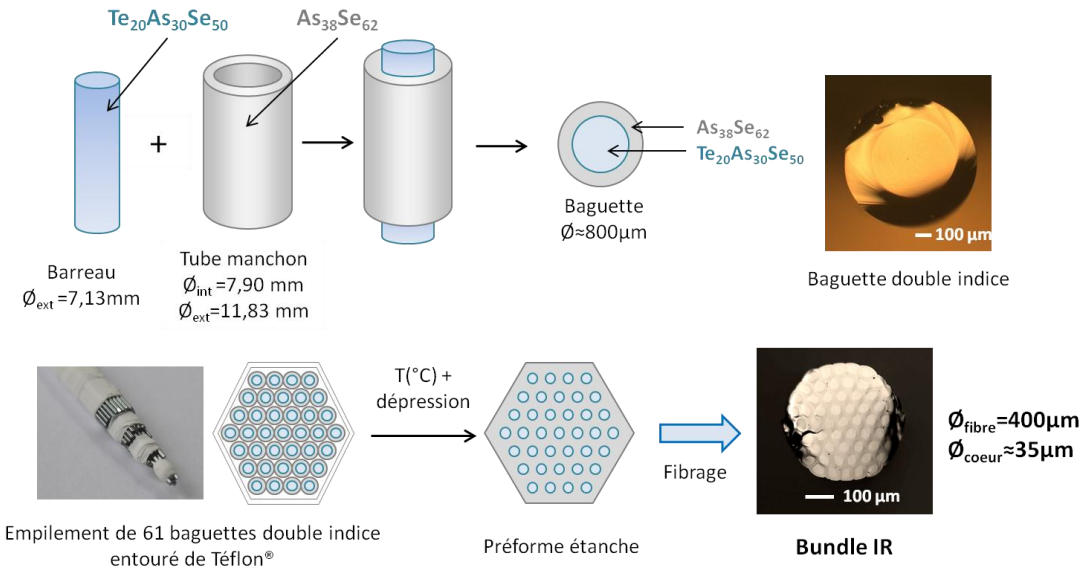


Figure 36 : Représentation des diverses étapes conduisant à la réalisation d'un faisceau de fibres IR.

Des mesures en champ proche ont été effectuées en injectant en entrée du faisceau de fibres un faisceau monochromatique à 3,39 µm provenant d'un laser He-Ne. En sortie du faisceau de fibres, une caméra infrarouge FLIR sensible entre 3 et 5 µm a été installée afin de visualiser un potentiel guidage de la lumière. Avant cela, étant donné qu'il était très difficile de cliver proprement la face d'entrée du faisceau de fibres sans abimer chaque cœur, celui-ci a été introduit dans une résine époxyde pour pouvoir polir les faces d'entrée et de sortie du faisceau de fibres et obtenir des faces planes (cf Figure 37 a).

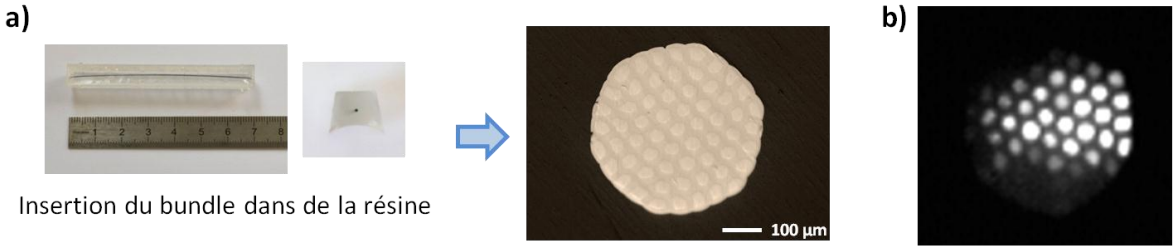


Figure 37 : a) Photographies du bundle inséré dans la résine époxyde et b) Image en champ proche d'un faisceau monochromatique en sortie du bundle à 3,39 µm.

La Figure 37 b) représente l'observation en champ proche du faisceau monochromatique à 3,39 µm en sortie du faisceau de fibres. Grâce à cette image, nous pouvons constater que les cœurs ne transmettent pas tous la lumière, environ 1/3 restent noirs. De plus, nous avons cherché à savoir si les différents cœurs pouvaient être considérés comme indépendants les uns des autres. En réalisant une simple variation des positions x et y du laser en entrée du faisceau de fibres, nous avons pu le démontrer. En effet, en modifiant légèrement les conditions d'injection en entrée du faisceau de fibres, l'intensité de la lumière de chaque cœur varie de manière indépendante, certains cœurs "s'allument" alors que d'autres "s'éteignent", donc l'ensemble des cœurs ne s'allument pas et ne s'éteignent pas au même moment. Cependant certains cœurs ne se sont jamais "allumés", malgré la variation des paramètres d'injection.

Ce premier faisceau de fibres IR comprenant 61 cœurs peut être considéré comme étant une brique de base d'un futur dispositif d'imagerie IR. Il suffira d'empiler à nouveau ce faisceau de fibres et de le fibrer afin de multiplier le nombre de cœurs le composant pour avoir un fibroscope à n fois 61 cœurs.

III. 7.3 Fibre à double-cœur : un coupleur optique

En optique, un coupleur est un dispositif permettant par exemple de mélanger deux signaux, ou de séparer un signal en deux. Un tel dispositif a été décrit en 1982 par Jensen [88]. Un coupleur utilise l'interaction cohérente de deux guides d'ondes optiques placés à proximité. En raison du chevauchement du champ évanescent, ces guides échangent périodiquement leur puissance. A présent, ces dispositifs sont fabriqués à partir de fibres à cristaux photoniques (PCFs) et présentent des propriétés de guidage qui ne peuvent être obtenues par des coupleurs à fibres classiques. En outre, les coupleurs à double-cœur construits à partir des PCF conduisent à des propriétés optiques intéressantes, à savoir une non-linéarité améliorée, une forte dispersion, une biréfringence élevée, un ZDW évolutif, de faibles pertes de confinement et une grande aire effective [89-95]. Des études ont montré que les coupleurs linéaires à double-cœur avec une géométrie à cristaux photoniques permettent d'obtenir une large plage de longueur de couplage grâce à l'ajustement à la taille et à l'espacement des trous [89, 96, 97], ceci étant une partie intégrante du processus de fabrication des PCFs.

Les coupleurs optiques jouent un rôle important dans les réseaux de communication traditionnels comme coupleurs, répartiteurs, commutateurs, multiplexeurs et contrôleurs optiques [98]. Cependant, ils sont généralement spécifiques à une plage de longueurs d'onde relativement étroite. De plus, ils offrent la possibilité d'obtenir une biréfringence de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celle des fibres optiques conventionnelles et donc de réaliser des séparateurs de polarisation optiques [92]. Le séparateur de polarisation présente une configuration de coupleur directionnel symétrique. Chaque noyau présente une forte biréfringence, ce qui donne lieu à une différence suffisante entre les longueurs de couplage pour les deux polarisations orthogonales. D'autre part, la capacité à mélanger ou séparer des signaux avec des fibres permet de réaliser des montages d'interférométrie. Un coupleur optique à large bande basé sur une fibre à cristaux photoniques (PCF) est très utile pour des applications de tomographie par cohérence optique (TCO) [99]. De tels systèmes basés sur une technique interférométrique à faible cohérence, non-invasive permettent d'acquérir des images en coupe de haute qualité de tissus biologiques internes [100], par exemple. Le coupleur optique à large bande présente alors un grand potentiel pour réaliser un interférogramme à large bande avec une grande résolution dans un système TCO.

Les propriétés de commutation des coupleurs à fibres de type cristaux photoniques en verre de chalcogénures ont été démontrées numériquement [101] en utilisant les caractéristiques de guidage optique et de dispersion optique des PCFs en verres de chalcogénures [102]. Les caractéristiques de couplage et les propriétés de polarisation des coupleurs en verres de chalcogénures pour les longueurs d'onde de l'infrarouge moyen ont également été étudiées en utilisant des noyaux asymétriques [103]. Les coupleurs à PCF en verres de chalcogénures sont fortement biréfringents et non-linéaires, ce qui en fait de bons candidats pour atteindre la réalisation de contrôleurs tout-optiques et être, par conséquent, des dispositifs de détection efficaces. Ainsi, nous avons réalisé une fibre à double-cœur avec 3 couronnes de trous, présentant un trou au centre et deux capillaires

manquants sur la première couronne de trous. Pour cela, nous avons utilisé un moule en silice de 20 mm de diamètre, avec un pas (Λ) de 1350 µm et des capillaires de 500 µm de diamètre (d). Le verre de chalcogénures qui a été utilisé pour réaliser cette FOM est le verre $As_{35}Se_{65}$. Comme évoqué précédemment, ce verre a été purifié et il a pu être moulé avec succès faisant à présent de lui un nouveau candidat pour réaliser des FOMs (cf. II. 5.2.2). La Figure 38 a) représente une image MEB de la coupe transverse de la fibre à double-cœur et la Figure 38 b) est la visualisation de la face de sortie de la fibre, à l'aide d'une caméra thermique après avoir injecté à l'entrée de la fibre un faisceau monochromatique à 1,55 µm et en ayant au préalable éliminé les modes se propageant dans la gaine avec un alliage Ga-Sn.

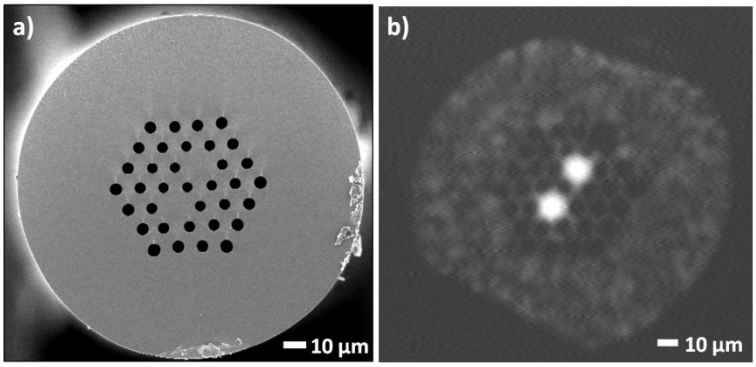


Figure 38 : a) Image MEB de la vue en coupe d'une fibre double-cœur $As_{35}Se_{65}$ et b) observation en champ proche d'un faisceau monochromatique à 1,55 µm en sortie de fibre après avoir éliminé l'énergie se propageant dans la gaine.

A l'aide de la Figure 38, on peut constater que les deux cœurs de la fibre transmettent la lumière et il semblerait que la propagation soit multimode. Cependant, nous ne pouvons pas estimer les pertes optiques d'une telle fibre par la technique du *cut-back*. Il restera donc par la suite à mettre en œuvre un protocole pour pouvoir estimer les pertes des cœurs indépendamment. Actuellement, des expérimentations pour des applications de commutateurs optiques sont en cours avec l'Université de Macquarie en Australie et avec le DTU au Danemark.

III. 7.4 Fibre à base de verres dopés terres rares

On peut rappeler que les lasers à fibres infrarouges 3-5 µm sont utiles pour de nombreuses applications, telles que la contremesure infrarouge, la détection de gaz, la surveillance des processus chimiques, la surveillance environnementale, le diagnostic et la chirurgie médicale [104-107]. Actuellement, les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) et les lasers à cascade quantique (QCL) sont les principaux lasers MIR largement utilisés. Cependant, l'OPO est un système optique complexe et encombrant et les QCL présentent quelques problèmes de fiabilité (cf. Tableau 2). Les lasers à base d'ions actifs, par exemple, d'ions terres rares (TR) ou de métaux de transition, sont généralement compacts, très efficaces et à faible coût. L'utilisation de fibres dopées TR est donc une alternative possible à la réalisation de sources dans le moyen IR. Le développement des lasers MIR dopés avec des ions actifs a été freiné par le manque de qualité de la matrice hôte. Au cours des deux dernières décennies, un grand nombre de matrices cristallines et vitreuses ont été étudiées [108-112]. Les verres de chalcogénures ont été considérés comme des matériaux prometteurs pour les lasers MIR [106, 113, 114] en raison de leurs faibles énergies de phonons (150-450 cm^{-1}), ce qui leur permet d'être transparents à la longueur d'onde de pompe et aux longueurs d'onde d'émission du MIR. De

plus, ils possèdent une bonne solubilité des ions TR dans leur matrice et de bonnes sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée.

En théorie, une fibre en verre de chalcogénures dopée TR avec un petit diamètre de cœur pourrait donc faciliter la réalisation de l'émission laser dans le moyen IR. En outre, une telle structure permet de réaliser des lasers à fibres optiques qui présentent un caractère monomode et par conséquent conduisent à une meilleure qualité de faisceau que les lasers utilisant des fibres multimodes. Une fibre à cristal photonique offrirait une plus grande aire effective, un meilleur guidage de la lumière, une meilleure qualité de faisceau et le contrôle de l'ouverture numérique. Cependant, il est difficile de réaliser une PCF dopée avec un petit diamètre de cœur c'est pourquoi les premières simulations et réalisations ont été effectuées avec une fibre à saut d'indice dopée. En 2015, Tang et al. ont rapporté la réalisation et la caractérisation d'une fibre à saut d'indice à petit diamètre de cœur dopé Pr^{3+} (500 ppmw) présentant une propagation monomode au-delà de 5,2 µm [115].

Malgré une réalisation techniquement difficile, nous avons tenté de réaliser une fibre dopée TR à petit diamètre de cœur en utilisant la technique du moulage (cf. III. 2.2.2). Deux choix s'offraient à nous, soit doper un verre de chalcogénures que nous arrivons déjà à mouler ou soit, essayer de mouler un verre préalablement dopé. Notre choix s'est porté sur le moulage d'un verre de chalcogénures préalablement dopé car les verres que nous savons mouler ne sont pas des matrices vitreuses favorables pour accueillir des ions TR. Le système vitreux quaternaire Ge-Ga-Sb-S et plus particulièrement la composition $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$ (2S2G) est connue pour permettre à la fois une bonne solubilisation des ions TR (de 500 à 10000 ppm en masse) et une mise en forme aisée par fibrage [116]. Dans un premier temps, le verre a été dopé à 1000 ppmw avec l'ion Pr^{3+} et la FOM réalisée est une fibre avec 6 trous. La préforme finale possède un diamètre extérieur de 16 mm et des trous de 600 µm de diamètre. La Figure 39 est une photographie de la préforme microstructurée en verre de chalcogénures 2S2G dopée Pr^{3+}.

Figure 39 : Photographie d'une préforme microstructurée avec 6 trous 2S2G dopé Pr^{3+} cristallisée.

Comme nous pouvons le constater grâce à la Figure 39, la préforme est cristallisée et elle n'a pas pu être fibrée. Cependant, cet essai de moulage, bien qu'il n'ait pas été réussi, est encourageant. En effet, la préforme n'est ni cassée, ni fracturée, la préforme est donc robuste mécaniquement et tous les trous sont ouverts. Il reste donc une marge de manœuvre sur les températures à appliquer lors du procédé de moulage. Il faudra probablement envisager des températures de synthèse plus élevées et une trempe plus violente afin d'éviter la cristallisation tout en conservant un rétreint relativement peu prononcé. Une étude plus approfondie devra être menée afin de déterminer la

gamme de températures adéquate pour cette composition de verre par moulage de celui-ci, sans microstructure dans un premier temps. Une fois que cette gamme de températures sera définie, le verre pourra être de nouveau moulé avec des capillaires, cela évite ainsi de consommer de la silice inutilement. Si des difficultés de moulage persistent, une légère modification de la composition pourra également être envisagée.

III. 8 Création de SelenOptics

La cœur technologique de SelenOptics repose sur la maîtrise de la technique de mise en forme de FOMs en verre de chalcogénures par la méthode du moulage. Les fibres optiques qui en découlent trouvent de nombreuses applications dans le domaine de la détection, du biomédical, de la photonique ou de la défense. SelenOptics propose plusieurs fibres infrarouges avec une propagation de la lumière dans une gamme de longueur d'onde s'étendant de 1,5 à 10 µm en passant par des fibres monomodes ou des fibres fortement non-linéaires. Elles sont principalement destinées à des applications non-linéaires telles que la génération de source supercontinuum, la réalisation de laser Brillouin ou encore permettre la conversion de longueurs d'onde. Elles peuvent également être combinées à des QCLs pour construire de nouveaux systèmes optiques et/ou permettre l'analyse d'espèces chimiques. Dernièrement, la fibre à maintien de polarisation développée au cours de cette thèse a été ajoutée au catalogue de la société. Cela est rendu possible grâce à la collaboration entre le laboratoire et la société. Les FOMs issues de la recherche et qui ont permis la publication de résultats ont pour vocation d'être par la suite commercialisables par le biais de SelenOptics.

III. 9 Conclusion

Ce dernier chapitre est basé sur la réalisation de fibres optiques microstructurées présentant différentes géométries pour diverses applications. Ceci a été rendu possible grâce au développement de la méthode du moulage car la technique du *stack-and-draw* s'est révélée non adaptée aux verres de chalcogénures. La technique de moulage permet de fabriquer des fibres à faibles pertes et d'exacerber les effets non-linéaires qu'elles possèdent. En outre, la géométrie des moules utilisés est évolutif afin de réaliser des FOMs en adéquation avec les applications visées.

Grâce à cette technique, des fibres à petits diamètres de cœur ont pu être réalisées et ont permis la génération de sources supercontinuum. De plus, un prototype de source fibrée IR comprenant un QCL et une FOM monomode a été fabriqué. Une fibre à maintien de polarisation avec différents diamètres de trous a pu être envisagée et fabriquée avec succès compte tenu des évolutions du moule en silice qu'offre la méthode du moulage. Cette fibre à maintien de polarisation entre 3 et 8,5 µm et possède une biréfringence de l'ordre de 10^{-3} dans cette gamme de longueurs d'onde. Pour finir, d'autres fibres IR ont été obtenues, notamment une fibre à bandes interdites photoniques en verre de chalcogénures et un coupleur optique. La Figure 40 rassemble les différentes fibres qui ont été réalisées au cours de cette thèse et au laboratoire ces dernières années.

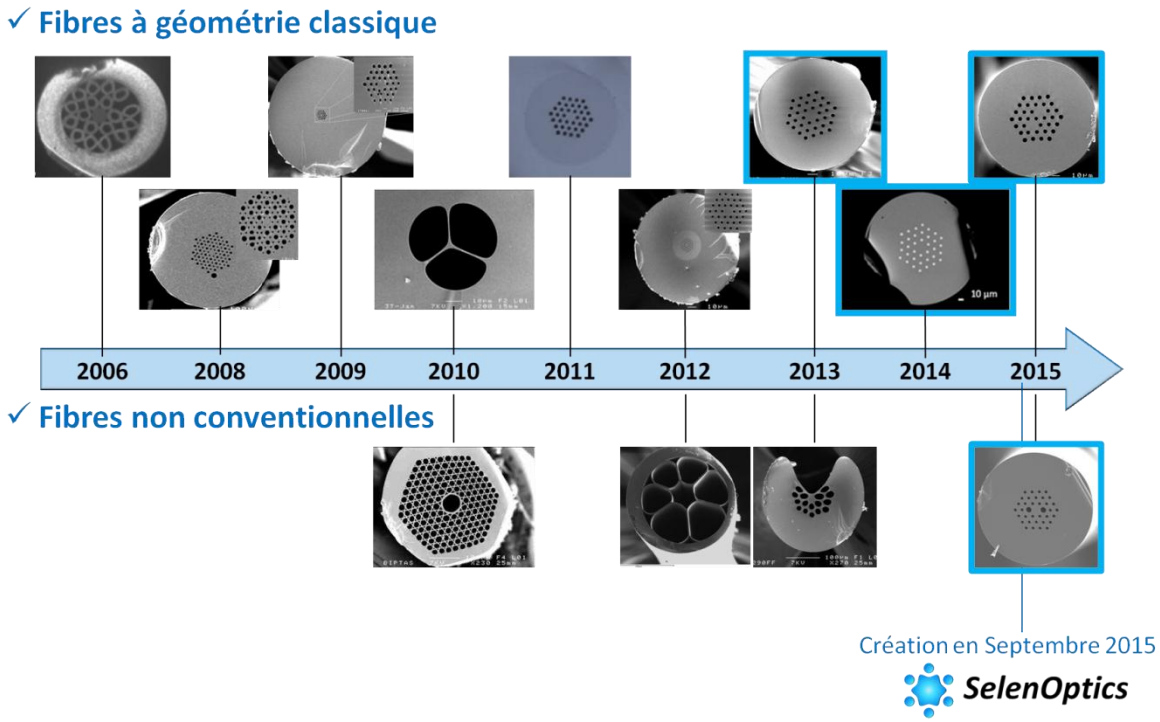


Figure 40 : Frise chronologique retraçant l'évolution de la géométrie des FOMs en verres de chalcogénures réalisées au laboratoire depuis 2006. En encadré gras, les fibres réalisées au cours de cette thèse.

III. 10 Bibliographie

1. Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot, T. Chartier, T.N. N'Guyen, F. Smektala, G. Renversez, A. Monteville, D. Méchin, T. Pain, H. Orain, J.-C. Sangleboeuf, and J. Trolès, *Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers.* Optics Express, 2010. **18**(9): p. 9107-9112.
2. U. Møller, Y. Yu, I. Kubat, C.R. Petersen, X. Gai, L. Brilland, D. Méchin, C. Caillaud, J. Troles, B. Luther-Davies, and O. Bang, *Multi-milliwatt mid-infrared supercontinuum generation in a suspended core chalcogenide fiber.* Optics Express, 2015. **23**(3): p. 3282-3291.
3. P. Kaiser, E. Marcatili, and S. Milller, *A new optical fiber.* Bell System Technical Journal, 1973. **52**: p. 265-269.
4. P. Kaiser and H.W. Astle, *Low-loss single-material fibers made from puref used silica.* Bell System Technical Journal, 1974. **53**(6): p. 1021-1039.
5. J.C. Knight, T.A. Birks, P.S.J. Russell, and D.M. Atkin, *All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding.* Optics Letters, 1996. **21**(19): p. 1547-1549.
6. H. Ebendorff-Heidepriem and T.M. Monro, *Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers.* Optics Express, 2007. **15**(23): p. 15086-15092.
7. 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.* Optics Letters, 2008. **33**(23): p. 2861-2863.
8. 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.* Optics Letters, 2007. **32**(4): p. 334-336.
9. V. Kumar, A.K. George, J.C. Knight, and P.S. Russell, *Tellurite photonic crystal fiber.* Optics Express, 2003. **11**(20): p. 2641-2645.
10. M.A. Van Eijkelenborg, M.C.J. Large, A. Argyros, J. Zagari, S. Manos, N.A. Issa, I. Bassett, S. Fleming, R.C. McPhedran, C.M. de Sterke, and N.A.P. Nicorovici, *Microstructured polymer optical fibre.* Optics Express, 2001. **9**(7): p. 319-327.
11. A. Argyros, I.M. Bassett, M.A. van Eijkelenborg, M.C.J. Large, J. Zagari, N.A.P. Nicorovici, R.C. McPhedran, and C.M. de Sterke, *Ring structures in microstructured polymer optical fibres.* Optics Express, 2001. **9**(13): p. 813-820.
12. T.M. Monro, Y.D. West, D.W. Hewak, N.G.R. Broderick, and D.J. Richardson, *Chalcogenide holey fibres.* Electronics Letters, 2000. **36**(24): p. 1998-2000.
13. L. Brilland, J. Troles, P. Houizot, F. Désévédavy, 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, 2008. **116**(1358): p. 1024-1027.
14. F. Désévédavy, 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, 2010. **32**(11): p. 1532-1539.
15. G. Yang, T. Rouxel, J. Troles, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, P. Houizot, and J.-C. Sangleboeuf, *Viscosity of As_2Se_3 glass during the fiber drawing process.* Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(8): p. 2408-2411.
16. O. Mouawad, C. Strutynski, J. Picot-Clémente, F. Désévédavy, G. Gadret, J.C. Jules, and F. Smektala, *Optical aging behaviour naturally induced on As_2S_3 microstructured optical fibres.* Optical Materials Express, 2014. **4**(10): p. 2190-2203.
17. A. Prasad, C.-J. Zha, R.-P. Wang, A. Smith, S. Madden, and B. Luther-Davies, *Properties of $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ glasses for all-optical signal processing.* Optics Express, 2008. **16**(4): p. 2804-2815.
18. 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.* Optical Materials Express, 2012. **2**(10): p. 1359-1366.

19. P. Toupin, L. Brilland, D. Méchin, J.-L. Adam, and J. Troles, *Optical aging of chalcogenide microstructured optical fibers.* Journal of Lightwave Technology, 2014. **32**(13): p. 2428-2432.
20. T.A. Birks and Y.W. Li, *The shape of fiber tapers.* Journal of Lightwave Technology, 1992. **10**(4): p. 432-438.
21. J. Swiderski, *High-power mid-infrared supercontinuum sources: Current status and future perspectives.* Progress in Quantum Electronics, 2014. **38**(5): p. 189-235.
22. B. Shaw, P. Thielen, F. Kung, V. Nguyen, J. Sanghera, and I. Aggarwal. *IR supercontinuum generation in As-Se photonic crystal fiber*. in *Advanced Solid-State Photonics*. 2005. Vienna, Austria: Optical Society of America.
23. J. Hu, C.R. Menyuk, L.B. Shaw, J.S. Sanghera, and I.D. Aggarwal, *Maximizing the bandwidth of supercontinuum generation in As_2Se_3 chalcogenide fibers.* Optics Express, 2010. **18**(7): p. 6722-6739.
24. D.V. Skryabin, F. Luan, J.C. Knight, and P.S. Russell, *Soliton self-frequency shift cancellation in photonic crystal fibers.* Science, 2003. **301**(5640): p. 1705-1708.
25. P. Toupin, *Fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure pour la détection d'espèces chimiques et la conversion de longueurs d'onde*. 2013, Université de Rennes 1.
26. 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 μm.* Optics Letters, 2011. **36**(15): p. 2859-2861.
27. M.D. Nielsen, G. Vienne, J.R. Folkenberg, and A. Bjarklev, *Investigation of microdeformation-induced attenuation spectra in a photonic crystal fiber.* Optics Letters, 2003. **28**(4): p. 236-238.
28. M. Niels Asger and F. Jacob Riis, *Low-loss criterion and effective area considerations for photonic crystal fibres.* Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2003. **5**(3): p. 163.
29. P.J. Roberts, F. Couny, H. Sabert, B.J. Mangan, T.A. Birks, J.C. Knight, and P.S.J. Russell, *Loss in solid-core photonic crystal fibers due to interface roughness scattering.* Optics Express, 2005. **13**(20): p. 7779-7793.
30. 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.* Optics Express, 2010. **18**(25): p. 26647-26654.
31. J.M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, *Supercontinuum generation in photonic crystal fiber.* Reviews of Modern Physics, 2006. **78**(4): p. 1135-1184.
32. S.T. Sørensen, U. Møller, C. Larsen, P.M. Moselund, C. Jakobsen, J. Johansen, T.V. Andersen, C.L. Thomsen, and O. Bang, *Deep-blue supercontinnum sources with optimum taper profiles – verification of GAM.* Optics Express, 2012. **20**(10): p. 10635-10645.
33. M.H. Frosz, P. Falk, and O. Bang, *The role of the second zero-dispersion wavelength in generation of supercontinua and bright-bright soliton-pairs across the zero-dispersion wavelength: erratum.* Optics Express, 2007. **15**(8): p. 5262-5263.
34. D. Deng, D. Sega, T. Cheng, W. Gao, X. Xue, T. Suzuki, and Y. Ohishi, *Dispersion characterization of two orthogonal modes in a birefringence tellurite microstructured optical fiber.* Optics Express, 2014. **22**(20): p. 23920-23927.
35. J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho, *Quantum cascade laser.* Science, 1994. **264**(5158): p. 553-556.
36. S. Barbieri, M. Ravaro, P. Gellie, G. Santarelli, C. Manquest, C. Sirtori, S.P. Khanna, E.H. Linfield, and A.G. Davies, *Coherent sampling of active mode-locked terahertz quantum cascade lasers and frequency synthesis.* Nature Photonics, 2011. **5**(5): p. 306-313.
37. G. Sun, *The intersubband approach to Si-based lasers*. 2010: INTECH

38. R.B. Dyott, J.R. Cozens, and D.G. Morris, *Preservation of polarisation in optical-fibre waveguides with elliptical cores.* Electronics Letters, 1979. **15**(13): p. 380-382.
39. T. Hosaka, K. Okamoto, T. Miya, Y. Sasaki, and T. Edahiro, *Low-loss single polarization fibers with asymmetrical strain birefringence.* Electronics Letters, 1981. **17**(15): p. 530-531.
40. R.D. Birch, D.N. Payne, and M.P. Varnham, *Fabrication of polarisation-maintaining fibres using gas-phase etching.* Electronics Letters, 1982. **18**(24): p. 1036-1038.
41. T. Uthayakumar, R.V.J. Raja, and K. Porsezian, *A projection operator approach for computing the dynamics of As_2S_3 chalcogenide birefringent photonic crystal fiber coupler.* Journal of Optics, 2015. **17**(2): p. 025504.
42. B. Dabas and R.K. Sinha, *Design of highly birefringent chalcogenide glass PCF: A simplest design.* Optics Communications, 2011. **284**(5): p. 1186-1191.
43. S. Luke, S.K. Sudheer, and V.P.M. Pillai, *Modeling and analysis of a highly birefringent chalcogenide photonic crystal fiber.* Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2015. **126**(23): p. 3529-3532.
44. G. Ellis, G. Santoro, M.A. Gómez, and C. Marco, *Synchrotron IR microspectroscopy: opportunities in polymer science.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2010. **14**(1): p. 012019.
45. P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kastner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Ruhl, and G. Ulm, *Characterization of semiconductor materials using synchrotron radiation-based near-field infrared microscopy and nano-FTIR spectroscopy.* Optics Express, 2014. **22**(15): p. 17948-17958.
46. E. Yoxall, M. Navarro-Cia, M. Rahmani, S.A. Maier, and C.C. Phillips, *Widely tuneable scattering-type scanning near-field optical microscopy using pulsed quantum cascade lasers.* Applied Physics Letters, 2013. **103**(21): p. 5.
47. A. Ortigosa-Blanch, J.C. Knight, W.J. Wadsworth, J. Arriaga, B.J. Mangan, T.A. Birks, and P.S.J. Russell, *Highly birefringent photonic crystal fibers.* Optics Letters, 2000. **25**(18): p. 1325-1327.
48. T.P. Hansen, J. Broeng, S.E.B. Libori, E. Knudsen, A. Bjarklev, J.R. Jensen, and H. Simonsen, *Highly birefringent index-guiding photonic crystal fibers.* IEEE Photonics Technology Letters, 2001. **13**(6): p. 588-590.
49. J. Ju, W. Jin, and M.S. Demokan, *Properties of a highly birefringent photonic crystal fiber.* Ieee Photonics Technology Letters, 2003. **15**(10): p. 1375-1377.
50. Y. Yue, G.Y. Kai, Z. Wang, T.T. Sun, L. Jin, Y.F. Lu, C.S. Zhang, L.G. Liu, Y. Li, Y.G. Liu, S.Z. Yuan, and X.Y. Dong, *Highly birefringent elliptical-hole photonic crystal fiber with squeezed hexagonal lattice.* Optics Letters, 2007. **32**(5): p. 469-471.
51. T. Schreiber, F. Roser, O. Schmidt, J. Limpert, R. Iliew, F. Lederer, A. Petersson, C. Jacobsen, K.P. Hansen, J. Broeng, and A. Tunnermann, *Stress-induced single-polarization single-transverse mode photonic crystal fiber with low nonlinearity.* Optics Express, 2005. **13**(19): p. 7621-7630.
52. K. Suzuki, H. Kubota, S. Kawanishi, M. Tanaka, and M. Fujita, *Optical properties of a low-loss polarization-maintaining photonic crystal fiber.* Optics Express, 2001. **9**(13): p. 676-680.
53. M. Szpulak, J. Olszewski, T. Martynkien, W. Urbanczyk, and J. Wojcik, *Polarizing photonic crystal fibers with wide operation range.* Optics Communications, 2004. **239**(1-3): p. 91-97.
54. J. Ju, W. Jin, and M.S. Demokan, *Design of single-polarization single-mode photonic crystal fiber at 1.30 and 1.55 µm.* Journal of Lightwave Technology, 2006. **24**(2): p. 825-830.
55. M. Koshiba and K. Saitoh, *Applicability of classical optical fiber theories to holey fibers.* Optics Letters, 2004. **29**(15): p. 1739-1741.
56. A. Simon and R. Ulrich, *Evolution of polarization along a single-mode fiber.* Applied Physics Letters, 1977. **31**(8): p. 517-520.
57. A.H. Hartog, D.N. Payne, and A.J. Conduit, *Polarisation optical-time-domain reflectometry : experimental results and application to loss and birefringence measurements in single-mode*

optical fibres, in *6th European conference and Exhibition on Optical Communication (ECOC)*. 1980.
58. K. Kikuchi and T. Okoshi, *Wavelength-sweeping technique for measuring the beat length of linearly birefringent optical fibers.* Optics Letters, 1983. **8**(2): p. 122-123.
59. J.R. Folkenberg, M.D. Nielsen, N.A. Mortensen, C. Jakobsen, and H.R. Simonsen, *Polarization maintaining large mode area photonic crystal fiber.* Optics Express, 2004. **12**(5): p. 956-960.
60. P. Toupin, L. Brilland, G. Renversez, and J. Troles, *All-solid all-chalcogenide microstructured optical fiber.* Optics Express, 2013. **21**(12): p. 14643-14648.
61. C. Caillaud, G. Renversez, L. Brilland, D. Mechin, L. Calvez, J.-L. Adam, and J. Troles, *Photonic bandgap propagation in all-solid chalcogenide microstructured optical fibers.* Materials, 2014. **7**(9): p. 6120-6129.
62. M.A. Duguay, Y. Kokubun, T.L. Koch, and L. Pfeiffer, *Antiresonant reflecting optical waveguides in SiO_2-Si multilayer structures.* Applied Physics Letters, 1986. **49**(1): p. 13-15.
63. G. Renversez, P. Boyer, and A. Sagrini, *Antiresonant reflecting optical waveguide microstructured fibers revisited: a new analysis based on leaky mode coupling.* Optics Express, 2006. **14**(12): p. 5682-5687.
64. M. Perrin, Y. Quiquempois, G. Bouwmans, and M. Douay, *Coexistence of total internal reflexion and bandgap modes in solid core photonic bandgap fibre with intersticial air holes.* Optics Express, 2007. **15**(21): p. 13783-13795.
65. B.T. Kuhlmey, 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.* Journal of the Optical Society of America B, 2002. **19**(10): p. 2331-2340.
66. J. Troles, L. Brilland, F. Smektala, P. Houizot, F. Désévédavy, 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, 2009. **28**(1): p. 11-26.
67. F. Zolla, G. Renversez, and A. Nicolet, *Foundations of photonic crystal fibres*. 2012: Imperial College Press.
68. N.S. Kapany and R.J. Simms, *Recent developments in infrared fiber optics.* Infrared Physics, 1965. **5**(2): p. 69-75.
69. M. Saito, M. Takizawa, S. Sakuragi, and F. Tanei, *Infrared image guide with bundled As–S glass fibers.* Applied Optics, 1985. **24**(15): p. 2304-2308.
70. J. Nishii, T. Yamashita, T. Yamagishi, C. Tanaka, and H. Sone, *Coherent infrared fiber image bundle.* Applied Physics Letters, 1991. **59**(21): p. 2639-2641.
71. A. Rogalski and K. Chrzanowski, *Infrared devices and techniques.* Opto-Electronics Review, 2002. **10**(2): p. 111-136.
72. H. Golnabi and A. Asadpour, *Design and application of industrial machine vision systems.* Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, 2007. **23**(6): p. 630-637.
73. B.B. Lahiri, S. Bagavathiappan, T. Jayakumar, and J. Philip, *Medical applications of infrared thermography: A review.* Infrared Physics & Technology, 2012. **55**(4): p. 221-235.
74. W. Yang, Y. Yang, T. Yang, and W. Deng. *Optical fiber bundle multiplex sensor for image processing and temperature measurement*. 1997.
75. P. Klocek, M. Roth, and R.D. Rock, *Chalcogenide glass optical fibers and image bundles: properties and applications.* Optical Engineering, 1987. **26**(2): p. 88-95.
76. A.R. Hilton, A.R. Hilton, J. McCord, W.S. Thompson, and R.A. LeBlanc, *Infrared imaging with fiber optic bundles*, in *Infrared Technololgy and Applications XXIX*, B.F. Andresen and G.F. Fulop, Editors. 2003, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 849-854.
77. B. Shaw, D. Gibson, V. Nguyen, R.R. Gattass, J. Sanghera, and I. Aggarwal, *IR imaging bundles for HWIL testing*, in *Technologies for Synthetic Environments: Hardware-in-the-Loop XVI*, S.B. Mobley and R.L. Murrer, Editors. 2011, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.

78. I. Paiss and A. Katzir, *Thermal imaging by ordered bundles of silver halide crystalline fibers* Applied Physics Letters, 1992. **61**(12): p. 1384-1386.
79. Y. Lavi, A. Millo, and A. Katzir, *Flexible ordered bundles of infrared transmitting silver-halide fibers: design, fabrication, and optical measurements.* Applied Optics, 2006. **45**(23): p. 5808-5814.
80. V. Gopal, J.A. Harrington, A. Goren, and I. Gannot, *Coherent hollow-core waveguide bundles for infrared imaging.* Optical Engineering, 2004. **43**(5): p. 1195-1199.
81. C. Huang, S. Kino, T. Katagiri, and Y. Matsuura, *Remote Fourier transform-infrared spectral imaging system with hollow-optical fiber bundle.* Applied Optics, 2012. **51**(29): p. 6913-6916.
82. T. Ueda, K. Yamada, and T. Sugita, *Measurement of grinding temperature of ceramics using infrared radiation pyrometer with optical fiber.* Journal of Engineering for Industry-Transactions of the Asme, 1992. **114**(3): p. 317-322.
83. M. Saito, K. Kikuchi, C. Tanaka, H. Sone, S. Morimoto, T. Yamashita, and J. Nishii, *Spectroscopic gas-flow imaging through an infrared optical fiber bundle.* Review of Scientific Instruments, 1999. **70**(11): p. 4308-4312.
84. H. Suto, *Chalcogenide fiber bundle for 3D spectroscopy* Infrared Physics & Technology, 1997. **38**(4): p. 261.
85. B. Zhang, C.C. Zhai, S.S. Qi, W. Guo, Z.Y. Yang, A.P. Yang, X. Gai, Y. Yu, R.P. Wang, D.Y. Tang, G.M. Tao, and B. Luther-Davies, *High-resolution chalcogenide fiber bundles for infrared imaging.* Optics Letters, 2015. **40**(19): p. 4384-4387.
86. M.F.C. I. V. Scripachev, V. V. Gerasimenko, G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, A. A. Pushkin, I. E. Fadin, V. G. Plotnichenkoa, Yu. N. Pyrkova, *Optical and mechanical characteristics of fibers made of arsenic chalcogenides.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2001. **3**: p. 351.
87. H. Zhan, X. Yan, H. Guo, Y. Xu, J. He, F. Li, J. Yang, J. Si, Z. Zhou, and A. Lin, *Line–plane-switching infrared bundle for push-broom sensing fiber imaging.* Optical Materials, 2015. **42**(0): p. 491-494.
88. S.M. Jensen, *The non-linear coherent coupler.* Ieee Journal of Quantum Electronics, 1982. **18**(10): p. 1580-1583.
89. K. Saitoh, Y. Sato, and M. Koshiba, *Coupling characteristics of dual-core photonic crystal fiber couplers.* Optics Express, 2003. **11**(24): p. 3188-3195.
90. F. Gérôme, J.L. Auguste, and J.M. Blondy, *Design of dispersion-compensating fibers based on a dual-concentric-core photonic crystal fiber.* Optics Letters, 2004. **29**(23): p. 2725-2727.
91. F. Fogli, L. Saccomandi, P. Bassi, G. Bellanca, and S. Trillo, *Full vectorial BPM modeling of index-guiding photonic crystal fibers and couplers.* Optics Express, 2002. **10**(1): p. 54-59.
92. L. Zhang and C. Yang, *Polarization splitter based on photonic crystal fibers.* Optics Express, 2003. **11**(9): p. 1015-1020.
93. T. Uthayakumar, R.V.J. Raja, and K. Porsezian, *All-optical steering of light through nonlinear twin-core photonic crystal fiber coupler at 850 nm.* Journal of Lightwave Technology, 2012. **30**(13): p. 2110-2116.
94. T. Uthayakumar, R. Vasantha Jayakantha Raja, and K. Porsezian, *Realization of all-optical logic gates through three core photonic crystal fiber.* Optics Communications, 2013. **296**: p. 124-131.
95. K. Saitoh, N.J. Florous, S.K. Varshney, and M. Koshiba, *Tunable photonic crystal fiber couplers with a thermo-responsive liquid crystal resonator.* Journal of Lightwave Technology, 2008. **26**(6): p. 663-669.
96. B.J. Mangan, J.C. Knight, T.A. Birks, P.S. Russell, and A.H. Greenaway, *Experimental study of dual-core photonic crystal fibre.* Electronics Letters, 2000. **36**(16): p. 1358-1359.

97. G. Kakarantzas, B.J. Mangan, T.A. Birks, J.C. Knight, and P.S.J. Russell. *Directional coupling in a twin core photonic crystal fiber using heat treatment*. in *Lasers and Electro-Optics, 2001. CLEO '01. Technical Digest. Summaries of papers presented at the Conference on*. 2001.
98. G. Agrawal, *Applications of Nonlinear Fiber Optics*. 2010: Elsevier Science.
99. H. Kim, J. Kim, U.-C. Paek, B.H. Lee, and K.T. Kim, *Tunable photonic crystal fiber coupler based on a side-polishing technique.* Optics Letters, 2004. **29**(11): p. 1194-1196.
100. D. Huang, E.A. Swanson, C.P. Lin, J.S. Schuman, W.G. Stinson, W. Chang, M.R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C.A. Puliafito, and J.G. Fujimoto, *Optical coherence tomography.* Science, 1991. **254**(5035): p. 1178-1181.
101. I.D. Chremmos, G. Kakarantzas, and N.K. Uzunoglu, *Modeling of a highly nonlinear chalcogenide dual-core photonic crystal fiber coupler.* Optics Communications, 2005. **251**(4-6): p. 339-345.
102. B. Dabas and R.K. Sinha, *Dispersion characteristic of hexagonal and square lattice chalcogenide As_2Se_3 glass photonic crystal fiber.* Optics Communications, 2010. **283**(7): p. 1331-1337.
103. S. Liu, S.-G. Li, G.-B. Yin, and X.-Y. Wang, *Coupling characteristics of high birefringence dual-core As_2S_3 rectangular lattice photonic crystal fiber.* Chinese Physics B, 2012. **21**(3): p. 034217.
104. S.B. Mirov, V.V. Fedorov, I.S. Moskalev, and D.V. Martyshkin, *Recent progress in transition-metal-oped II–VI mid-IR lasers* IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2007. **13**(3): p. 810-822.
105. B. Guo, Y. Wang, C. Peng, H.L. Zhang, G.P. Luo, H.Q. Le, C. Gmachl, D.L. Sivco, M.L. Peabody, and A.Y. Cho, *Laser-based mid-infrared reflectance imaging of biological tissues.* Optics Express, 2004. **12**(1): p. 208-219.
106. A.B. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, and T.M. Benson, *Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers.* Optics Express, 2010. **18**(25): p. 26704-26719.
107. S.D. Jackson, *Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser.* Nature Photonics, 2012. **6**(7): p. 423-431.
108. J. Schneide, C. Carbonnier, and U.B. Unrau, *Characterization of a Ho^{3+}-doped fluoride fiber laser with a 3.9 µm emission wavelength.* Applied Optics, 1997. **36**(33): p. 8595-8600.
109. A.A. Voronov, I.K. Vladimir, V.K. Yurii, I.L. Aleksandr, P.P.k. Yu, and M.P. Frolov, *Laser parameters of a Fe:ZnSe crystal in the 85–255 K temperature range.* Quantum Electronics, 2005. **35**(9): p. 809.
110. V.V. Fedorov, S.B. Mirov, A. Gallian, D.V. Badikov, M.P. Frolov, Y.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Y.P. Podmar'kov, V.A. Akimov, and A.A. Voronov, *3.77-5.05 µm tunable solid-state lasers based on Fe^{2+}-doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures.* IEEE Journal of Quantum Electronics, 2006. **42**(9): p. 907-917.
111. C.G. Lin, S.X. Dai, C. Liu, B.A. Song, Y.S. Xu, F.F. Chen, and J. Heo, *Mechanism of the enhancement of mid-infrared emission from GeS_2-Ga_2S_3 chalcogenide glass-ceramics doped with Tm^{3+}.* Applied Physics Letters, 2012. **100**(23): p. 4.
112. F. Charpentier, F. Starecki, J.L. Doualan, P. Jóvári, P. Camy, J. Troles, S. Belin, B. Bureau, and V. Nazabal, *Mid-IR luminescence of Dy^{3+} and Pr^{3+} doped $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S(Se)_{65}$ bulk glasses and fibers.* Materials Letters, 2013. **101**: p. 21-24.
113. J.S. Sanghera, L.B. Shaw, and I.D. Aggarwal, *Chalcogenide glass-fiber-based mid-IR sources and applications.* IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2009. **15**(1): p. 114-119.
114. B.J. Park, H.S. Seo, J.T. Ahn, Y.G. Choi, D.Y. Jeon, and W.J. Chung, *Mid-infrared (3.5-5.5 µm) spectroscopic properties of Pr^{3+}-doped Ge-Ga-Sb-Se glasses and optical fibers.* Journal of Luminescence, 2008. **128**(10): p. 1617-1622.

115. Z.Q. Tang, D. Furniss, M. Fay, H. Sakr, L. Sojka, N. Neate, N. Weston, S. Sujecki, T.M. Benson, and A.B. Seddon, *Mid-infrared photoluminescence in small-core fiber of praseodymium-ion doped selenide-based chalcogenide glass.* Optical Materials Express, 2015. **5**(4): p. 870-886.
116. F. Starecki, F. Charpentier, J.L. Doualan, L. Quetel, K. Michel, R. Chahal, J. Troles, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizan, and V. Nazabal, *Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of Dy^{3+}:$Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$ fibers.* Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **207**: p. 518-525.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les fibres en verres de chalcogénures présentent un intérêt grâce à leur transparence étendue dans le domaine infrarouge et leurs fortes propriétés non-linéaires. En outre, ces propriétés sont exacerbées lors de la réalisation de fibres optiques microstructurées notamment en faisant varier les paramètres optogéométriques qui les définissent (d et Λ). Ces fibres trouvent alors des applications dans les domaines de la détection, la spectroscopie infrarouge et/ou de la défense.

Plusieurs compositions de verres de chalcogénures ont été choisies pour concevoir ces fibres : $As_{38}Se_{62}$, $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ et $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$. Elles présentent toutes des températures de transition vitreuse inférieures à 200°C, des indices de réfraction supérieurs à 2 et de fortes propriétés non-linéaires. De plus, toutes ces compositions sont adaptées à la technique de réalisation des FOMs par la technique du moulage. Néanmoins, elles diffèrent par leur fenêtre de transparence et leur stabilité vis-à-vis de la cristallisation. En effet, le verre $As_{38}Se_{62}$ ne convient pas pour la réalisation de fibres effilées par exemple car il tolère mal plusieurs chauffages successifs.

Une étude approfondie a été menée pour déterminer la qualité des éléments de départ qui constituent ces verres. Un protocole a été mis en place pour identifier et mesurer les impuretés qu'ils peuvent contenir. Une série de purifications a été effectuée pour améliorer la pureté des produits de départ et ainsi réaliser des fibres optiques à partir de verres ultra-purs. Les différents traitements thermiques de purification, notamment sur les oxydes contenus dans les éléments de départ, ont été optimisés.

La méthode de mise en forme utilisée pour concevoir les fibres optiques microstructurées en verres de chalcogénures est le moulage. Il consiste à couler un verre dans un moule entièrement en silice qui représente la géométrie inverse de celle que l'on souhaite obtenir. Ce moule se compose de guides microstructurées et de capillaires. Sa conception permet de faire varier et évoluer facilement la position et le diamètre des capillaires ainsi que la dimension de la préforme résultante ($Ø_{ext}$ et Λ). De ce fait, plusieurs géométries de fibres peuvent être réalisées : des fibres à cœur suspendu, des fibres monomodes à trois couronnes de trous, des fibres multimodes à gros diamètre de cœur, etc.

Grâce à cette technique, des fibres à petits diamètres de cœur ont pu être réalisées et ont permis la génération d'une source supercontinuum. En collaboration avec le DTU, un supercontinuum s'étendant de 1,7 à 7,5 µm en pompant à 4,7 µm avec un OPO, a pu être enregistré. Une autre source émettant dans l'infrarouge a été testée, cette fois-ci en collaboration avec la société mirSense. Plusieurs QCLs fonctionnant aux alentours de 4,7, 5,6 et 7,4 µm ont été couplés à une fibre monomode $As_{38}Se_{62}$. Des tests de tenue en flux de puissance ont été réalisés et une puissance de 96 mW en sortie de fibre a été mesurée. De plus, un prototype d'un QCL fibré a été présenté lors d'un salon international de photonique. Un autre projet a été mené avec cette société et a permis la mesure de biréfringence de groupe d'une fibre en verre de chalcogénures. Pour cela, un nouveau moule de silice a été élaboré, il comporte deux capillaires ayant un diamètre extérieur plus important. Cette perte de symétrie dans la géométrie de la fibre qui en résulte permet l'obtention d'un axe lent et d'un axe rapide tout au long de la fibre. Une biréfringence de groupe de l'ordre de 10^{-3} a été mesurée à 5,55 µm, 7,55 µm et 8,2 µm. De plus, ces valeurs sont en accord avec les

simulations numériques entreprises au préalable et confirment le maintien de la polarisation entre 3 et 8,5 µm.

Pour finir, des travaux mettant en œuvre diverses techniques de façonnage du verre, ont été entrepris pour réaliser des géométries originales. La première fibre toute-solide à bandes interdites photoniques à propagation monomode émettant dans l'infrarouge a été réalisée. Elle se compose d'une préforme microstructurée dans laquelle des baguettes de verres de haut indice de réfraction ont été insérées. Il en résulte un cœur d'indice de réfraction faible, entourée d'une microstructure d'indice de réfraction moyen élevé. La technique du *rod-in-tube* a également été employée pour réaliser des baguettes à saut d'indice qui ont permis par la suite, en utilisant la technique du *stack-and-draw*, d'élaborer un faisceau de fibres infrarouges. Malheureusement, tous les cœurs composant ce fibroscope ne "s'allument" pas, seuls 1/3 d'entres eux émettent un signal lumineux. Un coupleur tout-optique présentant deux cœurs a été obtenu par la technique du moulage. Nous avons constaté la propagation de la lumière à travers les deux cœurs de la fibre. Actuellement, nous sommes en attente de résultats concernant des applications en terme de commutateur optique. Enfin, une étude préliminaire a été menée sur la réalisation de préformes dopées Terres Rares moulées. Les préformes possèdent une bonne tenue mécanique, aucune casse n'a été constatée, cependant les préformes ont cristallisé, rendant impossible un quelconque fibrage.

En perspectives, l'étude concernant le suivi de la qualité des éléments de départs doit être poursuivie et améliorée afin d'optimiser la performance de guidage des fibres microstructurées qui en découlent. L'étude et la compréhension des impuretés et des processus chimiques qui ont lieu au sein du verre est primordial. Dans l'idéal, un protocole expérimental ajustable et évolutif, tenant compte de la qualité des éléments de départ, est à prévoir. De plus, l'optimisation de la technique de moulage, qui permet l'obtention de FOMs, doit être pérennisée. Celle-ci doit permettre la réalisation de préformes et donc des fibres avec des géométries sans défauts, c'est-à-dire avec un diamètre extérieur constant, un cœur centré, une microstructure géométriquement parfaite, etc. La réalisation de fibres hautement non-linéaires, en passant par la réalisation de sources supercontinuum émettant dans la fenêtre 2-12 µm ou d'un laser Brillouin, doit être approfondie. L'évolution de la mise en connecteur des FOMs infrarouges et de l'application d'un revêtement polymère doit être un aspect à privilégier par la suite. Ceci donne de la plus-value à la fibre et une plus grande maniabilité de ces produits aux potentiels utilisateurs. De plus, cela va permettre d'obtenir plus facilement des produits fibrés tels que des sources infrarouges de type supercontinuum ou QCLs. Enfin, il peut être également envisagé la réalisation de fibres à cœur creux à faible pertes optiques au-delà de 10 µm. En effet, une telle géométrie pourrait permettre une transmission dans une bande élargie de 1 à 20 µm avec un minimum d'atténuation de moins de 50 dB/km. Ce challenge est un nouveau défi pour les fibres microstructurées en verres de chalcogénures.

PUBLICATIONS

Publications internationales dans des journaux à comité de lecture :

[1] **C. Caillaud**, C. Gilles, L. Provino, L. Brilland, T. Jouan, S. Ferre, M. Carras, M. Brun, D. Mechin, J-L. Adam, and J. Troles, *Highly birefringent chalcogenide optical fiber for polarization-maintaining in the 3-8.5 µm mid-IR window*. Optic Express, 2016. **24**, p. 7977-7986.

[2] **C. Caillaud**, G. Renversez, L. Brilland, D. Mechin, L. Calvez, J.-L. Adam, and J. Troles, *Photonic bandgap propagation in all-solid chalcogenide microstructured optical fibers.* Materials, 2014. **7**(9): p. 6120-6129.

[3] L. Jumpertz, C. Gilles, **C. Caillaud**, K. Schires, L. Brilland, J. Troles, M. Carras, and F. Grillot, *Estimating optical feedback from a chalcogenide fiber in mid-infrared quantum cascade lasers.* AIP Advances, 2016. **6**, p. 105-201.

[4] S. R. Xie, N. Tolstik, J. C. Travers, E. Sorokin, **C. Caillaud**, J. Troles, P. S. Russell, and I. T. Sorokina, *Coherent octave-spanning mid-infrared supercontinuum generated in As_2S_3-silica double-nanospike waveguide pumped by femtosecond Cr:ZnS laser*, Optics Express, 2016. **24**, p. 2406-2413.

[5] C. D'Amico, **C. Caillaud**, P. K. Velpula, M. K Bhuyan, M. Somayaji, J.-P. Colombier, J. Troles, L. Calvez, V. Nazabal, A. Boukenter, and R. Stoian, *Ultrafast laser-induced refractive index changes in $Ge_{15}As_{15}S_{70}$ chalcogenide glass.* Optical Material Express, 2016. **6**, p. 1914-1928

[6] S.Y. Wang, C. Jain, L. Wondraczek, K. Wondraczek, J. Kobelke, J. Troles, **C. Caillaud**, and M.A. Schmidt, *Non-newtonian flow of an ultralow-melting chalcogenide liquid in strongly confined geometry.* Applied Physics Letters, 2015. **106**(20): p. 5.

[7] U. Møller, Y. Yu, I. Kubat, C.R. Petersen, X. Gai, L. Brilland, D. Méchin, **C. Caillaud**, J. Troles, B. Luther-Davies, and O. Bang, *Multi-milliwatt mid-infrared supercontinuum generation in a suspended core chalcogenide fiber.* Optics Express, 2015. **23**(3): p. 3282-3291.

[8] S. Xie, F. Tani, J.C. Travers, P. Uebel, **C. Caillaud**, J. Troles, M.A. Schmidt, and P.S.J. Russell, *As_2S_3silica double-nanospike waveguide for mid-infrared supercontinuum generation.* Optics Letters, 2014. **39**(17): p. 5216-5219.

[9] C. D'Amico, G. Cheng, C. Mauclair, J. Troles, L. Calvez, V. Nazabal, **C. Caillaud**, G. Martin, B. Arezki, E. LeCoarer, P. Kern, and R. Stoian, *Large-mode-area infrared guiding in ultrafast laser written waveguides in Sulfur-based chalcogenide glasses.* Optics Express, 2014. **22**(11): p. 13091-13101.

[10] P. Lucas, C. Conseil, Z. Yang, Q. Hao, S. Cui, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, F. Gascoin, **C. Caillaud**, O. Gulbiten, T. Guizouarn, P. Baruah, Q. Li, and J. Lucas, *Thermoelectric bulk glasses based on the Cu-As-Te-Se system.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(31): p. 8917-8925.

Communications premier auteur :

[1] **C. Caillaud**, J. Troles, L. Brilland, L. Provino, D. Mechin and J.-L. Adam, *Fabrication of chalcogenide microstructured optical fibers for mid-IR applications*.
COST Action MP1401, October 2015, Dresden

[2] **C. Caillaud**, G. Renversez, L. Brilland, D. Mechin, J.-L. Adam, J. Troles, *Nouvelle géométrie de fibres optiques microstructurées a base de verre de chalcogénure, les fibres tout-solide*
JNOG, OPTIQUE Bretagne, July 2015, Rennes

[3] **C. Caillaud**, G.Renversez, L. Brilland, D. Mechin, J-L. Adam, J. Troles, *All-solid chalcogenide microstructured optical fibers exhibiting photonic bandgap propagation*
DGG–ACerS GOMD, May 2015, Miami

Prix du jury: Projet Innovant, Doctoriales de Bretagne 2016

Résumé

Les verres de chalcogénures combinent plusieurs propriétés : une transparence étendue dans l'infrarouge, un indice de réfraction élevé (n>2) et de fortes propriétés non-linéaires. La réalisation de fibres optiques microstructurées (FOMs) permet d'exacerber les effets non-linéaires et notamment en faisant varier les paramètres optogéométriques des fibres (d et Λ). Ainsi, des fibres à propagation monomode peuvent être obtenues ou encore des fibres dont les applications potentielles concernent l'optique active avec la génération d'effets non-linéaires.

La réalisation de telles fibres passent par la synthèse de verres de chalcogénures de haute pureté. Par conséquent, les bandes d'absorption limitant la transparence des fibres doivent être identifiées et limitées au maximum. Pour cela, le suivi et la qualification des éléments utilisés lors de la synthèse des verres doivent être entrepris. Un protocole de synthèse et de purification par traitements thermiques a été mis en place en ce sens.

La technique pour élaborer les FOMs en verres de chalcogénures est le moulage. Elle consiste à couler un verre dans un moule entièrement réalisé en silice. Ce dernier présente la géométrie inverse de la fibre désirée. Cette méthode permet d'obtenir des géométries variées et reproductibles en passant par des fibres monomodes et multimodes avec des diamètres de cœur allant de 2 µm jusqu'à plus de 20 µm.

La réalisation de sources infrarouges a été développée dans le manuscrit. Cela a été rendu possible dans un premier temps par la génération d'un supercontinuum à l'aide d'une fibre à cœur suspendu puis par la réalisation d'un laser à cascade quantique (QCL) couplé à une fibre monomode. De plus, une fibre à maintien de la polarisation (FMP) dans le moyen infrarouge, présentant une biréfringence de groupe de l'ordre de 10^{-3} a été élaborée grâce à l'évolution du moule de silice. De plus, un coupleur tout-optique, une fibre toute-solide et un faisceau de fibres infrarouges complètent les réalisations obtenues au cours de cette thèse.

Abstract

Chalcogenide glasses combine several properties : large transparency in the infrared range, a high refractive index (n>2) and strong non-linear properties. The realization of microstructured optical fibers (MOFs) exacerbates non-linear effects more particularly by varying the opto-geometrical parameters of the fibers (d and Λ). Thus, single-mode propagation can be obtained and also generation of non-linear effects.

The realization of high purity chalcogenide glasses is needed. In fact, absorption bands limiting the transparency of the fibers must be identified and minimized. For this, monitoring and qualification of components used in the synthesis of glasses should be undertaken. A protocol of synthesis and purification by heat treatment was implemented in this direction.

The technique to elaborate MOFs is the casting method. It consists of flowing a glass on a silica mold. The geometry is the negative shape of the desired fiber. This method allows the realization of multimode or single-mode fiber in the 1-10 µm window.

The realization of infrared sources was developed in the manuscript. The generation of a supercontinuum with a suspended-core fiber has been presented and also by the realization of a quantum cascade laser (QCL) coupled into a singlemode fiber. In addition, a polarization-maintaining fiber (PMF) having a group birefringence of the order of 10^{-3} was developed through the evolution of the silica mold. In addition, an optical coupler, an all-solid fiber and an infrared bundle were achieved during this thesis.