



HAL
open science

Génération de supercontinuum dans les chalcogénures : application à la spectroscopie de gaz dans la bande atmosphérique III

Rémi Bizot

► **To cite this version:**

Rémi Bizot. Génération de supercontinuum dans les chalcogénures : application à la spectroscopie de gaz dans la bande atmosphérique III. Physique [physics]. Université de Bourgogne-Franche Comté (UBFC), 2023. Français. NNT: . tel-04068702

HAL Id: tel-04068702

<https://hal.science/tel-04068702v1>

Submitted on 14 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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

PREPAREE AU LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

UMR 6303 CNRS-UBFC-Dijon-FRANCE

Ecole doctorale n°553

CARNOT PASTEUR

Doctorat de Physique-Chimie

Par

Rémi Bizot

**Génération de supercontinuum dans des fibres de
chalcogénures : application à la spectroscopie de gaz dans la
bande atmosphérique III**

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 08/03/2023

Composition du Jury :

M. COUDERC Vincent
M. BIGOT Laurent
M. CALVEZ Laurent
Mme VIGREUX Caroline
M. DUSSAUZE Marc
M. SMEKTALA Frédéric

Directeur de recherche, XLIM, Limoges
Directeur de recherche, PHLAM, Lille
Professeur, Université de Rennes
Maître de conférences, ICGM, Montpellier
Chargé de recherche, ISM, Bordeaux
Professeur, UBFC, Dijon

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Directeur de thèse

Titre : Génération de supercontinuum dans les chalcogénures : application à la spectroscopie de gaz dans la bande atmosphérique III

Mots clés : chalcogénures, fibre optique, infrarouge, supercontinuum large bande, capteur de gaz

Résumé : Ces travaux de thèse ont pour objectif de contribuer au développement de nouvelles sources fibrées émettant sur une large plage de longueurs d'ondes dans l'IR, en particulier pour détecter des gaz à effet de serre dans le domaine du moyen infrarouge. Des résultats de spectroscopie avec du protoxyde d'azote N_2O et du méthane CH_4 ont été obtenus dans la bande III. Pour y parvenir, la génération de supercontinuum (SC) couvrant la bande III a été rendue possible en employant des fibres optiques chalcogénures, purifiées et exemptes d'éléments fortement toxiques d'après la réglementation REACH, notamment l'arsenic et l'antimoine. La composition vitreuse fibrable appartenant au système ternaire $Ge-Se-Te$ s'inscrit parfaitement dans le contexte du développement durable, c'est celle qui a été identifiée et développée au laboratoire ICB. La mise en place de montages expérimentaux avec différentes sources femtosecondes a été réalisée de façon à générer un supercontinuum couvrant l'intervalle compris entre $8 \mu m$ et $12 \mu m$, appartenant à la troisième bande de

transparence atmosphérique. L'optimisation de nombreux paramètres expérimentaux a mené à l'obtention d'un supercontinuum large de $1,7 \mu m$ à $18 \mu m$ avec 40 dB de dynamique, la fibre étant pompée avec un amplificateur paramétrique optique non-colinéaire. D'autres sources non fibrées et fibrées ont permis d'atteindre des résultats originaux concernant les SC avec nos fibres à saut d'indice et à cœur suspendu trois trous. Cela a conduit à développer des expériences de spectroscopie de gaz. Plusieurs montages avec différentes cellules de gaz ont été réalisés avec différentes sources, menant à d'importants résultats. Le protoxyde d'azote et le méthane ont été détectés à des longueurs d'onde peu explorées jusqu'à présent, vers $8 \mu m$. La meilleure configuration expérimentale a conduit, avec le supercontinuum émis par une fibre $Ge-Se-Te$, à la détection de 14 ppm de méthane lorsque la fibre est pompée par un oscillateur paramétrique optique. La détection descend jusqu'à 11 ppm de ce gaz si la fibre $Ge-Se-Te$ est pompée par une source fibrée.

Title : Supercontinuum generation in chalcogenide: application to gas spectroscopy in atmospheric band III

Keywords : chalcogenide, optical fiber, infrared, broadband supercontinuum, gas sensor

Abstract : This thesis work aims to contribute to the development of new fiber sources emitting over a wide range of wavelengths in the IR, in particular to detect greenhouse gases in the mid-infrared range. Our spectroscopy results with nitrous oxide N_2O and methane CH_4 are obtained in band III. To achieve this, the generation of supercontinuum (SC) covering band III was made possible by using chalcogenide optical fibers, purified and free of highly toxic elements according to REACH regulations, in particular arsenic and antimony. The fibrable vitreous composition belonging to the $Ge-Se-Te$ ternary system fits perfectly into the context of sustainable development, it is the one that has been identified and developed in the ICB laboratory. The setting up of experimental setups with different femtosecond sources was carried out in order to generate a supercontinuum covering the interval between $8 \mu m$ and $12 \mu m$, belonging to the third band of atmospheric transparency.

The optimization of many experimental parameters led to obtaining a wide supercontinuum from $1.7 \mu m$ to $18 \mu m$ with 40 dB of dynamic range, the fiber being pumped with a non-collinear optical parametric amplifier. Other non-fibered and fibered sources have made it possible to achieve original results concerning SCs with our step-index fibers and three-hole suspended core fibers. This led to the development of gas spectroscopy experiments. Several setups with different gas cells have been made with different sources, leading to important results. Nitrous oxide and methane have both been detected at wavelengths little explored so far, around $8 \mu m$. The best experimental configuration led, with the supercontinuum emitted by a $Ge-Se-Te$ fiber, to the detection of 14 ppm of methane when the fiber is pumped by an optical parametric oscillator. Detection goes down to 11 ppm of this gas if the $Ge-Se-Te$ fiber is pumped by a fiber source.

Remerciements

Je profite de cette partie pour remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce projet de thèse. J'ai affronté de nombreux obstacles durant ces trois années, j'ai donc appris à sortir de ma zone de confort régulièrement, et donc à devenir confortable avec l'inconfortable. Tout cela m'a permis de grandir et de travailler ma résilience, une chose qui me sera très utile pour la suite de ma vie.

Je tiens tout d'abord à remercier profondément mon directeur de thèse, le professeur Frédéric Smektala pour m'avoir permis de réaliser une thèse dans un domaine qui me passionne et au sein d'une formidable équipe au laboratoire ICB. Merci à lui pour ses importantes qualités professionnelles et personnelles.

Je remercie mon employeur, le CNRS, pour le financement de cette thèse et pour la prolongation de mon contrat due à la période du confinement.

Je remercie également les rapporteurs de cette thèse, le professeur Laurent Calvez et le directeur de recherche Laurent Bigot. Sans oublier les autres membres du jury que sont la maître de conférences Caroline Vigreux, le directeur de recherche Vincent Couderc et le chargé de recherche Marc Dussauze.

J'ai réalisé ma thèse au laboratoire ICB à Dijon au sein d'une équipe de chercheurs que je tiens à remercier. Je les remercie chaleureusement pour leur soutien, leur enseignement à travers leurs importantes compétences ainsi que pour leur savoir être. Plus précisément, je remercie Frédéric Désévéday et Grégory Gadret pour leur grande aide durant la mise en place des expériences et pour leurs précieux conseils. Je remercie Pierre Mathey pour son aide durant cette thèse mais également pour le temps dédié à la rédaction de ce manuscrit. Merci à Jean-Charles Jules, Claire-Hélène Brachais et à Clément Strutynski pour toutes ces discussions passées dans la salle café et dans le couloir. Leur bienveillance et leurs bons conseils ont largement contribué à la réussite de ce projet. Enfin, je remercie Bertrand Kibler pour son expertise dans le domaine de la génération de supercontinuum et pour sa disponibilité, notamment lors de ma première mission à Limoges.

Ce paragraphe est dédié aux personnes avec qui j'ai pu partager de bons moments durant cette thèse. Parmi eux, je pense aux doctorants, post doctorants et à tout le personnel avec qui j'ai pu partager de très bons moments. Je pense aussi à mes amis qui m'ont soutenu tout au long de ce projet.

Enfin et surtout, je remercie du fond du cœur ma famille, ce socle qui m'apporte un réel équilibre, pour sa bienveillance et son soutien depuis toujours. Je pense notamment à mes parents, Florence et Christophe, mon frère Romain, mon grand-père Jean-Pierre et à Camille biensûr. Merci également à ma belle-famille pour son soutien.

Chapitre 1 : Généralités sur les verres et les fibres optiques

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Généralités | 8 |
| 1.1 | Introduction..... | 8 |
| 1.2 | Propriétés générales d'un verre | 8 |
| 1.3 | Température de transition vitreuse | 9 |
| 1.4 | Viscosité d'un verre | 10 |
| 1.5 | Détermination expérimentale des températures caractéristiques..... | 11 |
| 2 | Propriétés optiques linéaires du verre | 12 |
| 2.1 | Indice de réfraction linéaire | 13 |
| 2.2 | Réflexion et réfraction..... | 14 |
| 2.3 | Dispersion chromatique | 16 |
| 3 | Pertes intrinsèques d'un verre massif | 17 |
| 3.1 | Transparence du matériau | 17 |
| 3.2 | Absorption dans l'UV..... | 18 |
| 3.3 | Absorption multiphonon | 19 |
| 3.4 | Pertes par diffusion Rayleigh..... | 20 |
| 4 | Pertes extrinsèques au matériau | 20 |
| 4.1 | Absorptions liées aux impuretés | 20 |
| 4.2 | Pertes par diffusion | 21 |
| 5 | La fibre optique..... | 21 |
| 5.1 | Avènement de la fibre optique | 21 |
| 5.2 | Différents types de fibres optiques conventionnelles | 23 |
| 5.3 | Le guidage de la lumière : point de vue géométrique..... | 25 |
| 5.4 | Modes guidés : approche ondulatoire | 26 |
| 5.4.1 | Cas des fibres à saut d'indice | 26 |
| 5.4.2 | Dispersion intermodale | 27 |
| 5.4.3 | Dispersion totale de la fibre : guide et matériau..... | 27 |
| 5.5 | Pertes additionnelles liées à la fibre optique | 29 |
| 5.5.1 | Pertes par courbures | 29 |
| 5.5.2 | Pertes de couplage | 30 |
| 5.5.3 | Atténuation totale de la fibre..... | 31 |
| 5.6 | Introduction aux fibres optiques microstructurées | 32 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.6.1 | Structure des fibres optiques microstructuées (FOMs) | 32 |
| 6 | Optique non linéaire dans une fibre optique..... | 34 |
| 6.1 | Effet Kerr optique | 35 |
| 6.2 | Auto-modulation de phase (SPM) | 35 |
| 6.3 | Intermodulation de phase et mélange à quatre ondes..... | 36 |
| 6.4 | Diffusion Raman et Brillouin..... | 37 |
| 6.5 | Génération d'effets non linéaires dans une fibre : supercontinuum..... | 38 |
| 6.5.1 | Régime de dispersion anormale | 39 |
| 6.5.2 | Régime de dispersion normale | 40 |
| 7 | Conclusion | 41 |

Chapitre 2 : Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire dans le moyen infrarouge

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction..... | 51 |
| 2 | Systèmes vitreux adaptés au domaine de l'infrarouge | 52 |
| 2.1 | Introduction..... | 52 |
| 2.2 | Comparaison des différentes familles de verres..... | 52 |
| 2.2.1 | Transmission des verres | 52 |
| 2.2.2 | Indice non linéaire n_2 | 54 |
| 2.3 | Choix de la famille des chalcogénures pour l'optique non linéaire dans le MIR | 55 |
| 2.3.1 | Propriétés structurales des chalcogénures | 56 |
| 2.3.2 | Propriétés thermiques et mise en forme | 57 |
| 2.3.3 | Longueur d'onde de zéro de dispersion (ZDW)..... | 57 |
| 2.4 | Absorptions extrinsèques dans les chalcogénures..... | 59 |
| 3 | Etirage du verre et élaboration de différents types de fibres optiques..... | 61 |
| 3.1 | Etirage du verre | 61 |
| 3.2 | Elaboration de différents types de fibres de chalcogénures..... | 63 |

Chapitre 3 : Fabrication de verres et de fibres dans le système Ge-Se-Te

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Introduction..... | 76 |
| 1.1 | Choix des séléniures | 76 |
| 1.2 | Le système ternaire Ge-Se-Te | 77 |
| 2 | Synthèses et purifications de verres de chalcogénures..... | 79 |
| 2.1 | Verre de chalcogénure non purifié..... | 79 |
| 2.1.1 | Principe de la synthèse des chalcogénures | 79 |
| 2.1.2 | Programme thermique de synthèse des verres <i>Ge-Se-Te</i> | 80 |
| 2.1.3 | Pertes optique des verres de chalcogénures et décapage à chaud des éléments..... | 82 |
| 2.2 | Etapas de purifications | 84 |
| 2.2.1 | Introduction..... | 84 |
| 2.2.2 | Distillations sous vide dynamique et statique..... | 86 |
| 2.2.3 | Utilisation d'agents purificateurs | 89 |
| 2.2.4 | Protocole de synthèse des GST | 90 |
| 3 | Préparation des préformes et étirage des fibres Ge-Se-Te pour l'IR | 91 |
| 3.1 | Préparation des préformes | 91 |
| 3.2 | Caractérisations de la fibre..... | 93 |
| 4 | Indices et dispersions de $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$..... | 97 |
| 4.1 | Calcul de l'indice par la relation de Clausius-Mossoti | 97 |
| 4.2 | Mesures d'indices..... | 98 |
| 4.2.1 | Ellipsométrie..... | 98 |
| 4.2.2 | Couplage par prisme..... | 100 |
| 4.3 | Dispersion des fibres | 103 |
| 5 | Conclusion | 104 |

Chapitre 4 : Génération de supercontinuum IR dans des fibres *Ge-Se-Te*

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Introduction..... | 112 |
| 2 | Etat de l’art de la SCG dans les chalcogénures..... | 112 |
| 3 | Génération de supercontinuum avec une source fibrée | 115 |
| 3.1 | Source Novae à XLIM (Limoges) | 115 |
| 3.2 | Source Femtum au COPL (Québec) | 116 |
| 3.3 | Résultats dans des fibres à saut d’indice..... | 116 |
| 3.4 | Résultats dans des fibres à cœurs suspendus | 118 |
| 3.5 | Endommagement laser des fibres optiques..... | 120 |
| 3.6 | Dépôt antireflet | 123 |
| 4 | Pompage femtoseconde à l’aide d’une source Spectra Physics..... | 125 |
| 4.1 | Principe et dispositif expérimental..... | 125 |
| 4.2 | Résultats expérimentaux..... | 127 |
| 5 | Pompage femtoseconde à l’aide d’une source Light Conversion... | 130 |
| 5.1 | Mise en place du dispositif expérimental | 132 |
| 5.2 | Résultats expérimentaux..... | 134 |
| 5.2.1 | Caractérisations géométriques du faisceau | 135 |
| 5.2.2 | Différentes configurations pour la SCG | 138 |
| 6 | Conclusion | 143 |
| | Annexe | 144 |

Chapitre 5 : Spectroscopie d'absorption de gaz par supercontinuum

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Spectroscopie infrarouge | 158 |
| 1.1 | Principe de la méthode | 158 |
| 1.2 | Sources laser IR..... | 159 |
| 2 | Supercontinuum Absorption Spectroscopy (SAS) | 161 |
| 2.1 | Introduction..... | 161 |
| 2.2 | Dispositifs expérimentaux et résultats..... | 162 |
| 2.2.1 | Laser femtoseconde Spectra Physics..... | 163 |
| 2.2.2 | Laser femtoseconde Light Conversion | 166 |
| 2.2.3 | Laser femtoseconde Novae (XLIM) | 174 |
| 3 | Conclusion | 180 |

Introduction générale

Le développement de sources large bandes dans l'infrarouge est devenu un domaine de recherche primordial de nos jours. En effet, de nombreux secteurs d'applications sont directement concernés, dont la détection de gaz [1–7]. Depuis la fin de la révolution industrielle, l'atmosphère terrestre n'a jamais été autant concentrée en gaz à effet de serre, ce qui contribue fortement au réchauffement climatique [8]. La mesure et le contrôle des rejets atmosphériques sont devenus essentiels aujourd'hui d'un point de vue environnemental et santé. La détection de molécules est possible grâce aux techniques spectroscopiques regroupant la spectroscopie RMN, gamma, ultraviolet-visible et infrarouge. Ce dernier domaine est aujourd'hui très attractif car c'est dans cette région spectrale que se situe l'absorption fondamentale de nombreuses molécules participant à l'effet de serre [9].

Pour disposer d'une lumière émettant dans l'infrarouge, un supercontinuum généré par effets non linéaires est requis. Les propriétés non linéaires de différentes familles de verres peuvent être utilisées pour générer ces effets. Les fluorures et les verres d'oxydes lourds comme les silicates, les germanates et les tellurites sont des familles de verres présentant de nombreux avantages. Par exemple, des études réalisées sur des fluorures et des tellurites ont conduit à la génération de supercontinuum s'étendant du visible jusqu'à 4-5 μm selon les compositions employées [10, 11]. Les verres de chalcogénures sont de très bons candidats pour des applications de détection de gaz dans l'infrarouge puisqu'ils présentent une très large fenêtre de transmission allant jusqu'à plus de 20 μm pour certaines compositions [12] ainsi qu'une très forte non linéarité [13]. Les deux fenêtres de transparence atmosphériques (3-5 μm et 8-12 μm) sont alors accessibles, ce qui permet de réaliser de la spectroscopie d'absorption d'espèces gazeuses sans les perturbations liées à l'atmosphère. Avec les chalcogénures, des supercontinua s'étendant dans le domaine de l'infrarouge moyen ont été recensés dans la littérature mais sans couvrir la totalité de la fenêtre de transmission des matériaux utilisés [14]. Nous avons choisi le système ternaire *Ge-Se-Te* car ces verres sont conformes à la réglementation REACH [15] puisqu'ils sont exempts d'éléments très toxiques comme l'arsenic.

Durant ces travaux de thèse, des collaborations avec différentes équipes ont été réalisées. La génération de supercontinuum dans une fibre *Ge-Se-Te* a été réalisée avec l'équipe PFL (Processus Femtoseconde et Laser intenses) de l'ICB à Dijon. Une campagne d'expériences de génération de supercontinuum a également été rendue possible grâce à une collaboration avec l'équipe du COPL à Québec. Enfin, deux campagnes d'expériences menées avec l'équipe « Fibres photoniques et sources cohérentes » du laboratoire XLIM de l'université de Limoges ont permis d'utiliser une source fibrée pour la génération de supercontinuum et la détection de gaz à effet de serre dans le domaine du moyen infrarouge. Une nouvelle source laser disponible à Dijon depuis début 2021 a également contribué aux résultats, notamment pour la génération de supercontinuum et la détection de gaz à l'aide de la technique du SAS (Spectroscopie par absorption de Supercontinuum).

Le chapitre 1 rappelle les propriétés physico-chimiques générales des matériaux vitreux permettant d'introduire ce sujet de thèse. L'émergence et le principe des fibres optiques sont évoqués. Une introduction à l'optique non linéaire dans les verres avec les différents phénomènes intervenant lors de la génération de supercontinuum est présentée.

Le deuxième chapitre met en avant les différentes familles de verres compatibles avec le domaine de l'infrarouge. Une comparaison entre ces matériaux justifie notre choix des verres de chalcogénures.

Après avoir présenté les propriétés structurales, thermiques et optiques de cette famille, le principe de l'étirage du verre en fibre est évoqué.

Le chapitre 3 explique notre choix des séléniures parmi la famille des chalcogénures et l'intérêt de travailler avec la composition *Ge-Se-Te*. Les étapes de synthèses et de purifications relatives aux chalcogénures en général et à ce système vitreux en particulier sont décrites. La préparation des préformes purifiées est présentée et les mesures de pertes de nos fibres sont exposés. Ce chapitre se termine par la mesure de l'indice du verre *Ge-Se-Te* par ellipsométrie et couplage par prisme et nous montrons le bon accord entre l'indice calculé par la relation de Clausius Mossoti et les résultats. Finalement, l'évolution de la dispersion des fibres est présentée pour différentes géométries : saut d'indice et cœur suspendu trois trous.

Après avoir réalisé un état de l'art de la génération de supercontinuum dans les fibres de chalcogénures, le chapitre 4 présente les résultats de génération de supercontinuum obtenus dans nos fibres *Ge-Se-Te* à l'aide de différentes sources femtosecondes : Spectra Physics, Light Conversion, Novae et Femtum. La démarche concernant l'optimisation des montages expérimentaux pour la génération d'effets non linéaires dans les fibres est discuté dans ce chapitre. D'importants résultats ont été obtenus avec ces sources fibrées et non fibrées. Par exemple, un supercontinuum s'étendant largement dans l'infrarouge de 1,7 à 18 μm (40 dB de dynamique) a été obtenu en pompant à 8,15 μm .

Finalement, des résultats d'applications de détection de gaz à effet de serre, notamment le protoxyde d'azote N_2O et le méthane CH_4 , sont présentés dans le chapitre 5. L'emploi de la technique de SAS (Spectroscopie d'Absorption de Supercontinuum) a permis de détecter ces gaz avec les différentes sources mentionnées précédemment. Une configuration expérimentale dite « circuit sous flux » a été retenue pour détecter de faibles concentrations de méthane dans une fibre creuse. Une concentration de 11 ppm en CH_4 a été détectée à l'aide de la source fibrée Novae.

Tous les résultats notables ainsi que les perspectives sont récapitulés dans la conclusion générale.

Bibliographie

- [1] C. Strutynski et al., « Compact supercontinuum sources based on tellurite suspended core fibers for absorption spectroscopy beyond 2 μm », *Laser Phys. Lett.*, vol. 13, no 7, p. 075402, 2016.
- [2] A. Lemièrre et al., « Towards absorption spectroscopy by means of mid-infrared supercontinuum generation in a step index tellurite fiber », *Laser Phys.*, vol. 31, no 2, p. 025702, févr. 2021, doi: 10.1088/1555-6611/abd9af.
- [3] C. Amiot, A. Aalto, P. Ryczkowski, J. Toivonen, et G. Genty, « Cavity enhanced absorption spectroscopy in the mid-infrared using a supercontinuum source », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no 6, p. 061103, août 2017, doi: 10.1063/1.4985263.
- [4] J. Hult, R. S. Watt, et C. F. Kaminski, « High bandwidth absorption spectroscopy with a dispersed supercontinuum source », *Opt. Express*, vol. 15, no 18, p. 11385, sept. 2007, doi: 10.1364/OE.15.011385.
- [5] C. R. Petersen et al., « Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre », *Nat. Photonics*, vol. 8, no 11, p. 830-834, nov. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.213.
- [6] Y. Sych, R. Engelbrecht, B. Schmauss, D. Kozlov, T. Seeger, et A. Leipertz, « Broadband time-domain absorption spectroscopy with a ns-pulse supercontinuum source », *Opt. Express*, vol. 18, no 22, p. 22762, oct. 2010, doi: 10.1364/OE.18.022762.
- [7] Y. Yu et al., « 18-10 μm mid-infrared supercontinuum generated in a step-index chalcogenide fiber using low peak pump power », *Opt. Lett.*, vol. 40, no 6, p. 1081, mars 2015, doi: 10.1364/OL.40.001081.
- [8] P. Geiser, « New Opportunities in Mid-Infrared Emission Control », *Sensors*, vol. 15, no 9, p. 22724-22736, sept. 2015, doi: 10.3390/s150922724.
- [9] Z. Zhao et al., « Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber », *Laser Photonics Rev.*, vol. 11, no 2, p. 1700005, 2017, doi: 10.1002/lpor.201700005.
- [10] S. Kedenburg et al., « Solitonic supercontinuum of femtosecond mid-IR pulses in W-type index tellurite fibers with two zero dispersion wavelengths », *APL Photonics*, vol. 1, no 8, p. 086101, 2016.
- [11] G. Qin et al., « Ultrabroadband supercontinuum generation from ultraviolet to 6.28 μm in a fluoride fiber », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no 16, p. 161103, 2009.
- [12] J. Lucas, J. Troles, X. H. Zhang, C. Boussard-Pledel, M. Poulain, et B. Bureau, « Glasses to see beyond visible », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no 10, p. 916-922, 2018.
- [13] F. Smektala, C. Quemard, V. Couderc, et A. Barthélémy, « Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 274, no 1-3, p. 232-237, 2000.
- [14] T. Cheng et al., « Mid-infrared supercontinuum generation spanning 2.0 to 15.1 μm in a chalcogenide step-index fiber », *Opt. Lett.*, vol. 41, no 9, p. 2117-2120, 2016.
- [15] « Comprendre REACH - ECHA ». <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach> (consulté le 27 février 2020).

Chapitre 1

Généralités sur les verres et les fibres
optiques

Chapitre 1 : Généralités sur les verres et les fibres optiques

| | | |
|----------|--|--------------------------|
| 1 | Généralités | 8 |
| 1.1 | Introduction..... | 8 |
| 1.2 | Propriétés générales d'un verre..... | 8 |
| 1.3 | Température de transition vitreuse | 9 |
| 1.4 | Viscosité d'un verre | 10 |
| 1.5 | Détermination expérimentale des températures caractéristiques..... | 11 |
| 2 | Propriétés optiques linéaires du verre | 12 |
| 2.1 | Indice de réfraction linéaire | 13 |
| 2.2 | Réflexion et réfraction..... | 14 eneue |
| 2.3 | Dispersion chromatique | 16 |
| 3 | Pertes intrinsèques d'un verre massif | 17 |
| 3.1 | Transparence du matériau | 17 |
| 3.2 | Absorption dans l'UV..... | 18 |
| 3.3 | Absorption multiphonon | 19 |
| 3.4 | Pertes par diffusion Rayleigh..... | 20 |
| 4 | Pertes extrinsèques au matériau | 20 |
| 4.1 | Absorptions liées aux impuretés | 20 |
| 4.2 | Pertes par diffusion | 21 |
| 5 | La fibre optique..... | 21 |
| 5.1 | Avènement de la fibre optique | 21 |
| 5.2 | Différents types de fibres optiques conventionnelles | 23 |
| 5.3 | Le guidage de la lumière : point de vue géométrique..... | 25 |
| 5.4 | Modes guidés : approche ondulatoire | 26 |
| 5.4.1 | Cas des fibres à saut d'indice | 26 |
| 5.4.2 | Dispersion intermodale | 27 |
| 5.4.3 | Dispersion totale de la fibre : guide et matériau..... | 27 |
| 5.5 | Pertes additionnelles liées à la fibre optique | 29 |
| 5.5.1 | Pertes par courbures | 29 |
| 5.5.2 | Pertes de couplage | 30 |
| 5.5.3 | Atténuation totale de la fibre..... | 31 |
| 5.6 | Introduction aux fibres optiques microstructurées | 32 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.6.1 | Structure des fibres optiques microstructurées (FOMs) | 32 |
| 6 | Optique non linéaire dans une fibre optique..... | 34 |
| 6.1 | Effet Kerr optique | 35 |
| 6.2 | Auto-modulation de phase (SPM) | 35 |
| 6.3 | Intermodulation de phase et mélange à quatre ondes..... | 36 |
| 6.4 | Diffusion Raman et Brillouin..... | 37 |
| 6.5 | Génération d'effets non linéaires dans une fibre : supercontinuum..... | 38 |
| 6.5.1 | Régime de dispersion anormale | 39 |
| 6.5.2 | Régime de dispersion normale | 40 |
| 7 | Conclusion | 41 |

1 Généralités

1.1 Introduction

Les propriétés spécifiques du verre en font un matériau à part entière. Il a la particularité de voir sa viscosité se modifier, sans discontinuités, en fonction de la température. Sa mise en forme se fait par soufflage, moulage, étirage ou encore pressage. Utilisé depuis plus de 3500 ans avant J-C, il participe toujours aujourd'hui à l'avancée de domaines divers et variés comme l'isolation thermique, le renforcement de structures, les vitrages... Les domaines innovants à la pointe de la technologie comme les télécommunications impliquent des composants à base de verre. C'est aujourd'hui un matériau indispensable en optique et en photonique. De nombreux guides d'ondes utilisés dans ces domaines sont constitués de verre. Les verres d'oxydes, les verres de fluorures ainsi que les verres de chalcogénures constituent les trois principales familles de verres. Cette dernière famille de verre est au cœur de mes travaux de thèse.

Dans ce chapitre, une définition du verre ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont présentées. Ensuite, un rappel historique sur les fibres optiques est réalisé. Enfin, une introduction à l'optique non linéaire dans les verres conclut ce chapitre.

1.2 Propriétés générales d'un verre

Le verre est un matériau non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu à l'aide d'une trempe. D'après Zarzycki, ce matériau possède une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance [1]. Il n'y a pas d'ordre tridimensionnel dans un verre même s'il existe un ordre à courte distance équivalent à celui du solide cristallin de même composition. L'état vitreux est donc vérifié si aucun pic de diffraction n'apparaît lorsque l'on réalise une diffraction par rayons X. La figure I 1-1 est une projection bidimensionnelle d'une structure de silice cristallisée (a) et de la forme vitreuse correspondante (b) [2].

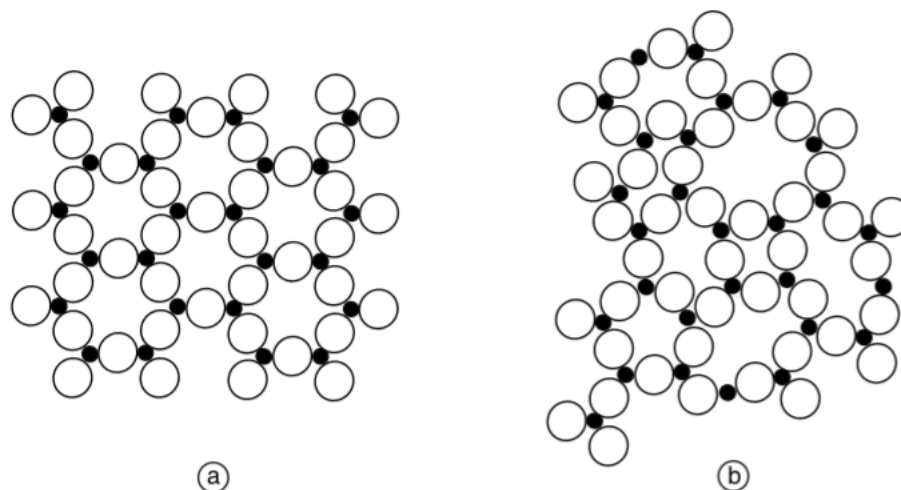


Figure I 1-1 : Représentation de l'arrangement atomique de la silice (a) dans l'état cristallin et (b) dans l'état vitreux [2].

En 2005, Carter décrit le verre comme un matériau ayant la même configuration qu'un liquide mais ayant perdu sa capacité à couler [3].

Le cristallographe Zachariasen [4] propose différentes règles en 1932 concernant les verres d'oxydes. Selon lui, les liaisons interatomiques entre le verre et le cristal de même composition sont identiques. De plus, le verre est constitué d'un empilement désordonné de polyèdres d'oxydes qui n'ont ni arêtes ni faces communes mais des sommets communs. Enfin, au moins trois sommets doivent être partagés pour certains oxydes.

Le désordre dans la structure du réseau vitreux permet d'obtenir de nombreuses compositions vitreuses avec différents types d'oxydes. On distingue les oxydes formateurs, qui peuvent former un réseau vitreux à eux seuls. Les oxydes modificateurs sont ceux qui ne peuvent pas conduire seuls à un verre mais qui peuvent s'insérer dans un réseau existant. Enfin, les oxydes intermédiaires peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur selon la composition du verre.

1.3 Température de transition vitreuse

Zarzycki définit le verre comme « un solide non cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse » [1]. Au refroidissement, la température de transition vitreuse correspond à la température de figeage du liquide surfondu.

La température de transition vitreuse se trouve à l'intersection entre les droites de dilatation du liquide et du verre, comme illustré sur la figure I 1-2.

En partant de la phase liquide à haute température, une décroissance linéaire du volume a lieu avec la température car l'agitation thermique dans le liquide diminue. Deux cas de figures peuvent se présenter :

- Si le liquide est refroidi lentement, le système est à l'équilibre thermodynamique et son volume diminue brutalement à la température de cristallisation. Un solide cristallin est alors formé, avec un changement de pente dV/dT plus faible caractéristique des solides.
- Si le refroidissement est rapide, le système ne change pas d'état étant donné qu'il est hors équilibre thermodynamique. Le liquide entre alors dans la zone de surfusion et reste liquide même si la température est inférieure à celle du changement d'état. En poursuivant le refroidissement, du verre est obtenu car la viscosité de cet état métastable augmente jusqu'à figer sans qu'aucune cristallisation n'apparaisse. La température de transition vitreuse correspond à une viscosité donnée, de l'ordre de 10^{13} poises.

Notons que la température T_g appartient à un intervalle de température appelé intervalle de transition. En effet, cette température correspond à un état hors équilibre thermodynamique de la matière qui dépend de la vitesse de refroidissement. Cette température de transition vitreuse dépend de la cinétique [5] et augmente avec la vitesse de refroidissement. La figure I 1-2 illustre ce phénomène, le verre 1 est refroidi plus rapidement que le verre 2 donc $T_{g1} > T_{g2}$. L'intervalle de transition de la silice est par exemple compris entre 1100 et 1200 °C.

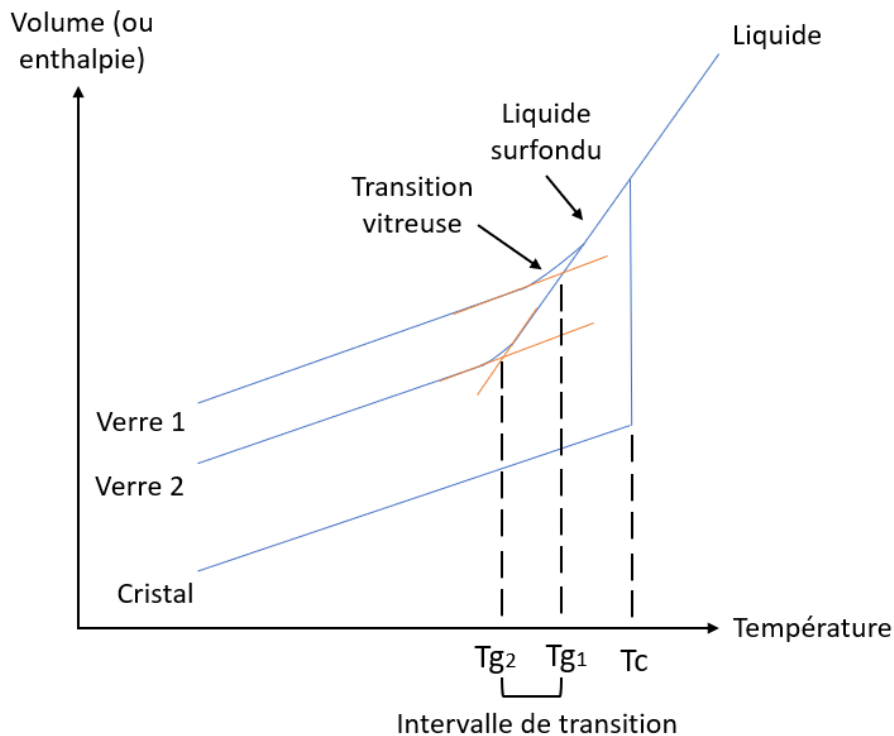


Figure I 1-2 : Diagramme d'évolution du volume (ou de l'enthalpie) en fonction de la température pour un cristal et pour un matériau vitreux.

En résumé, la trempe thermique du bain liquide entraîne un gel de la position des atomes dans une configuration donnée et s'oppose au réarrangement structural. La température de transition vitreuse est une donnée très importante dans l'élaboration d'un verre puisque sa mise en forme n'est possible qu'au-dessus de cette température.

1.4 Viscosité d'un verre

La viscosité d'un verre correspond à sa résistance à l'écoulement et varie de façon importante avec la température. La figure I 1-3 montre que cette viscosité varie sur plusieurs ordres de grandeurs en fonction de la température dans le cas d'un verre silico-sodo-calcique [6].

Certains modèles empiriques modélisent cette variation de viscosité avec la température. Par exemple, la loi d'Arrhénius [7] et l'équation Vogel-Fulcher-Tamann [8] permettent de simuler la viscosité sur un domaine limité de température. L'entropie du verre est prise en compte dans l'équation d'Adam Gibbs en 1965 [9]. Néanmoins, à ce jour, aucun modèle théorique n'existe.

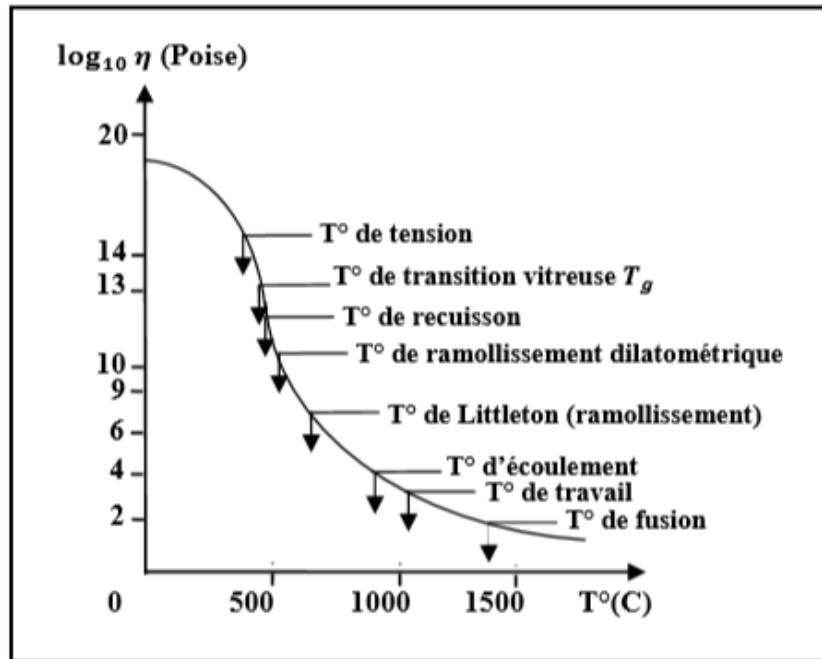


Figure I 1-3 : Evolution de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique (verre à vitre classique) en fonction de la température [6].

Les verres sont caractérisés principalement par les points fixes suivants : la température de fusion T_f , la température d'écoulement (qui correspond au domaine de mise en forme du verre) ainsi que la température de transition vitreuse T_g . De façon générale pour les matériaux vitreux, elles correspondent respectivement à des viscosités de l'ordre de 10^2 , 10^5 et 10^{13} poises.

La viscosité varie de 10^2 à 10^{19} poises environ et différentes mises en forme du verre sont possibles suivant la gamme de viscosité. Le soufflage, la coulée, le moulage ou encore l'étirage sont des mises en forme qui ne peuvent avoir lieu que sur une gamme de viscosité comprise entre 10^4 à 10^{10} poises. Un verre caractérisé par un grand intervalle de température associé à une gamme de viscosité de mise en forme est considéré comme long. Ce verre est alors relativement aisé à mettre en forme. Un verre court possède une viscosité variant rapidement avec la température. Celui-ci cristallise facilement et est donc plus difficile à travailler.

1.5 Détermination expérimentale des températures caractéristiques

Nous présentons ici les techniques expérimentales permettant d'accéder aux températures caractéristiques d'un verre.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer la température de transition vitreuse T_g ainsi que la température de début de cristallisation T_x d'un verre et éventuellement la température de fusion T_f de la phase cristalline. Dans le cas de la DSC à flux de chaleur, deux nacelles portes échantillons au sein d'un même four, chacune équipées d'un thermocouple, accueillent respectivement l'échantillon et la référence. L'appareil enregistre les flux de chaleur associés à la transition des matériaux lorsqu'ils sont chauffés.

L'appareil utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse est une DSC Q1000 de TA Instrument. Le verre est un solide hors équilibre d'un point de vue thermodynamique. Les températures caractéristiques du verre sont déterminées graphiquement en prenant l'intersection de la tangente au point d'inflexion

du phénomène endothermique ou exothermique, avec la tangente à la courbe précédant ce phénomène, comme indiquée sur la figure I 1-4.

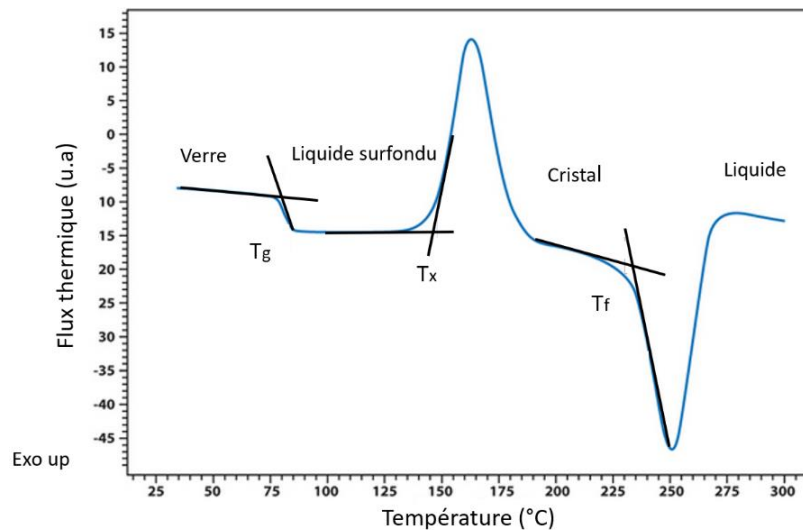


Figure I 1-4 : Thermogramme caractéristique d'un verre.

La stabilité d'un verre vis-à-vis de la cristallisation est une donnée très importante quand on veut mettre en forme un verre tout en contrôlant ses propriétés optiques. Il est nécessaire que la différence $\Delta T = T_x - T_g$ soit la plus grande possible, indiquant que le verre ne cristallise pas facilement. Un verre est considéré comme stable si cette différence de température est supérieure à 100 °C.

2 Propriétés optiques linéaires du verre

Le verre est un isolant électrique : il ne possède pas de charges libres, c'est un matériau diélectrique. Dans un diélectrique parfait, toutes les charges sont engagées dans des liaisons chimiques et ne peuvent pas se déplacer librement d'un point de vue macroscopique. Dans un verre parcouru par une onde électromagnétique, le champ électrique associé à l'onde engendre un déplacement des charges autour de leur position d'équilibre. Les électrons se déplacent dans le sens opposé au champ électrique tandis que les noyaux se déplacent dans le sens du champ appliqué. Il y a alors création de dipôles au sein du verre qui oscillent à la même fréquence que l'onde électromagnétique. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux restent immobiles.

Deux types de dipôles peuvent être présents au sein d'un verre : les dipôles atomiques (ioniques) qui résultent du déplacement des ions et les dipôles électroniques qui correspondent au déplacement et la déformation du nuage électronique par rapport au noyau de l'atome.

En optique linéaire, le champ électrique est de faible intensité, il polarise le verre et le dipôle induit rayonne à la même fréquence que celle du champ. Au premier ordre, la polarisation \vec{P} du matériau est reliée au champ électrique appliqué \vec{E} par la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Avec χ la susceptibilité électrique du matériau et ε_0 la permittivité du vide.

La susceptibilité électrique du matériau est reliée à l'indice de réfraction d'un matériau par les équations suivantes :

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Avec :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi(\omega)) \quad (\text{Eq. 2-3})$$

L'indice de réfraction s'exprime donc à l'aide de la susceptibilité électrique du matériau selon :

$$n = (1 + \chi(\omega))^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

L'équation 2-4 illustre explicitement que le verre est dispersif car l'indice de réfraction dépend de la pulsation ω (ceci sera détaillé plus loin dans le paragraphe 2.3).

Mentionnons dès à présent que $\chi(\omega)$ et ε sont en toute rigueur des grandeurs complexes et par conséquent l'indice possède également une partie imaginaire liée à l'absorption (ceci est détaillé dans le paragraphe suivant).

La partie 6 de ce chapitre est consacrée au domaine de l'optique non linéaire.

2.1 Indice de réfraction linéaire

L'indice linéaire n d'un matériau est défini par le rapport :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

où c la célérité de la lumière dans le vide et v la vitesse de la lumière dans le milieu considéré.

L'équation 2-5 indique qu'une onde lumineuse se propage d'autant plus rapidement dans un milieu que son indice de réfraction est faible.

L'indice d'un matériau dépend de sa composition. Il est d'autant plus élevé que la concentration de dipôles et la polarisabilité du verre sont importantes. On observe sur la figure I 2-1, qu'au sein d'un verre de silicate, l'indice de réfraction est modifié par l'ajout d'oxydes modificateurs tels que Li_2O , Na_2O et K_2O [10].

L'interprétation de cette variation est la suivante. Le réseau vitreux d'un verre de silicate est composé de tétraèdres composés d'atomes de silicium reliés à des atomes d'oxygènes pontants. L'augmentation d'oxyde modificateur au sein de ce réseau vitreux entraîne plus d'atomes d'oxygènes non pontants, qui sont, du fait de leur charge négative, plus polarisables que les oxygènes pontants.

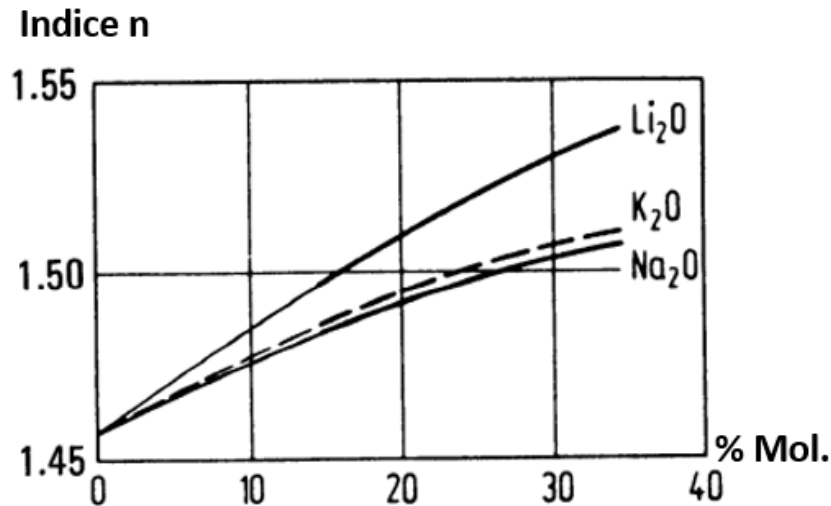


Figure I 2-1 : Modification de l'indice de réfraction linéaire de la silice en fonction de la nature de l'oxyde modificateur et de leur concentration molaire [10].

De façon générale, l'indice de réfraction est un nombre complexe comportant une partie réelle et une partie imaginaire liée à l'absorption :

$$n_t = n - ik, k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

où n est la partie réelle de l'indice, k est l'indice d'extinction correspondant à la partie imaginaire, α est l'absorption du matériau, λ la longueur d'onde.

Rappelons que l'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde. Dans la zone de transparence du verre, il diminue lorsque la longueur d'onde augmente tandis qu'il augmente au niveau des bandes d'absorption.

La formule de Sellmeier donne la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [11] :

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{j=1}^N \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (\text{Eq. 2-8})$$

où N représente le nombre de résonances correspondant à l'excitation des dipôles dans le réseau vitreux et B_j est l'amplitude de la résonance qui a lieu à la longueur d'onde λ_j .

Cette expression s'établit à l'aide d'un modèle classique considérant le matériau comme une assemblée d'oscillateurs harmoniques non amortis soumis au champ électromagnétique.

2.2 Réflexion et réfraction

Lorsque la lumière se propage d'un milieu d'indice n_1 vers un milieu d'indice n_2 , le rayon lumineux donne naissance à une onde réfléchi et à une onde réfractée (figure I 2-2). Le rayon réfléchi se propage de façon symétrique par rapport au faisceau incident dans le milieu d'incidence n_1 alors que le rayon réfracté est dévié par rapport à la normale au dioptre et se propage dans le milieu d'indice n_2 .

La loi de Snell-Descartes permet de déterminer l'angle de réfraction i_2 à partir de l'angle d'incidence i_1 et de l'indice de chaque milieu de part et d'autre du dioptre :

$$n_1 \cdot \sin(i_1) = n_2 \cdot \sin(i_2) \quad (\text{Eq. 2-9})$$

L'équation 2-9 indique que le rayon réfracté se rapproche de la normale au dioptre lorsque $n_2 > n_1$ car l'angle d'incidence i_1 est supérieur à l'angle réfracté i_2 . Inversement, ce rayon réfracté s'écarte de la normale dans le cas où $n_1 > n_2$ ($i_2 > i_1$).

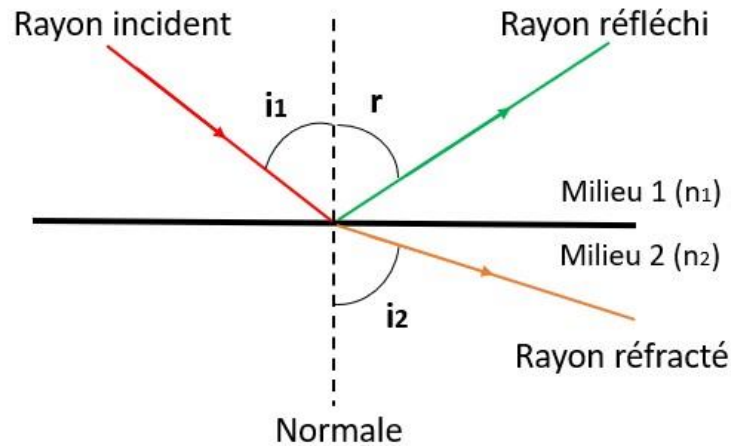


Figure I 2-2 : Phénomènes de réflexion et réfraction à la surface d'un dioptre ($n_1 > n_2$).

Si $n_2 < n_1$, il existe un d'incidence i_c appelé angle critique au-delà duquel le rayon réfracté n'existe plus : il y a alors réflexion totale. Dans ce cas, le rayon incident est totalement réfléchi par le dioptre.

L'angle critique i_c se calcule en fixant i_2 à 90° :

$$i_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{Eq. 2-10})$$

Cette réflexion totale est à l'origine de la propagation d'une onde lumineuse au sein d'une fibre optique. La partie 5.3 décrit le phénomène de réflexion totale interne qui a lieu à l'interface entre le cœur et la gaine dans une fibre optique.

L'indice optique dépendant de la longueur d'onde, les différentes composantes spectrales d'un rayon ne sont pas réfractées selon la même direction. Ceci est la cause des aberrations chromatiques.

En incidence normale, le coefficient de réflexion en intensité est, quel que soit l'état de polarisation :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \quad (\text{Eq. 2-11})$$

Cette relation indique que les pertes par réflexion à la surface du dioptre sont d'autant plus élevées que la différence d'indice entre les deux milieux est importante. A titre d'exemple, pour une longueur d'onde de $1,55 \mu\text{m}$, 4% de l'intensité de l'onde incidente est réfléchi en entrée d'un verre massif de silice ($n(\text{silice}) = 1,44$) contre 18% pour As_2S_3 ($n(\text{As}_2\text{S}_3) = 2,5$). Un verre massif est donc caractérisé par une transmission maximale qui inclut les pertes en entrée et en sortie du verre (transmission maximale de 92% pour de la silice). Afin de limiter les pertes par réflexion, il est donc judicieux d'appliquer des traitements anti-reflets sur les dioptres d'entrée et de sortie des composants optiques.

2.3 Dispersion chromatique

Contrairement au vide, tout matériau est dispersif. Cela signifie que l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde, comme illustré dans la figure I 2-3 avec un verre $As_{38}Se_{62}$.

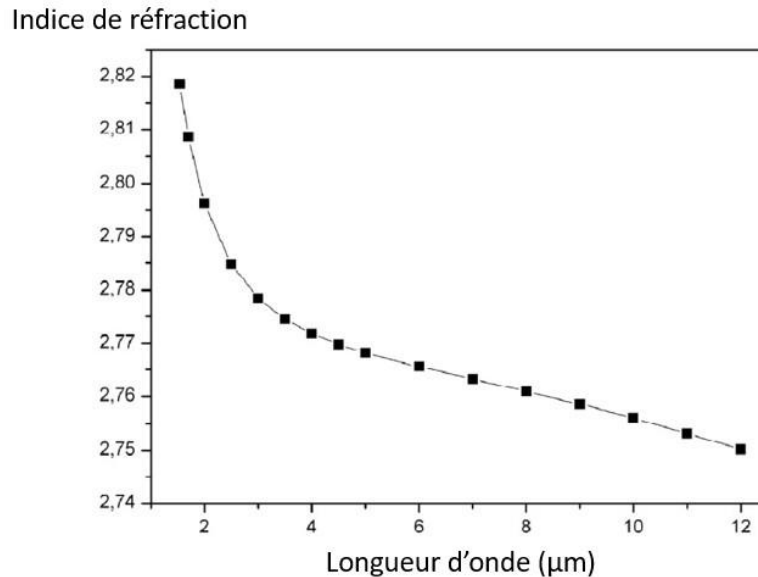


Figure I 2-3 : Evolution de l'indice optique d'un verre de composition $As_{38}Se_{62}$ [12].

Les impulsions lumineuses se propageant dans un verre massif ne sont jamais purement monochromatiques et donc s'étalent sur une certaine largeur spectrale. Chaque composante spectrale de l'impulsion se déplace à une vitesse qui lui est propre car chacune voit un indice de réfraction différent. Par conséquent, l'impulsion polychromatique s'élargit temporellement au cours de sa propagation. Ce phénomène de dispersion chromatique est lié à la dépendance de l'indice avec la longueur d'onde par la relation :

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

avec D_m la dispersion chromatique s'exprimant en $ps.nm^{-1}.km^{-1}$, correspondant à un étalement temporel de l'impulsion par nanomètre de largeur spectrale et par kilomètre de fibre, λ est la longueur d'onde, c la célérité de la lumière dans le vide et n l'indice de réfraction linéaire du milieu.

Le zéro de dispersion (**ZDW** pour Zero Dispersion Wavelength) ou encore longueur d'onde de dispersion nulle est la longueur d'onde pour laquelle la dispersion d'un matériau s'annule. Deux régimes de dispersion peuvent exister. La plage de longueur d'onde où la dispersion est négative correspond au régime de **dispersion normale**. Dans ce cas, les composantes spectrales ayant une longueur d'onde élevée se déplacent plus rapidement que celles présentant une longueur d'onde plus faible. A l'inverse, on parle de régime de **dispersion anormale** lorsque la dispersion est positive. Ce régime est caractérisé par un déplacement plus rapide des petites longueurs d'ondes par rapport aux plus grandes. Il existe un autre régime de dispersion, le régime all-normal qui correspond à un cas où la dispersion reste négative sans s'annuler sur toute la plage de longueur d'onde étudiée. Le paragraphe 5.4.1 illustre cet autre régime qui peut être obtenu avec des fibres optiques présentant un profil d'indice spécial.

Tableau 2-1 : Longueurs d'ondes de dispersions nulles pour différents matériaux vitreux [13-15].

| Matériau | ZDW (μm) | Indice n |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Silice | 1,26 | 1,45 (1,06 μm) |
| ZBLAN | 1,62 | 1,501 (1,06 μm) |
| Tellurite | 2,24 | 2,03 (1,55 μm) |
| Oxydes de bismuth | 2,29 | 2,02 (1,55 μm) |
| As ₂ S ₃ | 4,81 | 2,44 (1,55 μm) |

Le tableau 2-1 donne, pour quelques matériaux vitreux, les valeurs de longueur d'onde de zéro de dispersion ainsi que leur indice optique à une longueur d'onde donnée. Les verres de chalcogénures sont caractérisés par des valeurs importantes des longueurs d'onde de dispersion nulle et des indices de réfraction élevés.

3 Pertes intrinsèques d'un verre massif

3.1 Transparence du matériau

La fenêtre de transmission d'un verre désigne la plage de longueur d'onde pour laquelle le matériau transmet la lumière. La figure I 3-1 correspond à la transmission d'un verre de silice dépourvu d'ions OH^- et dont l'épaisseur est de quelques millimètres [15]. La transmission maximale de ce verre atteint plus de 90 % entre 250 nm et 2,6 μm environ.

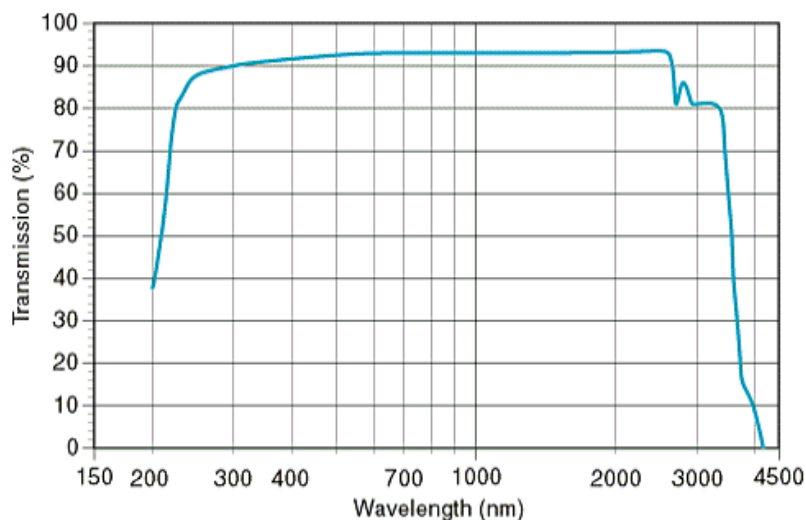


Figure I 3-1 : Plage de transmission d'un verre de silice de quelques mm d'épaisseur [15].

Il existe deux frontières de transparences liées aux interactions entre l'onde lumineuse et le matériau. La limite de transmission aux courtes longueurs d'ondes est appelée bandgap et correspond à l'interaction entre les photons et les électrons du verre. L'absorption multiphonon est quant à elle définie par l'interaction entre les photons et les vibrateurs du verre, aussi appelés phonons. Ces pertes par absorption sont intrinsèques au matériau.

3.2 Absorption dans l'UV

Les propriétés de transmission optique des verres expliquent leur forte exploitation dans beaucoup de domaines. Cependant, les transitions électroniques au sein de ces matériaux induisent une absorption aux courtes longueurs d'ondes. Il est en effet possible d'extrapoler la théorie des bandes des matériaux cristallins aux matériaux diélectriques que sont les verres, même s'ils présentent un désordre vitreux à longue distance. D'après cette théorie, certains états d'énergies peuvent être occupés par les électrons. Cependant, ces électrons peuvent être excités de la bande de valence vers la bande de conduction en absorbant une quantité d'énergie suffisamment importante (figure I 3-2). L'énergie de gap (E_{gap}) correspond à l'énergie minimum qu'il faut fournir aux électrons du verre pour qu'ils passent d'une bande d'énergie à l'autre. L'énergie ($h\nu$) des photons étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde ($\nu = \frac{c}{\lambda}$), le passage de l'électron d'un niveau à l'autre se produit pour une longueur d'onde plus faible que λ_{gap} , comme décrit par l'équation :

$$\lambda_{gap} = \frac{h.c}{E_{gap}} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

Avec h la constante de Planck ($h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$) et c la célérité de la lumière dans le vide ($c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$), E_{gap} l'énergie de gap en J ($1\text{eV} = 1.6*10^{-19} \text{ J}$), λ_{gap} la longueur d'onde de gap en m du verre étudié.

La limite inférieure de transmission du verre correspond à λ_{gap} et dépend des constituants de la matrice vitreuse. En effet, au sein d'une même famille de verres tels que les silicates, la largeur du band gap varie en fonction de la composition. En effet, la silice transmet la lumière jusqu'à 190 nm alors que la limite de transmission peut être décalée vers les plus hautes longueurs d'ondes en dopant la matrice de silice avec de l'oxyde de plomb PbO par exemple.

Il est possible de déterminer la valeur de λ_{gap} pour un composé vitreux donné à l'aide de la loi de Beer-Lambert (Equation 3-2) :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

Avec I_0 l'intensité de l'onde lumineuse incidente, I l'intensité de l'onde lumineuse pour une longueur d'onde donnée transmise à travers un échantillon d'épaisseur x (cm) et α le coefficient linéaire d'absorption (cm^{-1}).

Le coefficient linéaire d'absorption α se déduit de 3-2 :

$$\alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Avec x l'épaisseur de l'échantillon, $T = 100 \cdot I/I_0$, la transmission du matériau à une longueur d'onde donnée en %.

Conventionnellement la valeur de λ_{gap} d'un verre donné correspond à une valeur de $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ et se détermine en traçant la courbe représentant le coefficient d'absorption linéaire en fonction de la longueur d'onde ($\alpha = f(\lambda)$).

Dans le cas des verres, il n'y a pas d'ordre à grande distance au sein de la matrice et la présence d'états localisés dans la bande interdite induit un spectre d'absorption divisé en deux régions [16, 17]. La première est la région d'Urbach et la seconde est la région de Tauc qui apparaît pour des valeurs d'énergies supérieures à E_0 qui représente l'énergie des photons pour laquelle le coefficient d'absorption est de 5.10^3 cm^{-1} (figure I 3-2 b).

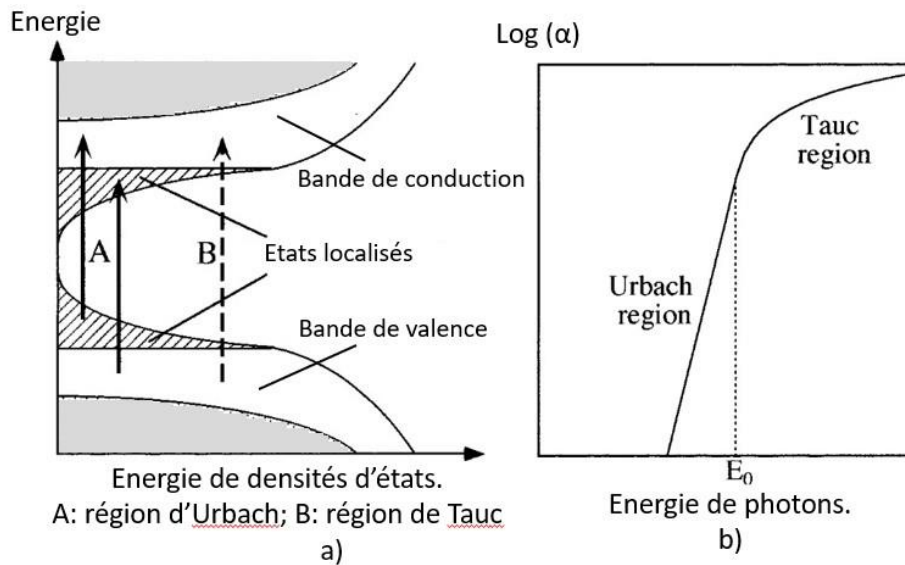


Figure I 3-2 : Schéma théorique des bandes dans les verres [18].

Comme décrit dans la figure I 3-2 (a), la flèche A caractérise la région d'Urbach pour laquelle la transition électronique se fait d'un état localisé vers la bande de conduction ou de la bande de valence vers un état localisé. La transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction (flèche B) définit la région de Tauc.

Dans la région d'Urbach, l'absorption suit une loi de décroissance exponentielle [19] :

$$\alpha = A \cdot e^{\frac{K}{\lambda}} \quad (\text{Eq. 3-4})$$

Où A et K sont des constantes positives.

3.3 Absorption multiphonon

La frontière de transparence aux grandes longueurs d'ondes est, comme pour le band-gap, intrinsèque à chaque verre. La transmission est limitée par l'absorption multiphonon qui correspond à l'interaction photon-phonon, donc en lien avec les vibrateurs du verre. Cette absorption de la lumière dans l'infrarouge (IR) a lieu lors de l'interaction entre la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques (élongation, déformation, couplage des deux etc...)

Si on considère un matériau vitreux composé de molécules diatomiques, il est possible de faire une analogie entre la liaison chimique et l'oscillateur harmonique. La loi de Hooke permet de déterminer l'énergie vibrationnelle de la molécule diatomique par :

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \quad (\text{Eq. 3-5})$$

K est la constante de raideur de la liaison en dynes.cm^{-1} c'est-à-dire en g.s^{-2} , μ est la masse réduite, M_A et M_B s'expriment g et h la constante de planck $6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$ J.s.

L'oscillateur présente donc une fréquence de résonance propre à chaque verre de composition différente. D'après l'équation 3-5, l'énergie de vibration de la molécule dépend de la constante de force des liaisons K ainsi que de la masse des atomes. Il est donc possible de décaler la bande d'absorption multiphonon vers les hautes longueurs d'ondes de deux façons [20]. La première possibilité étant d'utiliser des atomes plus lourds tels que les éléments chalcogènes par exemple. La

seconde est de travailler avec des verres présentant des liaisons caractérisées par une faible constante de force telle que dans les verres de fluorures.

3.4 Pertes par diffusion Rayleigh

Tout matériau vitreux est intrinsèquement diffusant. Une onde lumineuse qui se propage dans un milieu peut diffuser de différentes manières. Cette onde peut céder de l'énergie au milieu dans lequel elle se propage ou pas. On parle respectivement de diffusion inélastique et de diffusion élastique.

La diffusion Rayleigh, qui est une diffusion élastique, a lieu lorsque les électrons liés à un atome ou une molécule du matériau engendrent la diffusion de photons caractérisée par une longueur d'onde bien plus élevée que la taille des électrons. Le dipôle oscillant créé par le champ électrique de l'onde lumineuse perturbe le nuage électronique de l'atome. Ce dipôle rayonne alors dans toutes les directions. L'intensité diffusée est plus importante aux petites longueurs d'ondes car elle est inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde ($I_{diff} \propto \frac{1}{\lambda^4}$) [21].

Les diffusions Raman et Brillouin sont également des processus à l'origine de pertes par diffusion. Ce sont des diffusions inélastiques. L'optique non linéaire permet d'expliquer ces phénomènes qui sont décrits dans la partie 6 de ce chapitre.

4 Pertes extrinsèques au matériau

4.1 Absorptions liées aux impuretés

Des absorptions extrinsèques s'ajoutent aux phénomènes d'absorptions intrinsèques vus précédemment, réduisant davantage la fenêtre de transmission du verre.

Des centres diffusants présents dans un verre massif engendrent une diminution de la transparence dans certaines plages de longueurs d'ondes. Ces pertes sont extrinsèques au matériau et peuvent provenir de différentes impuretés contenues dans le verre. Les métaux de transition sont à l'origine d'absorptions extrinsèques en absorbant à des longueurs d'ondes comprises entre 600 et 1600 nm. Ces impuretés sont principalement présentes dans les précurseurs tels que certains ions métalliques dont les principaux sont Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ou encore V^{4+} . Il est donc nécessaire d'utiliser des précurseurs les plus purifiés possible lors de la synthèse d'un verre pour limiter ces pertes par absorption.

Les groupements chimiques peuvent aussi être à l'origine de pertes puisque certains d'entre eux absorbent à des longueurs d'ondes comprises dans la fenêtre de transparence du matériau massif. Le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O) moléculaires peuvent être présents dans le verre. Les principales bandes d'absorptions du CO_2 sont centrées à 2.0, 2.7, 4,3 et 15 μm [22]. Les absorptions vibrationnelles de la molécule H_2O sont quant à elles centrées à 0.94, 1.1, 1.38, 1.87, 2.7, entre 5 et 7 μm ainsi qu'au-delà de 13 μm . Contrairement aux molécules de CO_2 qui peuvent être facilement éliminées en travaillant sous atmosphère contrôlée, les molécules de H_2O sont les plus contraignantes. Ces dernières forment des groupements hydroxyles $O-H$ qui absorbent la lumière en vibrant dans l'IR (1,44 μm , 1,92 μm , 2,3 μm et entre 2,7 et 2,9 μm). Malgré ces difficultés, il est aujourd'hui possible d'obtenir des fibres silice ayant une concentration en ions hydroxyles inférieure au ppm [23]. Dans ses travaux, Sanchez [24] présente des taux d' OH de 0,2 ppm et de 0,02 ppm pour les silices Suprasil F300 et F500 respectivement. Ces pertes étant bien inférieures dans le cas de fibres conventionnelles de silice. Dans les verres de chalcogénures, l'absorption due aux groupes M-H (M étant un élément

chalcogène) peut être observée à cause de la réaction des groupements hydroxyles avec la matrice vitreuse [25].

Le chapitre 2 décrit les techniques de purifications nécessaires pour limiter les concentrations d'espèces chimiques absorbantes.

4.2 Pertes par diffusion

Hormis la diffusion Rayleigh, il existe deux autres cas de diffusions élastiques à l'origine de pertes extrinsèques. Ces centres potentiels de diffusion peuvent être des défauts d'interfaces, des bulles se formant lors de la trempe du verre, des particules, des cristaux apparaissant dans la structure du verre ou encore des imperfections géométriques. La présence de ces défauts induit une variation locale de l'indice de réfraction au sein du verre, créant alors de la diffusion.

La diffusion de Mie intervient lorsque les centres diffusants ont une taille du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement incident [26]. Comme pour la diffusion Rayleigh, l'intensité diffusée est plus importante aux courtes longueurs d'ondes car elle est inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde ($I_{diff} \propto \frac{1}{\lambda^2}$). Contrairement à la diffusion Rayleigh, l'influence de la diffusion de Mie peut être largement limitée en portant une attention toute particulière aux étapes de synthèse du verre ainsi que du fibrage.

La diffusion indépendante de la longueur d'onde constitue le troisième type de diffusion élastique. Cette diffusion existe lorsque la taille du centre diffusant est plus importante que la longueur d'onde [26].

5 La fibre optique

5.1 Avènement de la fibre optique

A l'origine de la révolution des télécommunications optiques, la fibre optique s'est développée à partir du milieu du 20^{ème} siècle suite à de nombreuses avancées scientifiques. Le guidage de la lumière par fibre optique permet aujourd'hui de transmettre des données sur des distances de plusieurs millions de kilomètres. La fibre optique est aujourd'hui un élément majeur dans le domaine des télécommunications optiques grâce notamment aux débits importants qu'elle offre ainsi qu'à la possibilité de communications sur de très longues distances. Les fibres optiques présentent d'autres avantages par rapport aux câbles coaxiaux en cuivre comme leur faible encombrement, leur légèreté, leur insensibilité aux perturbations électromagnétiques ou encore leur résistance à la corrosion.

A la base du guidage dans une fibre optique, le phénomène de réflexion totale de la lumière a été démontré pour la première fois à Paris en 1840 par Jean-Daniel Colladon et Jacques Babinet [27]. Cette expérience, illustrée par la figure I 5-1, consiste à diriger un faisceau lumineux dans un bac contenant de l'eau à travers une lentille convexe. Il a été observé que la propagation de la lumière ne s'effectue pas en ligne droite mais suit la trajectoire du jet d'eau issu du trou du bac préalablement percé.

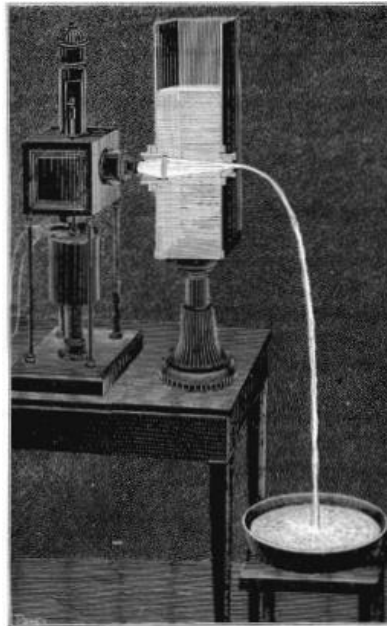


Figure I 5-1 : Illustration de l'expérience de Colladon [27].

Il faut ensuite attendre la fin du 19^{ème} siècle pour qu'Alexander Graham Bell, l'inventeur du téléphone, réalise la première expérience de communication optique à l'aide d'un photophone. Cette invention a rapidement disparu à cause de sa trop grande sensibilité aux conditions météorologiques.

Au début des années 1950, les travaux d'Hopkins et Kapany [28] ainsi que ceux de Van Heel [29], ont conduit à l'invention, par Hirschowitz [30], de l'endoscope flexible. Cette invention fut la première vraie démonstration de transport d'une onde lumineuse au sein d'une fine fibre de verre et révolutionna le domaine de la chirurgie en facilitant grandement les interventions chirurgicales. L'endoscope est à l'origine des fibres optiques à double indice puisqu'un plastique d'indice de réflexion faible enroba le mince fil de verre présentant un indice de réflexion plus élevé.

Le développement des fibres optiques a été fortement impacté par la mise en œuvre du laser par Maiman en 1960 [31]. Cette invention permit l'utilisation de sources de lumière puissantes et par conséquent d'augmenter les distances de transmissions. Six années plus tard, Kao et al. [32] firent la démonstration d'un transport d'information dans une fibre optique. A cette époque, l'utilisation de fibres souples en silice existait déjà pour transmettre des images [33]. Cependant, la qualité du verre de silice qui permettait de transporter l'information limitait la propagation sur les grandes distances.

En 1970, le laboratoire de Corning se distingue en fabriquant des fibres silice à faibles pertes : les pertes sont alors abaissées à 20 dB/km avant d'être davantage réduites à 4 dB/km [34–37]. Les meilleurs résultats ont été rapportés en 1979 par Miya et al. [38] en atteignant des pertes de 0,2 dB/km pour une longueur d'onde de 1,55 μm dans une fibre de silice. Les dates suivantes illustrent les progrès en terme de pertes optiques dans les fibres depuis 1965.

1965: 1000 dB/km

1969: Nippon Electric Company annonce 200 dB/km (fibres gradient d'indice "selfoc").

1970: Corning développe la technique CVD et fabrique une fibre monomode avec des pertes de 17 dB/km à 633 nm (cœur dopé titane).

1972: Corning fabrique de la fibre avec un cœur dopé germanium de 4 dB/km tout en étant moins fragile que les fibres dopées Titane.

1974: 1,1 dB/km à 1020nm atteint par les Bell Labs avec une préforme MCVD.

1976: Fujikura démontre 0,47 dB/km à 1200 nm avec une fibre "low OH".

1978: **NTT fabrique des fibres ayant des pertes de 0,2dB/km à 1550nm.**

1986: Sumitomo atteint 0,154 dB/km avec une fibre cœur silice pure

2004: Nouveau record de Sumitomo à 0,1484 dB/km à 1570nm

2005: Blaze Photonics & Université de Bath posent les bases théoriques pour s'approcher de 0,1 dB/km en utilisant des fibres à cœur creux.

2020: Démonstration de pertes de 0,28 dB/km dans une fibre à cœur creux par l'université de Southampton (ORC)

Figure I 5-2 : Evolution de la réduction des pertes au sein des fibres optiques [39].

Les applications liées à la fibre optique ne se limitent pas aux télécommunications optiques. En effet, ses propriétés permettent d'intéresser de nombreux domaines tels que la défense (appareils militaires, imagerie infrarouge ...), la santé (diagnostic médical, détection biologique, sécurité alimentaire ...) ou encore la spectroscopie (surveillance de l'environnement, détection des gaz à effet de serre ...). C'est ce dernier domaine qui est au cœur de ce travail de thèse.

5.2 Différents types de fibres optiques conventionnelles

Une fibre optique est un guide d'onde cylindrique qui se compose d'un verre de cœur et d'un autre matériau vitreux correspondant à la gaine. Le matériau de cœur possède un indice de réfraction supérieur à celui de la gaine afin d'assurer le confinement d'un ou plusieurs rayons lumineux dans le cœur de la fibre optique. La figure I 5-3 illustre les profils d'indice pour les fibres optiques les plus courantes.

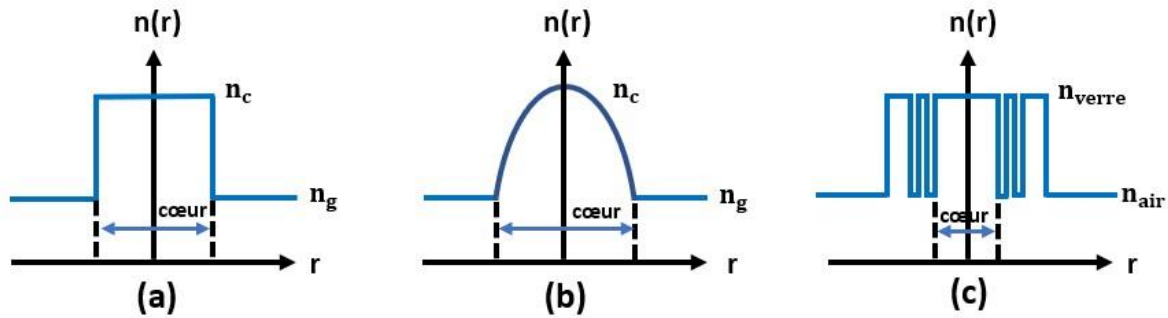


Figure I 5-3 : Schémas illustrant différents profils d'indice avec (a) une fibre à saut d'indice, (b) une fibre à gradient d'indice et (c) une fibre microstructurée.

La fibre optique à saut d'indice (figure I 5-3 a) a été la première à être développée. Cette configuration est en effet la plus simple à mettre en œuvre et est encore aujourd'hui très courante. Il est possible de doper le cœur d'une fibre de silice classique avec du germanium afin d'augmenter la différence d'indice entre le cœur et la gaine. Le développement d'un autre type de fibre spécialement conçue pour les télécommunications a ensuite vu le jour. En effet, les fibres à gradient d'indice (figure I 5-3 b) présentent un indice de cœur qui diminue depuis l'axe jusqu'à atteindre l'indice de gaine. Ce type de fibre n'est pas courant à cause de son coût élevé de fabrication. Il existe un autre type de fibre présentant de nombreux intérêts aussi bien dans le domaine de l'optique linéaire que non linéaire. Ces fibres, dites microstructurées (figure I 5-3 c), se distinguent des autres fibres par la présence de canaux d'airs le long de celles-ci situés autour du cœur plein. Cela a pour conséquence de confiner la lumière dans le cœur grâce à la diminution de l'indice de gaine. Une fibre optique sans gaine, aussi appelée fibre monoindice, peut également guider la lumière puisque l'indice de l'air environnant est inférieur à celui du matériau vitreux qui compose la fibre. La présence d'une gaine offre cependant quelques avantages qui seront mentionnés dans le paragraphe 5-3.

Il faut noter que les fibres de silice utilisées dans le secteur des télécommunications possèdent une revêtement de protection, le plus souvent constituée de polymère (figure I 5-4). Il est possible de doper le cœur d'une fibre de silice classique avec du germanium afin d'augmenter la différence d'indice entre le cœur et la gaine.

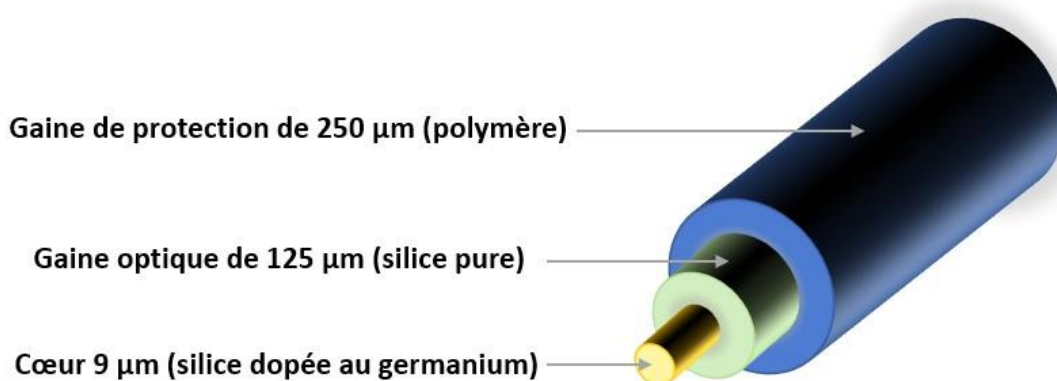


Figure I 5-4 : Représentation d'une fibre silice standard (SMF28).

Dans ce travail de thèse, les fibres optiques à saut d'indice ainsi que les fibres microstructurées sont utilisées. Les détails concernant ces deux types de fibres seront abordés plus loin dans ce manuscrit.

5.3 Le guidage de la lumière : point de vue géométrique

Du point de vue de l'optique géométrique, le guidage de la lumière dans une fibre optique est possible grâce au phénomène de réflexion totale à l'interface cœur-gaine. Un rayon lumineux qui entre dans le cœur peut se propager jusqu'à plusieurs dizaines de km dans la fibre grâce à une succession de réflexions totales sur la surface séparant le cœur de la gaine. En effet, comme cela a été expliqué dans le paragraphe 2.2, la lumière est totalement réfléchi à la surface d'un dioptré si l'angle d'incidence du rayon lumineux sur cette surface est supérieur à l'angle critique. La figure I 5-5 représente le guidage d'un rayon dans le cœur d'une fibre optique à saut d'indice.

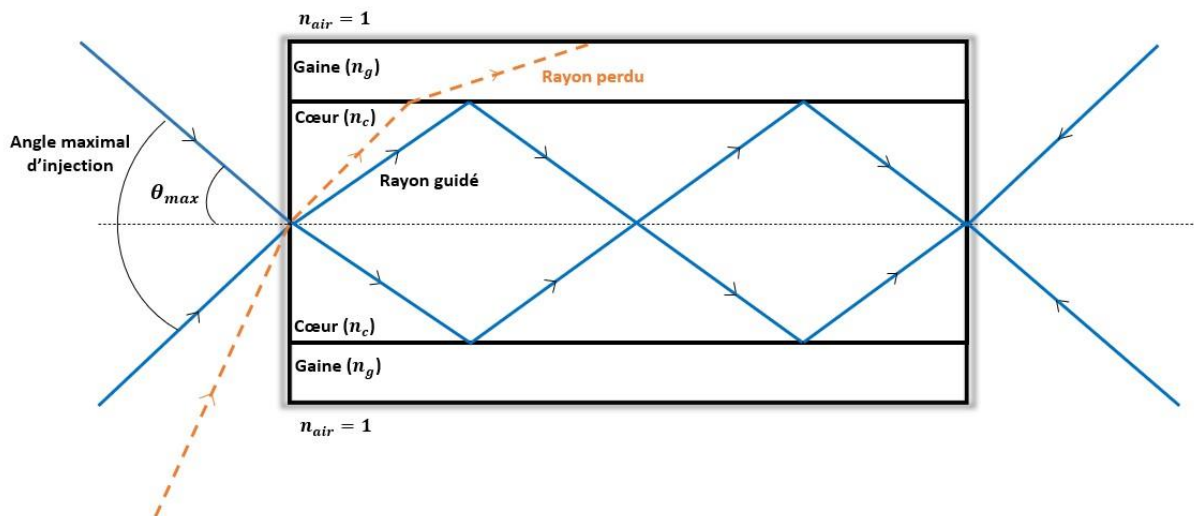


Figure I 5-5 : Propagation de la lumière dans une fibre optique à saut d'indice.

Il ressort de la considération précédente qu'un rayon lumineux est guidé si son incidence appartient au cône d'acceptance défini par son angle $2\theta_{max}$. L'angle maximal d'injection θ_{max} dépend des indices optiques des matériaux de cœur et de gaine et est relié à l'ouverture numérique (ON) de la fibre optique ainsi qu'à l'indice de l'environnement de la fibre n_0 (ici l'air donc $n_0=1$) par :

$$\sin \theta_{max} = \frac{\sqrt{n^2_{coeur} - n^2_{gaine}}}{n_0} = ON \quad (\text{Eq. 5-1})$$

L'ouverture numérique d'une fibre caractérise donc sa capacité à guider des rayons lumineux. C'est pourquoi il est intéressant de privilégier des fibres optiques possédant une ouverture numérique suffisamment grande afin de garantir l'injection de la lumière dans cette fibre. L'injection de la lumière dans la fibre est primordiale pour générer efficacement des effets non linéaires tels que des supercontinua. L'emploi d'une lentille convergente dite lentille de couplage ayant une ouverture numérique inférieure ou égale à celle de la fibre est une solution simple pour améliorer l'injection.

La différence d'indice normalisée Δ caractérise la capacité d'une fibre à guider la lumière. Elle est définie par :

$$\Delta = \frac{n^2_{coeur} - n^2_{gaine}}{2.n_{coeur}} = \frac{ON^2}{2.n_{coeur}} \quad (\text{Eq. 5-2})$$

Elle donne une information concernant la valeur du saut d'indice entre le cœur et la gaine. Pour la majorité des fibres optiques, les indices de cœur et de gaine sont très proches et cette différence d'indice normalisée vaut environ 0,01.

5.4 Modes guidés : approche ondulatoire

L'optique géométrique permet de s'assurer du guidage de la lumière dans une fibre optique en donnant une valeur maximale de l'angle d'injection. Cependant, cette approche purement géométrique ne permet pas de rendre compte de la propagation des ondes lumineuses sous forme de modes guidés. Seul le point de vue ondulatoire conduit à la notion de modes guidés.

En particulier, dans les fibres à saut d'indice, la résolution de l'équation de Helmholtz permet de déterminer analytiquement ces modes qui sont les solutions discrètes de l'équation de Helmholtz.

Il existe deux types de fibres qui se distinguent par leur nombre de modes guidés : une fibre monomode supporte un seul mode tandis qu'une fibre multimode admet plusieurs modes guidés.

Les premières fibres optiques utilisées dans le secteur des télécommunications furent les fibres multimodes à saut d'indice. Ces fibres ont pour intérêt de faciliter l'injection de la lumière puisqu'elles se distinguent des fibres monomodes par leur important diamètre de cœur et leur importante ouverture numérique (0,2-0,3). D'autres fibres multimodes existent, ce sont les fibres à gradient d'indice dont l'intérêt et les limites en terme de dispersion sont mentionnés dans le paragraphe 5.4.2 (dispersion intermodale).

5.4.1 Cas des fibres à saut d'indice

La fréquence normalisée V est une grandeur sans dimension dont on déduit le nombre de modes guidés. Ce paramètre permet de différencier une fibre monomode d'une fibre multimode. Il est défini par :

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2} \quad (\text{Eq. 5-3})$$

où λ est la longueur d'onde, a représente le rayon du cœur, $n_{\text{cœur}}$ est l'indice de réfraction du cœur et n_{gaine} est celui de la gaine.

Dans le cas des fibres fortement multimodes, le nombre de modes guidés N est approximativement égal à [40] :

$$N \approx \frac{V^2}{2} \quad (\text{Eq. 5-4})$$

Il est alors possible de définir une valeur de longueur d'onde en dessous de laquelle la fibre est multimode : on parle de longueur d'onde de coupure λ_c . Le guide d'onde devient multimode lorsque la longueur d'onde devient inférieure à la longueur d'onde de coupure. Dans ce cas, la fréquence normalisée V de la fibre est supérieure à 2,405.

Le diamètre du cœur maximal d_{max} au-dessus duquel le caractère monomode de la fibre est perdu est ainsi donné par :

$$d_{\text{max}} = \frac{\lambda}{\pi} \times \frac{2,405}{\sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2}} \quad (\text{Eq. 5-5})$$

Dans le cas d'une fibre optique à saut d'indice, le caractère monomode d'une fibre peut être obtenu en contrôlant la géométrie de la fibre ainsi qu'en utilisant des matériaux présentant des indices de réfraction adéquats.

5.4.2 Dispersion intermodale

En plus de la dispersion chromatique (ou intramodale) du verre vu dans le paragraphe 2.3, il faut prendre en compte la dispersion intermodale qui intervient lorsque plusieurs modes se propagent dans une fibre optique. En effet, la dispersion intermodale intervient dans les fibres multimodes car les différents modes guidés parcourent chacun une distance différente lors de la propagation. L'impulsion lumineuse injectée dans la fibre subit donc un étalement temporel dû au fait que certaines composantes de l'impulsion arrivent en retard par rapport à d'autres. La dispersion intermodale dégrade le signal puisque plusieurs modes guidés peuvent se recouvrir et interférer lors de la propagation, perturbant le décodage de l'information.

Les fibres multimodes à saut d'indice souffrent de la dispersion intermodale à cause de la variation de la longueur du trajet de chaque mode. C'est pourquoi des fibres optiques à gradient d'indice ont vu le jour. La variation de l'indice qui caractérise ce type de fibre implique que la vitesse de propagation et la longueur du trajet des modes guidés vont être impactés. Comparé aux fibres à saut d'indice, cela a pour conséquence de diminuer la dispersion intermodale. En effet, les modes qui parcourent les trajets les plus courts se propagent à des vitesses plus faibles car ils traversent des milieux d'indices plus élevés, et inversement pour les modes suivant les trajets les plus longs.

Les fibres monomodes ne subissent pas de dispersion intermodale et sont aujourd'hui devenues incontournables pour les télécommunications. Ces fibres permettent de limiter la dégradation du signal liée à la dispersion intermodale et se différencient des autres en autorisant la propagation d'un unique mode. Elles sont par conséquent caractérisées par un faible diamètre de cœur ainsi que par une faible différence d'indice normalisée.

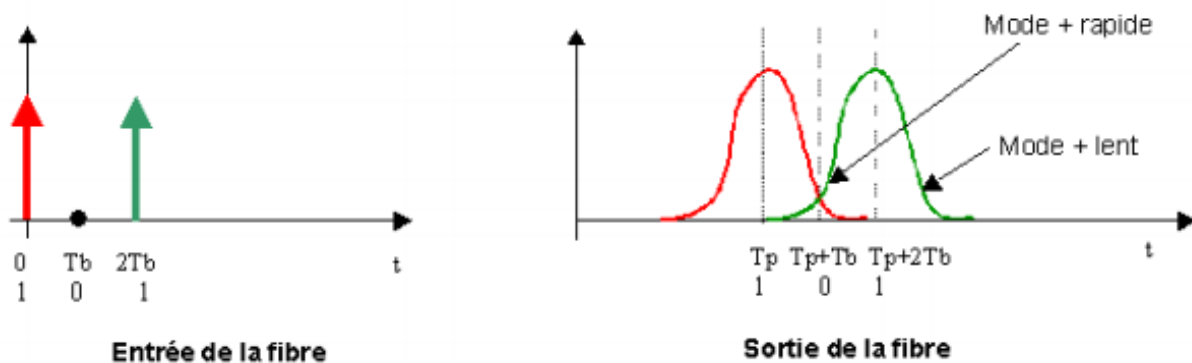


Figure 1 5-6 : Conséquence de la dispersion intermodale au sein d'une fibre optique.

5.4.3 Dispersion totale de la fibre : guide et matériau

La dispersion totale D est définie empiriquement par la relation suivante :

$$D = D_m + D_g \quad (\text{Eq. 5-6})$$

où D_m est la dispersion chromatique du matériau et D_g la dispersion chromatique du guide.

Ces deux phénomènes peuvent se compenser et conduisent au zéro de dispersion de la fibre. De façon générale, la dispersion du guide varie dans le sens opposé à la dispersion du matériau en fonction de la longueur d'onde.

Même si la dispersion du guide peut avoir une contribution déterminante dans la dispersion totale, elle reste généralement plus faible que la dispersion du matériau. C'est le cas dans une fibre monomode en silice, où la dispersion du guide est la plus faible. La figure I 5-7 illustre la dispersion totale dans une fibre à saut d'indice monomode en silice ayant un diamètre de cœur de 4 μm et des indices de réfractifs de cœur et de gaine de 1,46 et de 1,455 respectivement [41]. Cette fibre présente un régime de dispersion normale pour les longueurs d'ondes inférieures à 1,3 μm ainsi qu'un régime de dispersion anormale pour les longueurs d'ondes supérieures à ce zéro de dispersion.

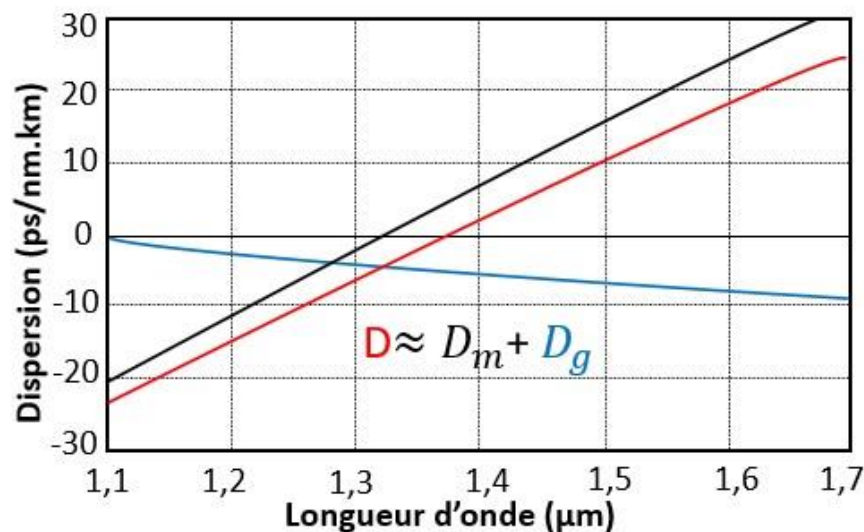


Figure I 5-7 : Dispersion totale d'une fibre monomode en silice [41].

Le développement en série de Taylor de la constante de propagation du mode guidé permet d'évaluer l'impact de la dispersion totale de la fibre. Ce développement est fonction de la fréquence centrale de l'impulsion w_0 et est donnée par l'équation suivante [42]:

$$\beta(w) = n_{eff}(w) \cdot \frac{w}{c} = \beta_0 + \beta_1(w - w_0) + \beta_2(w - w_0)^2 + \dots \quad (\text{Eq. 5-7})$$

avec ω la pulsation de l'onde électromagnétique ($\omega = 2\pi f$), f la fréquence de l'onde, et n_{eff} est l'indice effectif du mode guidé ou encore l'indice de phase de l'impulsion optique.

Les coefficients β_m sont donnés par l'expression :

$$\beta_m = \left(\frac{\partial^m \beta(w)}{\partial w^m} \right)_{w=w_0}, \quad (m=0,1,2, \dots) \quad (\text{Eq. 5-8})$$

Les ordres supérieurs de dispersion sont les coefficients β_m d'ordre supérieur ou égal à 3.

β_1 représente l'inverse de la vitesse de groupe v_g et s'exprime de la manière suivante [43] :

$$\beta_1 = \frac{1}{v_g} = \frac{n_g}{c} = \frac{1}{c} \left(n_{eff} + w \cdot \frac{\partial n_{eff}}{\partial w} \right) \quad (\text{Eq. 5-9})$$

où n_g est l'indice de groupe. La vitesse v_g correspond à la vitesse de déplacement de l'onde.

β_2 désigne le coefficient de dispersion de vitesse de groupe (GVD : Group Velocity Dispersion). Ce paramètre de dispersion d'ordre deux est donné par la relation suivante [43] :

$$\beta_2 = \frac{\partial \beta_1}{\partial \omega} = -\frac{1}{v_g^2} \cdot \frac{\partial v_g}{\partial \omega} = \frac{1}{c} \left(2 \cdot \frac{\partial n_{eff}}{\partial \omega} + \omega \cdot \frac{\partial^2 n_{eff}}{\partial \omega^2} \right) \quad (\text{Eq. 5-10})$$

avec β_2 qui s'exprime en $ps^2 \cdot nm^{-1}$.

Les deux coefficients β_1 et β_2 dépendent tous deux de l'indice de réfraction effectif du mode guidé $n_{eff}(\omega)$. β_2 est un paramètre important car il est lié à la dispersion totale de la fibre optique. En effet, la dispersion totale de la fibre s'exprime par :

$$D = \frac{\partial \beta_1}{\partial \lambda} = -\frac{2\pi \cdot c}{\lambda^2} \cdot \beta_2 \quad (\text{Eq. 5-11})$$

5.5 Pertes additionnelles liées à la fibre optique

Les pertes intrinsèques et extrinsèques (paragraphe 3 et 4) au matériau vitreux sont à prendre en compte lorsqu'on s'intéresse à l'atténuation totale d'une fibre optique. Cela concerne les pertes par absorption (intrinsèques et/ou extrinsèques), la diffusion Rayleigh, de Mie ainsi que la diffusion indépendante de la longueur d'onde (défauts géométriques à l'interface cœur-gaine).

Ce paragraphe décrit les pertes relatives aux fibres optiques qui viennent s'ajouter, à savoir les pertes par courbures ainsi que les pertes de couplage.

5.5.1 Pertes par courbures

En pratique, une fibre optique présente des courbures qui peuvent altérer la propagation de la lumière. Cette courbure correspond à une déformation globale de l'axe du guide d'onde ce qui s'accompagne d'un changement dans les conditions de guidage car la condition de réflexion n'est plus nécessairement satisfaite. Ceci peut induire une fuite du rayon lumineux dans la gaine. Les travaux de Arrue et al. [44] montrent que les pertes engendrées par ces courbures dépendent de la taille du cœur de la fibre ainsi que de son rayon de courbure. Cette perte de rayonnement est illustrée par la figure I 5-8.

Des déformations locales de l'axe du guide d'onde peuvent elles aussi contribuer à l'atténuation du signal lumineux. Des micro-courbures peuvent être créées lors de l'application de forces mécaniques sur la fibre ou lorsque des défauts sont présents à l'interface cœur-gaine de la fibre.

La « fuite » des modes dans la gaine de la fibre peut également être la conséquence de la présence de défauts géométriques à l'interface cœur-gaine. Ces défauts engendrent des micro- ou des macro-courbures qui contribuent aux pertes de la fibre [45].

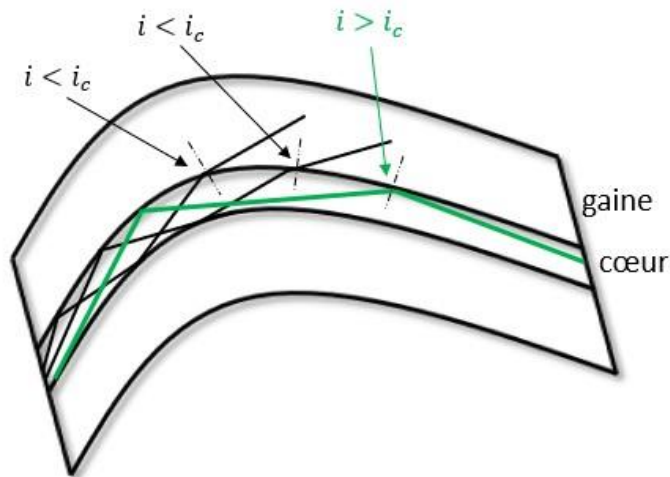


Figure I 5-8 : Illustration de la courbure d'une fibre conventionnelle en fonction de l'angle critique d'incidence i_c . Cas d'une « fuite » de l'onde lumineuse ($i < i_c$) et guidage ($i > i_c$).

5.5.2 Pertes de couplage

Le coefficient de couplage désigne le rapport entre la puissance totale en sortie de fibre sur la puissance totale de l'impulsion incidente. La diminution de ce coefficient peut être due à plusieurs phénomènes.

Pour atteindre une bonne efficacité d'injection ou de couplage et donc maximiser la propagation du signal lumineux entre l'émetteur et le récepteur, il est nécessaire d'utiliser par exemple un objectif de microscope dont l'emploi est nécessaire car la fibre présente un cœur de faible diamètre (typiquement inférieur à $10\ \mu\text{m}$). Afin d'éviter les modes de gaine, cet objectif devra former une tache de focalisation de diamètre plus petit que celui du cœur de la fibre. De plus, le diamètre de champ de mode (MFD pour Mode Field Diameter) doit être adapté au mode guidé.

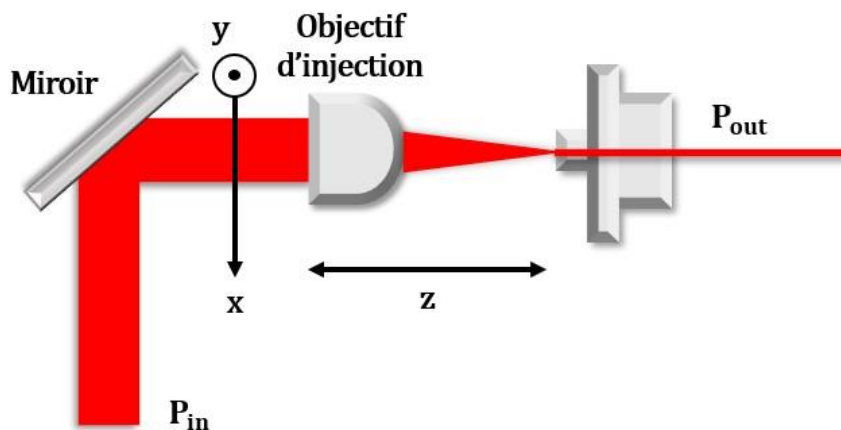


Figure I 5-9 : Schéma représentant le couplage d'un faisceau lumineux dans une fibre optique à l'aide d'un objectif de microscope.

De plus, les pertes de Fresnel en entrée et en sortie de fibre sont à minimiser. D'après le paragraphe 2.2, l'intensité lumineuse réfléchiée par l'onde incidente est d'autant plus importante que la différence d'indice de réfraction entre les milieux est élevée. Les verres de chalcogénures sont caractérisés par

un indice de réfraction important. Par exemple, le verre de sulfure As_2S_3 présente un indice de réfraction de 2,42 pour une longueur d'onde de 2,5 μm ce qui, d'après l'équation 2-11, amène à un coefficient de réflexion de 17 %. Ce phénomène se répète en sortie de la fibre. Il est important de noter que l'intensité réfléchi au passage de deux milieux d'indices différents dépend de la qualité de surface de la fibre. En effet, une mauvaise clive entraîne une augmentation de l'angle d'incidence et donc une augmentation de l'intensité réfléchi.

Un mauvais alignement à la jonction de différents composants peut elle aussi augmenter ces pertes. Des décalages longitudinaux, transversaux ou angulaires entre ces différents composants peuvent être à l'origine de pertes supplémentaires.

5.5.3 Atténuation totale de la fibre

La loi de Beer-Lambert permet de déterminer l'absorption d'un matériau en fonction de sa longueur (paragraphe 3.2). Cependant, cette loi ne s'applique que sur des matériaux massifs présentant une faible épaisseur de verre. La fibre optique est un guide d'onde de très forte épaisseur de verre, d'où la nécessité de parler d'atténuation d'une fibre plutôt que de transparence.

L'atténuation d'une fibre optique comprend toutes les pertes citées dans les paragraphes précédents. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\alpha_{db/km} = \frac{10}{L_1 - L_2} \cdot \log_{10} \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \quad (\text{Eq. 5-12})$$

avec α la constante d'atténuation en dB/km, L_1 et L_2 deux longueurs différentes de la même fibre ($L_1 > L_2$). I_1 et I_2 représentent les intensités lumineuses en sortie des fibres de longueurs L_1 et L_2 , respectivement.

Ce coefficient α est déterminé expérimentalement par la méthode du « cut-back » [46]. La fibre est clivée au préalable en entrée et en sortie de façon à obtenir des extrémités présentant un bon état de surface sur des sections perpendiculaires à l'axe du guide d'onde. Des spectromètres UV et FTIR sont utilisés pour collecter les informations sur la transmission de la fibre sur une large plage spectrale. La fibre est placée de façon à maximiser l'intensité lumineuse enregistrée par le détecteur en sortie de fibre. Une fois les paramètres d'injection optimisés, l'intensité I_1 d'une fibre de longueur L_1 est enregistrée. Ensuite, le spectre $I_2(\lambda)$ est enregistré en déterminant l'intensité I_2 de la même fibre ayant une longueur L_2 plus faible que précédemment, tout en gardant les mêmes paramètres d'injection en entrée.

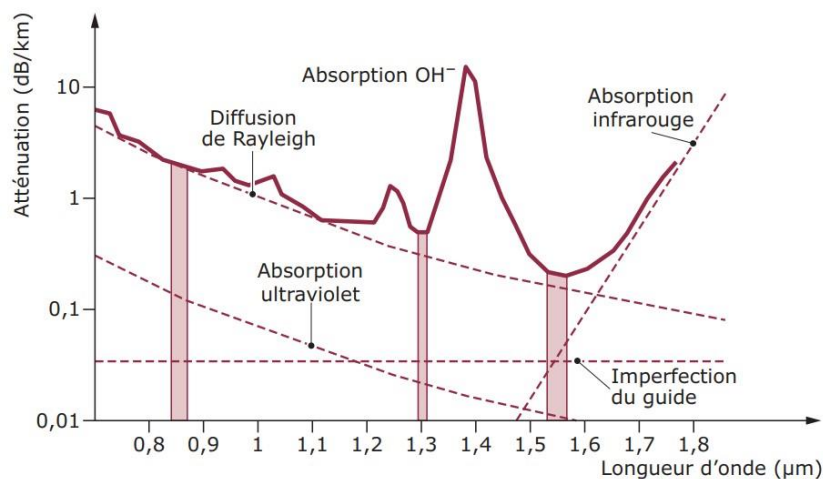


Figure I 5-10 : Evolution de l'atténuation linéique en fonction de la longueur d'onde dans une fibre optique monomode en silice [47].

5.6 Introduction aux fibres optiques microstructurées

Après avoir brièvement évoqué les fibres microstructurées, cette partie décrit plus précisément l'avènement ainsi que l'intérêt de ces fibres dans de nombreuses applications.

5.6.1 Structure des fibres optiques microstructurées (FOMs)

En 1973, Kaiser et al. [48] s'intéressent à un nouveau type de fibre appelé fibre optique microstructurée (FOM). L'utilisation d'un seul matériau vitreux pour ce nouveau type de fibre fut la motivation principale à son avènement. En effet, cette structure permettait alors de limiter les pertes optiques des fibres en s'affranchissant des défauts à l'interface cœur-gaine. Le guidage dans ce guide d'onde est assuré par un arrangement périodique d'inclusions le long de son axe. Ces inclusions peuvent être composées de trous d'air ou d'un matériau vitreux d'indice de réfraction différent.

La technique MCVD (Modified Chemical Vapour Deposition) se développe lors de l'apparition des FOMs et permet de limiter les défauts présents à ces interfaces de façon efficace. Cela a eu pour conséquence un ralentissement du développement des FOMs. Les fibres à cristaux photoniques ont de nouveau suscité de l'intérêt dans les années 90 grâce à la contribution de Birks et al. [49, 50]. A ce même moment, en 1996, la première démonstration de guidage dans de tel fibre fut réalisé [51]. Ces fibres présentent encore aujourd'hui un intérêt pour la communauté scientifique. Une des principales applications est la génération de supercontinuum, notamment grâce à un contrôle accrue de la dispersion chromatique.

La figure I 5-11 illustre différents types de fibres microstructurées. Parmi elles, on trouve par exemple les fibres à structure hexagonale (figure I 5-11 a), les fibres à structure pampelousse (figure I 5-11 b) ou encore les FOMs à cœur suspendue trois trous (figure I 5-11 c). La famille des fibres à cœur suspendu (FCS) est caractérisée par un cœur qui peut être de très faible taille ($<10\ \mu\text{m}$) et qui est attaché au reste de la fibre par des ponts de matière de très faibles épaisseurs ($<300\ \text{nm}$). Les FCS se démarquent donc des autres fibres de par leur microstructure qui lui confère un grand contraste d'indice entre le cœur composé d'un matériau vitreux et de l'air qui l'entoure. Ce fort contraste permet de décaler le zéro de dispersion vers les plus courtes longueurs d'ondes grâce à la dispersion introduite par le guide. Cela a pour avantage l'utilisation de nombreuses sources de pompes en fonction des longueurs d'ondes disponibles. Parmi les FOMs, les FCS sont les fibres mises en avant dans le cadre de cette thèse.

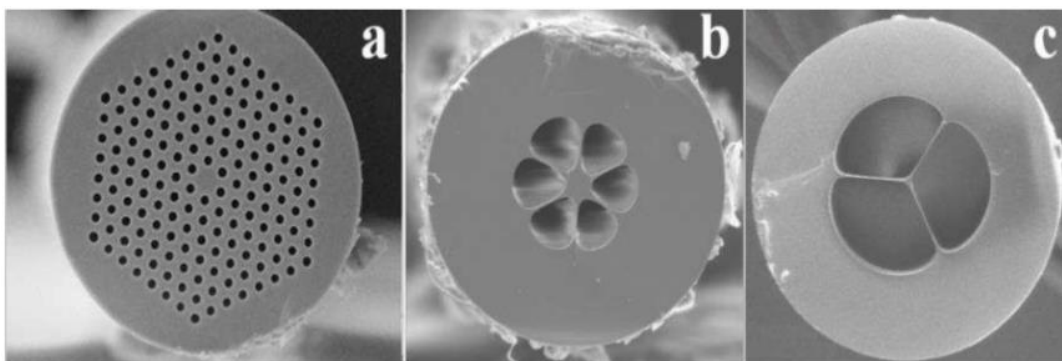


Figure I 5-11 : Illustration de différentes fibres optiques microstructurées (FOMs) [52].

L'utilisation de FCS est très intéressante quand il s'agit de contrôler la dispersion du guide optique. La structure particulière de ces FOMs permet l'ajustement du ZDW de la fibre. En effet, il est possible d'obtenir un ZDW vers de plus faibles longueurs d'ondes en modifiant les propriétés géométriques de la fibre. L'intérêt est de pouvoir utiliser des fibres optiques s'adaptant aux différents types de sources à dispositions. La figure I 5-16 compare la dispersion d'un matériau massif à base de verre de chalcogénure ($Ge_{20}Se_{70}Te_{20}$) avec une FCS du même matériau en fonction du diamètre de cœur.

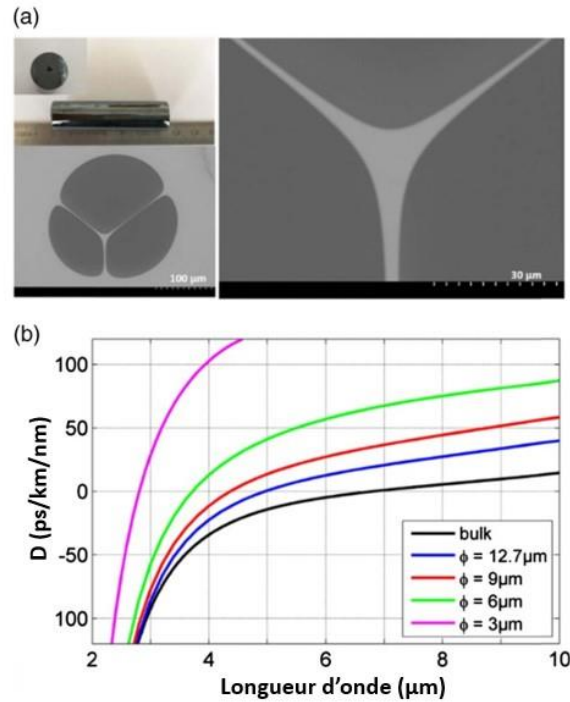


Figure I 5-12 : (a) Photo de la préforme d'un verre de chalcogénure ($Ge_{20}Se_{70}Te_{20}$) et cliché MEB d'une FCS. (b) Evolution de la dispersion de la fibre en fonction de la longueur d'onde [53].

Les verres à base de chalcogénures sont des verres présentant un ZDW élevé comparé aux verres d'oxydes. La figure I 5-12 montre qu'il est possible de décaler le ZDW de la FCS par rapport à celui du matériau massif en réduisant la taille de cœur de la fibre. En effet, plus la taille du cœur diminue et plus le ZDW est décalé vers les faibles longueurs d'ondes.

Une FCS peut aussi présenter une aire effective A_{eff} très faible. Il a été montré que l'aire effective d'une FCS augmente lorsque la taille du cœur augmente pour une longueur d'onde donnée [54]. Cette aire effective est donnée par la relation [55] :

$$A_{eff} = \frac{\iint |F(x,y)|^2 dx dy}{\iint |F(x,y)|^4 dx dy} \quad (\text{Eq. 5-13})$$

où A_{eff} est l'aire effective de la fibre en μm^2 , $|F(x,y)|$ représente la répartition transverse du mode de propagation considéré et $dx dy$ est la surface élémentaire étudiée. Il est à noter qu'une fibre présentant une importante aire effective, supérieure à $2000 \mu m^2$, est adaptée pour la propagation de signaux de fortes puissances [56, 57].

Les très faibles aires effectives obtenues avec les FCS permettent d'obtenir des fibres présentant un important coefficient de non-linéarité γ , définie par [58] :

$$\gamma = \frac{2\pi \cdot n_2}{\lambda \cdot A_{eff}} \quad (\text{Eq. 5-14})$$

avec γ le coefficient non-linéaire en $W^{-1} \cdot m^{-1}$, n_2 l'indice non linéaire du matériau en $m^2 \cdot W^{-1}$ et λ la longueur d'onde.

Il en résulte que le coefficient non-linéaire augmente lorsque l'aire effective de la fibre diminue. Autrement dit, la génération d'effets non linéaires dans la fibre est exacerbée pour une FCS présentant un cœur de très faible diamètre. Cette importante non linéarité associée aux propriétés de gestion de la dispersion d'une telle fibre est très intéressante lorsque l'on veut générer des effets non linéaires efficacement. En effet, le pompage laser dans un régime de dispersion anormale ($D > 0$) et proche du ZDW permet d'obtenir un supercontinuum spectralement large. De même les propriétés de cohérence du supercontinuum dépendent en partie de la dispersion [59].

Dans tout type de fibre, un autre paramètre important est sa longueur effective L_{eff} permettant de façon optimale la génération d'effets non linéaires tels que l'obtention de supercontinuum. Il est relié à α par la relation suivante [58] :

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (\text{Eq. 5-15})$$

Des détails complémentaires à ce sujet sont donnés dans le paragraphe suivant.

6 Optique non linéaire dans une fibre optique

La partie 2 (propriétés optiques linéaires du verre) a permis d'introduire la notion de polarisation d'un matériau vitreux. La réponse du matériau diélectrique à un champ électromagnétique de faible intensité est linéaire. Dans ce cas, la polarisation induite par le champ est proportionnelle au champ incident.

Cependant, lorsque l'intensité du champ électromagnétique devient importante, la réponse du matériau n'est plus proportionnelle à ce champ. On parle d'optique non linéaire lorsque le champ appliqué au milieu est de l'ordre de grandeur des champs intra-atomiques. Une contribution non linéaire de la polarisation apparaît et la polarisation induite dans le matériau s'exprime alors de la façon suivante :

$$P = P_L + P_{NL} \quad (\text{Eq. 6-1})$$

où P est la polarisation macroscopique du matériau qui traduit l'effet de l'ensemble des dipôles dans le milieu, P_L est la contribution linéaire à la polarisation totale et P_{NL} représente la partie non linéaire. Les contributions linéaires et non linéaires sont données par les relations :

$$P_L = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E \quad (\text{Eq. 6-2})$$

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \cdot (\chi^2 \cdot E^2 + \chi^3 \cdot E^3 + \dots + \chi^i \cdot E^i) \quad (\text{Eq. 6-3})$$

Où $\chi^{(i)}$ représente la susceptibilité diélectrique d'ordre i du matériau et E est le champ électrique appliqué.

Bien que l'amplitude des effets du deuxième ordre soient supérieurs, la susceptibilité d'ordre 3 est à l'origine des effets non linéaires dans une fibre optique [58]. En effet, les ordres pairs de la susceptibilité diélectrique sont nuls dans les milieux amorphes à cause de leur centro-symétrie.

À l'ordre 3, la polarisation est décrite par :

$$P_{NL} = \chi^{(3)} \cdot E^3 \quad (\text{Eq. 6-4})$$

Les effets non linéaires peuvent être élastiques ou inélastiques. Un effet inélastique entraîne un échange d'énergie entre le milieu et le champ électromagnétique tandis qu'aucun échange d'énergie n'a lieu pour un effet élastique. L'effet Kerr est le plus important effet élastique lié à la susceptibilité d'ordre trois. Les diffusions Raman et Brillouin représentent quant à elles, les effets inélastiques dans la fibre. Les prochains paragraphes décrivent de manière distincte ces différents phénomènes.

6.1 Effet Kerr optique

L'indice de réfraction d'un matériau peut être modifié lorsque l'intensité du champ incident est importante. L'indice optique est alors dépendant de l'intensité I du champ appliqué et s'écrit :

$$n = n_L + n_2 \cdot I \quad (\text{Eq. 6-5})$$

où n_L représente l'indice optique linéaire du matériau déduit de la susceptibilité diélectrique du premier ordre, n_2 est son indice de réfraction non linéaire déduit de la susceptibilité diélectrique du troisième ordre.

L'équation 6-5 indique que l'indice de réfraction d'un matériau est dépendant de l'intensité du champ incident et se décompose comme la somme d'une contribution linéaire et non linéaire. Ce changement de l'indice de réfraction montre que la composante non linéaire n'est pas négligeable à haute intensité.

L'indice non linéaire d'un verre de chalcogénure est bien plus élevé que pour un verre de silice. A titre de comparaison, cet indice vaut $2,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ pour la silice à $1,06 \mu\text{m}$ alors qu'il se situe entre 10^{-18} et $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ pour un verre de chalcogénure [60, 61]. Cet indice est donc au moins 100 fois plus élevé dans un verre de chalcogénure : l'effet Kerr y est plus important comparé à un verre de silice.

6.2 Auto-modulation de phase (SPM)

L'auto-modulation de phase ou SPM (Self-Phase Modulation) est une manifestation directe de l'effet Kerr optique. Le phénomène de SPM induit un élargissement spectral des impulsions de façon symétrique par rapport à la fréquence centrale au cours du temps [62]. En effet, le profil d'intensité étant dépendant du temps, un déphasage de l'onde par rapport à la pompe se crée car l'indice est dépendant de l'intensité. Le déphasage lié à la SPM d'une onde lumineuse qui se propage dans une fibre optique s'exprime par [63] :

$$\phi_{SPM} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot L_{eff} \cdot n_2 \cdot I = \gamma \cdot P_{crête} \cdot L_{eff} \quad (\text{Eq. 6-6})$$

avec λ la longueur d'onde, L_{eff} la longueur effective de l'interaction, γ le coefficient de non linéarité du matériau de la fibre et $P_{crête}$ la puissance crête de la source.

Ce déphasage est auto-induit car il provient de l'onde elle-même. Comme illustré par la figure I 6-1, une variation de la fréquence instantanée se produit pour une impulsion présentant un profil temporel d'intensité considéré comme gaussien. Cet élargissement spectral autour de la fréquence centrale est dû au déphasage non linéaire de l'impulsion causé par la SPM qui dépend de l'intensité du signal au cours de sa propagation dans la fibre.

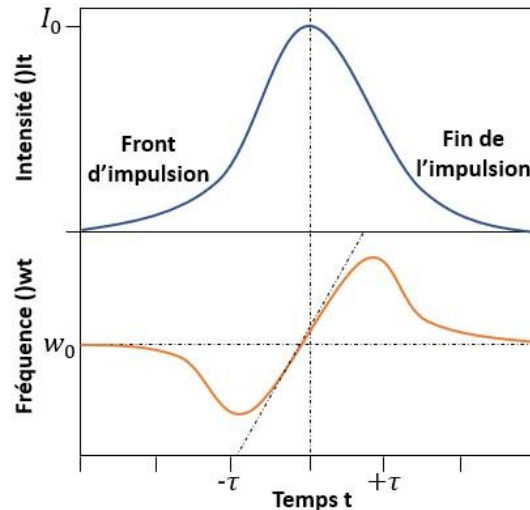


Figure I 6-1 : Illustration de l'effet d'auto-modulation de phase dans une fibre.

La variation de la fréquence instantanée par rapport à la fréquence centrale est donnée par la relation [58] :

$$\delta\omega(t) = \frac{-\partial\phi_{SPM}(t)}{\partial t} \quad (\text{Eq. 6-7})$$

Pour une impulsion gaussienne, les composantes de hautes fréquences se déplacent vers la queue de l'impulsion alors que les basses fréquences se déplacent à l'avant de l'impulsion. Il est alors possible de compenser parfaitement l'auto-modulation de phase par la dispersion anormale ($D > 0$) étant donné que les effets induits par la SPM y sont opposés. On parle de soliton temporel lorsque ces deux phénomènes se compensent parfaitement.

Le phénomène de SPM est important lors de la génération de supercontinuum en régime femtoseconde, comme indiqué dans la partie 6.5.

6.3 Intermodulation de phase et mélange à quatre ondes

L'intermodulation de phase (ou XPM pour Cross-Phase Modulation) et le mélange à quatre ondes (FWM pour Four Wave Mixing) sont les autres conséquences de l'effet Kerr optique.

La XPM intervient lorsque plusieurs ondes intenses se propagent dans le même milieu non-linéaire, induisant un changement de phase de chaque champ qui se propage dans ce milieu [64]. Le déphasage non-linéaire induit par l'autre onde est donné par la relation suivante [65] :

$$\phi_{XPM} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot L_{eff} \cdot n_2 \cdot [I_1 + 2 \cdot I_2] \quad (\text{Eq. 6-8})$$

avec I_1 l'intensité d'un champ et I_2 l'intensité d'un autre champ qui se propage dans le même milieu non-linéaire à une autre longueur d'onde.

Dans le cas où deux ondes se propagent dans le même milieu, une différence de vitesse de groupes entre ces deux ondes est engendrée. Cela conduit à un élargissement asymétrique de ces impulsions par rapport à leur fréquence initiale. Ce phénomène est à prendre en compte lors de la génération de supercontinuum avec plusieurs ondes [65].

Le FWM est un phénomène générant de nouvelles fréquences à partir de deux impulsions de pompe de pulsations respectives ω_1 et ω_2 [66]. Par non linéarité, on montre que, dans le milieu, quatre ondes interagissent pour créer de nouvelles pulsations ω_3 et ω_4 telles que :

$$\omega_3 = 2 \cdot \omega_1 - \omega_2 \text{ et } \omega_4 = 2 \cdot \omega_2 - \omega_1 \quad (\text{Eq. 6-9})$$

Ce phénomène existe à condition qu'une condition d'accord de phase soit vérifiée.

6.4 Diffusion Raman et Brillouin

Les diffusions Raman (RS pour Raman Scattering) et Brillouin sont des effets inélastiques. Contrairement aux effets élastiques vus précédemment, ces effets inélastiques s'accompagnent d'échanges d'énergie avec le milieu et se produisent même si l'accord de phase n'est pas vérifié.

C'est le physicien Chandrashekhara Venkata Raman qui a découvert l'effet Raman en 1928. Cette découverte, qui lui a valu le prix Nobel en 1930 [67], provoque un décalage fréquentiel de l'onde injectée suite à l'interaction forte entre l'onde et les phonons optiques du matériau. Autrement dit, les vibrateurs du réseau vitreux diffusent la lumière, modifiant ainsi sa fréquence. Ce décalage fréquentiel est propre à chaque matériau car il dépend des propriétés vibratoires des molécules. L'effet Raman correspond à une réponse non-linéaire retardée, contrairement à l'effet Kerr qui est considéré comme une réponse non-linéaire instantanée. La figure I 6-2 illustre l'effet Raman et le compare à la diffusion Rayleigh. La diffusion Raman se distingue par l'émission ou l'annihilation d'un phonon optique suite à la désexcitation d'une molécule. La diffusion Rayleigh ne modifie pas la fréquence du photon émis par rapport au photon de pompe, ce qui n'est pas le cas lors de l'effet Raman. Ce dernier est un processus à trois ondes couplées qui peut être divisé en deux types de diffusion [68]. Tout d'abord, la diffusion Raman Stokes correspond à l'émission d'un photon de plus faible fréquence alors que le phénomène contraire a lieu lors de la diffusion Raman anti-Stokes. L'émission anti-Stokes reste néanmoins la moins fréquente car l'excitation du milieu au préalable est requise.

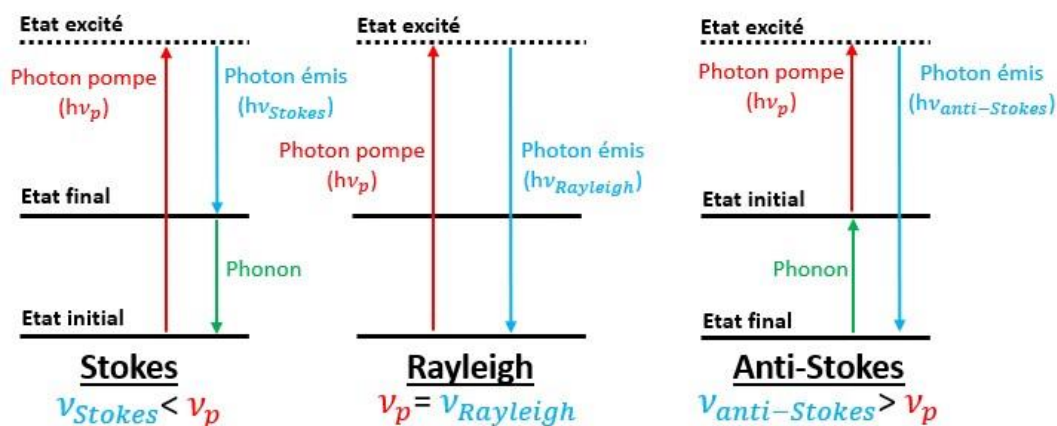


Figure I 6-2 : Différents mécanismes des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes [52].

L'émission obtenue par diffusion Raman a lieu dans les deux directions de propagation de la fibre. La gamme de fréquences générée correspond au spectre d'émission Raman et est caractérisée par le gain Raman G_R . A titre d'exemple, le spectre Raman d'un verre As_2Se_3 s'étend sur quelques THz avec un décalage de 8 THz par rapport à l'onde de pompe [69]. A titre de comparaison, dans la silice, le spectre s'étend sur 25 THz et présente un maximum à 13 THz de la longueur d'onde d'excitation [70].

Tandis que la diffusion Raman repose sur la diffusion de la lumière par les phonons optiques, la diffusion Brillouin résulte d'un couplage entre une onde lumineuse et des phonons acoustiques. L'effet Brillouin se démarque de la diffusion Raman par le fait qu'elle ne se produit que dans le sens opposé à celui du champ incident. Ces effets créent tous deux un décalage en fréquence de l'onde et apparaissent lorsque l'intensité du champ optique incident dépasse une valeur seuil. Notons que les décalages fréquentiels les plus importants sont ceux obtenus par diffusion Raman.

Comme pour la diffusion Raman, la diffusion Brillouin est caractérisée par un gain Brillouin qui est exprimé en $m \cdot W^{-1}$. A titre d'exemple, les fibres de chalcogénures présentent des valeurs de gains Brillouin jusqu'à 120 fois plus élevées que celles atteintes dans les fibres de silice [71, 72].

6.5 Génération d'effets non linéaires dans une fibre : supercontinuum

Les corps noirs sont des sources large bande très répandues qui émettent dans l'infrarouge. Ces sources sont cependant peu lumineuses et fortement divergentes.

Par comparaison, la génération d'un supercontinuum est une source infrarouge intéressante du fait ses propriétés en termes de brillance, d'accordabilité et de cohérence. On appelle supercontinuum l'élargissement spectral obtenu à l'issue de la propagation non linéaire d'une onde optique dans un milieu. La première génération de supercontinuum (SCG pour Supercontinuum Generation) fut observée par Alfano et al. en 1970 dans une fibre de borosilicate [73]. Cette découverte a suscité un fort intérêt pour le développement de sources large bandes. La SCG dans le proche infrarouge puis dans le moyen infrarouge (MIR pour Mid-Infrared Region) est devenue un domaine de recherche très répandu. En effet, de nombreux secteurs d'applications sont directement concernés : le diagnostic médical [74–77], l'identification biochimique [78], l'astronomie [79, 80], la détection de gaz [81–87], l'analyse chimique [88], la métrologie [89]...

Les phénomènes non linéaires décrits dans la partie précédente participent à la SCG.

Les phénomènes non linéaires menant à la SCG sont modélisés à l'aide de l'équation de Schrödinger généralisée [55, 58]. Cette équation (équation 6-10) comporte différents termes incluant les effets de la dispersion linéaire du guide d'onde, les pertes optiques, la propagation de l'impulsion ainsi que la réponse non linéaire.

$$\underbrace{\frac{\partial A(z,t)}{\partial z} + \frac{\alpha}{2} \cdot A(z,t)}_{\text{Pertes de la fibre}} - \underbrace{\sum_{k \geq 2} i^{k+1} \beta_k \cdot k! \cdot \frac{\partial^k A(z,t)}{\partial t^k}}_{\text{Dispersion linéaire}} = \underbrace{i\gamma \left(1 + \frac{i}{\omega_0} \frac{\partial}{\partial t}\right) A(z,t)}_{\text{Self steepening}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} R(t') |A(z, t-t')|^2 dt'}_{\text{SPM, FWM, Raman}} \quad (\text{Eq. 6-10})$$

Avec $A(z,t)$ l'enveloppe temporelle et les deux termes comprenant les pertes α ainsi que les effets dispersifs β modélisent les effets linéaires. Le dernier terme modélise quant à lui les effets non linéaires élastiques (γ et le temps de choc $\frac{1}{\omega_0}$) et inélastiques ($R(t')$ prend en compte la réponse Raman).

Comme décrit précédemment, une fibre peut présenter un régime de dispersion normale ou anormale. Les effets non linéaires générés lors de la propagation dans la fibre dépendent de ce régime de dispersion.

Concernant la source de pompage, la longueur d'onde et les caractéristiques de l'impulsion de pompe (taux de répétition, durée et énergie d'une impulsion) doivent être connus pour comprendre les phénomènes non-linéaires générés.

La non-linéarité du guide d'onde joue un rôle primordial. Le régime d'impulsion courte (femtoseconde) correspond à une durée d'impulsion inférieure à 1 ps [90]. Une impulsion courte permet d'atteindre une importante puissance crête nécessaire à une SCG efficace. C'est ce régime femtoseconde qui a été employé dans ce travail de thèse.

Les prochaines parties décrivent la dynamique de la SCG obtenue en régime femtoseconde à partir des effets non-linéaires présentés précédemment.

6.5.1 Régime de dispersion anormale

La dynamique de formation d'un supercontinuum (SC pour Supercontinuum) dans le régime de dispersion anormal ($D > 0$) dépend de la durée de l'impulsion de pompe. Ce paragraphe ne traite que le cas de l'élargissement spectral lorsque l'impulsion de pompe est caractérisée par une durée courte.

Dans ce cas, différents effets non-linéaires influencent l'évolution du spectre. Tout d'abord, un tel pompage est grandement influencé par la dynamique solitonique. Pour rappel, un soliton temporel est le résultat de la compensation parfaite de l'automodulation de phase (SPM) et de la dispersion de la vitesse de groupe dans la fibre. La puissance crête nécessaire à la création d'un tel soliton doit être importante, ce qui est le cas avec une impulsion de courte durée.

Tout d'abord, un élargissement spectral de l'impulsion courte a lieu dans les premiers cm de la fibre grâce au processus de **SPM**, exerçant une compression temporelle de l'impulsion. La pompe devient alors instable et donne naissance à un soliton d'ordre élevé. Le mécanisme de fission de soliton a ensuite lieu. Le soliton se divise ainsi en plusieurs solitons qui sont décalés vers les hautes longueurs d'ondes par diffusion Raman (**RS**). Cet auto-décalage de chaque soliton est appelé **SSFS** (pour Soliton Self-Frequency Shift) [91, 92]. Par conséquent, le spectre s'élargit et les solitons instables, proches du ZDW et/ou possédant une durée ultra courte, génèrent des ondes dispersives aux basses longueurs d'onde. Ces ondes dispersives sont générées par transfert d'énergie des solitons issus de la fission et elles acquièrent un régime de dispersion normale. Ces ondes dispersives sont par la suite piégées par les solitons du fait qu'ils se déplacent à la même vitesse de groupe [93].

La figure I 6-3 illustre les différents phénomènes non-linéaires intervenant lors de la SCG lorsque l'impulsion pompe est de courte durée et que l'on travaille en régime de dispersion anormale avec une longueur d'onde pompe proche du ZDW de la fibre. Le cas (A) illustre le décalage des solitons vers les hautes longueurs d'ondes par SSFS. L'impulsion pompe initialement élargie par SPM correspond au cas (B) tandis que le cas (C) représente les ondes dispersives générées vers les basses longueurs d'ondes.

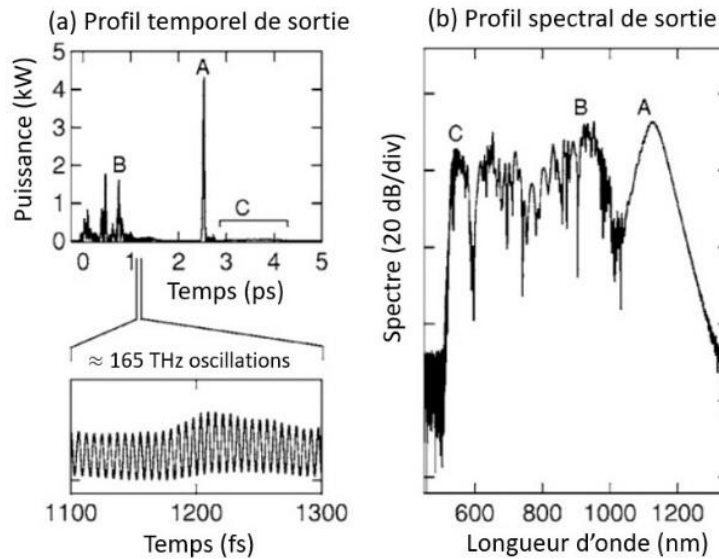


Figure I 6-3 :a) Profil temporel, b) profil spectral et A, B, C correspondent aux différents phénomènes intervenant dans la SCG [55].

6.5.2 Régime de dispersion normale

Ce cas de figure est moins adapté à la génération d'un large supercontinuum contrairement au cas précédent. De plus, par rapport au régime de dispersion anormale et pour un même élargissement spectral, des puissances de pompage supérieures sont requises pour générer un supercontinuum.

Il est intéressant de noter que de multiples sauts Raman peuvent permettre le déplacement des composantes spectrales générées dans le régime de dispersion anormale vers les plus hautes longueurs d'ondes [94]. Dans ce cas, la dynamique de formation du supercontinuum est celle qui a été présentée dans le paragraphe précédent.

Dans le cas d'impulsions courtes, la SCG en régime de dispersion normale repose sur l'automodulation de phase (SPM), le mélange à 4 ondes (FWM) et la diffusion Raman (RS) [63]. Comme dans le cas du régime de dispersion anormale, l'élargissement spectral initial est initié par la SPM. Le phénomène de FWM est ensuite à l'origine du processus d'optical wave breaking (OWB) [95]. Suite à ce phénomène, un SC plus large que celui obtenu uniquement avec la SPM et avec une meilleure répartition de puissance est alors obtenu. Il est possible que certaines composantes spectrales générées au cours de ces processus passent en régime de dispersion anormale. Dans ce cas, celles-ci bénéficient de la dynamique de formation du supercontinuum même si la SCG est beaucoup moins efficace qu'un pompage directement en régime anormal.

Le SC obtenu dans ces conditions présente une meilleure stabilité et une plus grande cohérence comparé à un SC obtenu en régime de dispersion anormale [96].

7 Conclusion

Ce chapitre 1 a permis de définir un matériau vitreux ainsi que ses propriétés : c'est un matériau amorphe caractérisé par une température de transition vitreuse T_g . Il possède des facultés de mise en forme uniques qui sont la conséquence de l'évolution de sa viscosité avec la température. Les propriétés mécaniques et optiques d'un verre ont permis l'avènement de la fibre optique.

Une fibre présentant de faibles pertes autorise le confinement et la propagation de la lumière. Les caractéristiques opto-géométriques du guide d'onde permettent de réaliser l'ingénierie de la dispersion.

A haute intensité, les propriétés non linéaires des fibres peuvent être exploitées pour la génération de supercontinuum couvrant un large domaine de l'IR. C'est pour cette raison que nous avons retenu les verres de chalcogénures pour ces travaux de thèse. Contrairement à la silice, ces matériaux vitreux sont caractérisés par une forte non linéarité et une transparence dans le MIR

Le chapitre suivant s'intéresse essentiellement aux propriétés des verres de chalcogénure, en particulier leur élaboration (synthèse, purification...) et leurs principales caractéristiques physiques (indice, transparence...).

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Paris, France, Pays multiples: Masson, 1982.
- [2] J. Barton et C. Guillemet, *Le verre: science et technologie*. Les Ulis, France: EDP sciences, 2005.
- [3] A. Carter *et al.*, « Damage mechanisms in components for fiber lasers and amplifiers », in *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2004*, 2005, vol. 5647, p. 561-571.
- [4] W. H. Zachariasen, « The atomic arrangement in glass », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841-3851, oct. 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [5] D. Weigel, « Corrélation entre la liaison chimique et la structure des états vitreux et leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 12, n° 5, p. 637-645, 1977.
- [6] S. Mehellou, « Détermination Du Profil D'indice D'un Guide Optique Planaire », Thesis, University of Eloued, 2010. Consulté le: 6 mars 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-eloued.dz:80/xmlui/handle/123456789/2926>
- [7] S. Arrhenius, « The Viscosity of Solutions », *Biochem. J.*, vol. 11, n° 2, p. 112-133, août 1917.
- [8] H. Vogel, « Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten », *Phys Z*, vol. 22, p. 645-646, 1921.
- [9] G. Adam et J. H. Gibbs, « On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass - Forming Liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 43, n° 1, p. 139-146, juill. 1965, doi: 10.1063/1.1696442.
- [10] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. New York (etc.), Etats-Unis d'Amérique, Allemagne: Springer-Verlag, 1991.
- [11] M. Bass, E. W. Van Stryland, W. L. Wolfe, et Optical society of America, *Handbook of optics*. New York, Etats-Unis d'Amérique: McGraw-Hill, 1995.
- [12] Q. Coulombier, « Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3-5 et 8-12 μm . », PhD Thesis, Université Rennes 1, 2010.
- [13] C. R. Day, P. W. France, S. F. Carter, M. W. Moore, et J. R. Williams, « Fluoride fibres for optical transmission », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 22, n° 3, p. 259-277, 1990.
- [14] S. Fujino et K. Morinaga, « Material dispersion and its compositional parameter of oxide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 222, p. 316-320, 1997.
- [15] « I2-IR Infrared Grade FUsed Quartz ». https://www.securewebexchange.com/escoproducts.com/html/material_spec_for_i2-ir_infrar.html (consulté le 18 mars 2020).
- [16] J. Tauc, « Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors », *Mater. Res. Bull.*, vol. 5, n° 8, p. 721-729, 1970.
- [17] F. Urbach, « The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids », *Phys. Rev.*, vol. 92, n° 5, p. 1324, 1953.
- [18] K. Saito et A. J. Ikushima, « Absorption edge in silica glass », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 13, p. 8584, 2000.
- [19] J. Tauc et A. Menth, « States in the gap », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 8, p. 569-585, 1972.
- [20] M. D. O'donnell *et al.*, « Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 5, p. 1448-1457, 2007.
- [21] M. Born et E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge England, Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord, 1999.
- [22] S. L. Valley, *Handbook of geophysics and space environments*. Air Force Cambridge Research Laboratories, 1965.
- [23] G. A. Thomas, B. I. Shraiman, P. F. Glodis, et M. J. Stephen, « Towards the clarity limit in optical fibre », *Nature*, vol. 404, n° 6775, p. 262-264, 2000.

- [24] I. Gris-Sánchez, B. J. Mangan, et J. C. Knight, « Reducing spectral attenuation in small-core photonic crystal fibers », *Opt. Mater. Express*, vol. 1, n° 2, p. 179-184, 2011.
- [25] V. F. Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*. CRC Press, 1996.
- [26] H. C. Hulst et H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*. Courier Corporation, 1981.
- [27] D. Colladon, « Sur les réflexions d'un rayon de lumière à l'intérieur d'une veine liquide parabolique », *Comptes Rendus*, vol. 15, n° 1800, 1842.
- [28] H. H. HOPKINS et N. S. Kapany, « A flexible fibrescope, using static scanning », *Nature*, vol. 173, n° 4392, p. 39-41, 1954.
- [29] A. C. van Heel, « A new method of transporting optical images without aberrations », *Nature*, vol. 173, n° 4392, p. 39-39, 1954.
- [30] B. I. Hirschowitz, « Development and application of endoscopy », *Gastroenterology*, vol. 104, n° 2, p. 337-342, 1993.
- [31] T. H. Maiman, « Stimulated optical radiation in ruby », *nature*, vol. 187, n° 4736, p. 493-494, 1960.
- [32] K. C. Kao et G. A. Hockham, « Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies », *IEE Proc. J Optoelectron.*, vol. 133, n° 3, p. 191-198, juin 1966, doi: 10.1049/ip-j.1986.0030.
- [33] J. Hecht, *City of light: the story of fiber optics*. Oxford, Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord: Oxford University Press, 1999.
- [34] F. P. Kapron, D. B. Keck, et R. D. Maurer, « Radiation losses in glass optical waveguides », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 17, n° 10, p. 423-425, 1970.
- [35] D. B. Keck, P. C. Schultz, et F. Zimar, « Attenuation of multimode glass optical waveguides », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 21, n° 5, p. 215-217, 1972.
- [36] D. B. Keck et A. R. Tynes, « Spectral response of low-loss optical waveguides », *Appl. Opt.*, vol. 11, n° 7, p. 1502-1506, 1972.
- [37] D. B. Keck, R. D. Maurer, et P. C. Schultz, « On the ultimate lower limit of attenuation in glass optical waveguides », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, n° 7, p. 307-309, 1973.
- [38] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, et T. Miyashita, « Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm », *Electron. Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 106-108, 1979.
- [39] Thierry Chartier, « Histoire et champs d'applications », présenté à Innov Fibre 2021, Ile d'Oléron, 2021.
- [40] J. P. Powers, *Introduction to fiber optic systems*. McGraw-Hill Professional, 1993.
- [41] M. El Amraoui, « Fibres optiques microstructurées chalcogénures fortement non linéaires à base AS2S3 : vers de nouvelles sources supercontinuum infrarouges », thesis, Dijon, 2010. Consulté le: 4 octobre 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2010DIJOS064>
- [42] D. Mogilevtsev, T. A. Birks, et P. S. J. Russell, « Group-velocity dispersion in photonic crystal fibers », *Opt. Lett.*, vol. 23, n° 21, p. 1662-1664, 1998.
- [43] M. Duhant, « Etude des sources supercontinuum à fibres transparentes dans le moyen infrarouge », PhD Thesis, 2012.
- [44] J. Arrue, J. Zubia, G. Durana, et J. Mateo, « Parameters affecting bending losses in graded-index polymer optical fibers », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 7, n° 5, p. 836-844, 2001.
- [45] C. Vassalo, « Théorie des guides d'ondes électromagnétiques, tomes 1 et 2 », *Ed. Eyrolles*, 1985.
- [46] R. D. Driver, G. M. Leskowitz, L. E. Curtiss, D. E. Moynihan, et L. B. Vacha, « The characterization of infrared transmitting optical fibers », *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 172, 1989.
- [47] J. AUGUSTE, J. BLONDY, et P. Roy, « La fibre optique microstructurée airsilice », *Tech. L'Ingénieur*, vol. 43, n° 6, p. 1-15, 2005.
- [48] P. Kaiser, E. A. J. Marcatili, et S. E. Miller, « A new optical fiber », *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 52, n° 2, p. 265-269, 1973.
- [49] T. A. Birks, P. J. Roberts, P. S. J. Russell, D. M. Atkin, et T. J. Shepherd, « Full 2-D photonic bandgaps in silica/air structures », *Electron. Lett.*, vol. 31, n° 22, p. 1941-1943, 1995.
- [50] T. A. Birks, J. C. Knight, et P. S. J. Russell, « Endlessly single-mode photonic crystal fiber », *Opt. Lett.*, vol. 22, n° 13, p. 961-963, 1997.

- [51] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell, et D. M. Atkin, « All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding », *Opt. Lett.*, vol. 21, n° 19, p. 1547-1549, 1996.
- [52] C. Strutynski, « Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges: gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques », PhD Thesis, 2016.
- [53] A. Lemièrre *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation from 2 to 14 μm in arsenic-and antimony-free chalcogenide glass fibers », *JOSA B*, vol. 36, n° 2, p. A183-A192, 2019.
- [54] I. Savelii, « Fibres optiques à coeur suspendu en verre d'oxyde de tellure et génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge au-delà de 2 microns », PhD Thesis, 2012.
- [55] J. M. Dudley, G. Genty, et S. Coen, « Supercontinuum generation in photonic crystal fiber », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, n° 4, p. 1135, 2006.
- [56] J. C. Knight, T. A. Birks, R. F. Cregan, P. S. J. Russell, et P. D. De Sandro, « Large mode area photonic crystal fibre », *Electron. Lett.*, vol. 34, n° 13, p. 1347-1348, 1998.
- [57] N. A. Mortensen, M. D. Nielsen, J. R. Folkenberg, A. Petersson, et H. R. Simonsen, « Improved large-mode-area endlessly single-mode photonic crystal fibers », *Opt. Lett.*, vol. 28, n° 6, p. 393-395, 2003.
- [58] G. P. Agrawal, *Nonlinear fiber optics*. San Diego, Etats-Unis d'Amérique, 2007.
- [59] P. Froidevaux *et al.*, « Dispersion-Engineered Step-Index Tellurite Fibers for Mid-Infrared Coherent Supercontinuum Generation from 1.5 to 4.5 μm with Sub-Nanojoule Femtosecond Pump Pulses », *Appl. Sci.*, vol. 8, n° 10, p. 1875, 2018.
- [60] F. Smektala, C. Quemard, V. Couderc, et A. Barthélémy, « Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 274, n° 1-3, p. 232-237, 2000.
- [61] L. Sun *et al.*, « Investigation of the third-order nonlinear property of Ge-Se-Te glasses at mid-infrared », *Appl. Phys. A*, vol. 122, n° 9, p. 816, 2016.
- [62] R. H. Stolen et C. Lin, « Self-phase-modulation in silica optical fibers », *Phys. Rev. A*, vol. 17, n° 4, p. 1448, 1978.
- [63] C. Kneis, « Investigation of mid-infrared supercontinuum generation in soft-glass fibers from a Q-switched mode-locked 2 mm fiber laser », PhD Thesis, 2016.
- [64] M. N. Islam, L. F. Mollenauer, R. H. Stolen, J. R. Simpson, et H.-T. Shang, « Cross-phase modulation in optical fibers », *Opt. Lett.*, vol. 12, n° 8, p. 625-627, 1987.
- [65] G. Genty, M. Lehtonen, et H. Ludvigsen, « Effect of cross-phase modulation on supercontinuum generated in microstructured fibers with sub-30 fs pulses », *Opt. Express*, vol. 12, n° 19, p. 4614-4624, 2004.
- [66] D. Nodop, C. Jauregui, D. Schimpf, J. Limpert, et A. Tünnermann, « Efficient high-power generation of visible and mid-infrared light by degenerate four-wave-mixing in a large-mode-area photonic-crystal fiber », *Opt. Lett.*, vol. 34, n° 22, p. 3499-3501, 2009.
- [67] C. V. Raman, « The molecular scattering of light », 1930.
- [68] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. San Diego, CA, USA, France: Elsevier Science & Technology Books, 2008.
- [69] B. Ung et M. Skorobogatiy, « Chalcogenide microporous fibers for linear and nonlinear applications in the mid-infrared », *Opt. Express*, vol. 18, n° 8, p. 8647-8659, 2010.
- [70] R. A. El-Mallawany, *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. CRC press, 2011.
- [71] J. Fatome *et al.*, « Linear and nonlinear characterizations of chalcogenide photonic crystal fibers », *J. Light. Technol.*, vol. 27, n° 11, p. 1707-1715, 2009.
- [72] K. S. Abedin, « Observation of strong stimulated Brillouin scattering in single-mode As₂Se₃ chalcogenide fiber », *Opt. Express*, vol. 13, n° 25, p. 10266-10271, 2005.
- [73] R. R. Alfano et S. L. Shapiro, « Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 24, n° 11, p. 584, 1970.
- [74] I. Zorin, R. Su, A. Prylepa, J. Kilgus, M. Brandstetter, et B. Heise, « Mid-infrared Fourier-domain optical coherence tomography with a pyroelectric linear array », *Opt. Express*, vol. 26, n° 25, p. 33428, déc. 2018, doi: 10.1364/OE.26.033428.

- [75] N. M. Israelsen *et al.*, « Real-time high-resolution mid-infrared optical coherence tomography », *Light Sci. Appl.*, vol. 8, n° 1, p. 11, déc. 2019, doi: 10.1038/s41377-019-0122-5.
- [76] M.-L. Anne *et al.*, « Fiber evanescent wave spectroscopy using the mid-infrared provides useful fingerprints for metabolic profiling in humans », *J. Biomed. Opt.*, vol. 14, n° 5, p. 054033, 2009.
- [77] J. Keirsse *et al.*, « Chalcogenide glass fibers used as biosensors », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 326, p. 430-433, 2003.
- [78] B. Guo *et al.*, « Laser-based mid-infrared reflectance imaging of biological tissues », *Opt. Express*, vol. 12, n° 1, p. 208-219, 2004.
- [79] B. T. Soifer et J. L. Pipher, « Instrumentation for infrared astronomy », *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 16, n° 1, p. 335-369, 1978.
- [80] J. D. Monnier, « Optical interferometry in astronomy », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 66, n° 5, p. 789, 2003.
- [81] C. Strutynski *et al.*, « Compact supercontinuum sources based on tellurite suspended core fibers for absorption spectroscopy beyond 2 μm », *Laser Phys. Lett.*, vol. 13, n° 7, p. 075402, 2016.
- [82] A. Lemièrre *et al.*, « Towards absorption spectroscopy by means of mid-infrared supercontinuum generation in a step index tellurite fiber », *Laser Phys.*, vol. 31, n° 2, p. 025702, févr. 2021, doi: 10.1088/1555-6611/abd9af.
- [83] C. Amiot, A. Aalto, P. Ryczkowski, J. Toivonen, et G. Genty, « Cavity enhanced absorption spectroscopy in the mid-infrared using a supercontinuum source », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 6, p. 061103, août 2017, doi: 10.1063/1.4985263.
- [84] J. Hult, R. S. Watt, et C. F. Kaminski, « High bandwidth absorption spectroscopy with a dispersed supercontinuum source », *Opt. Express*, vol. 15, n° 18, p. 11385, sept. 2007, doi: 10.1364/OE.15.011385.
- [85] C. R. Petersen *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre », *Nat. Photonics*, vol. 8, n° 11, p. 830-834, nov. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.213.
- [86] Y. Sych, R. Engelbrecht, B. Schmauss, D. Kozlov, T. Seeger, et A. Leipertz, « Broadband time-domain absorption spectroscopy with a ns-pulse supercontinuum source », *Opt. Express*, vol. 18, n° 22, p. 22762, oct. 2010, doi: 10.1364/OE.18.022762.
- [87] Y. Yu *et al.*, « 18-10 μm mid-infrared supercontinuum generated in a step-index chalcogenide fiber using low peak pump power », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 6, p. 1081, mars 2015, doi: 10.1364/OL.40.001081.
- [88] M. F. Ferreira *et al.*, « Roadmap on optical sensors », *J. Opt.*, vol. 19, n° 8, p. 083001, 2017.
- [89] R. Holzwarth, T. Udem, T. W. Hänsch, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, et P. S. J. Russell, « Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 11, p. 2264, 2000.
- [90] A. KUDLINSKI et A. MUSSOT, « Sources supercontinuum à fibre optique - La révolution du laser blanc », Ref : TIPO53WEB - « Physique Chimie », 10 mars 2011. <https://www-techniques-ingenieur-fr.proxy-scd.u-bourgogne.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/recherche-et-innovation-en-physique-chimie-42114210/sources-supercontinuum-a-fibre-optique-in122/> (consulté le 18 octobre 2019).
- [91] J. P. Gordon, « Theory of the soliton self-frequency shift », *Opt. Lett.*, vol. 11, n° 10, p. 662-664, 1986.
- [92] F. M. Mitschke et L. F. Mollenauer, « Discovery of the soliton self-frequency shift », *Opt. Lett.*, vol. 11, n° 10, p. 659-661, 1986.
- [93] J. M. Stone et J. C. Knight, « Visibly “white” light generation in uniform photonic crystal fiber using a microchip laser », *Opt. Express*, vol. 16, n° 4, p. 2670-2675, 2008.
- [94] J. M. Dudley et J. R. Taylor, Éd., *Supercontinuum generation in optical fibers*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2010.
- [95] C. Finot, B. Kibler, L. Provost, et S. Wabnitz, « Beneficial impact of wave-breaking for coherent continuum formation in normally dispersive nonlinear fibers », *JOSA B*, vol. 25, n° 11, p. 1938-1948, 2008.

- [96] A. M. Heidt *et al.*, « Coherent octave spanning near-infrared and visible supercontinuum generation in all-normal dispersion photonic crystal fibers », *Opt. Express*, vol. 19, n° 4, p. 3775-3787, 2011.

Table des figures

| | |
|--|----|
| Figure I 1-1 : Représentation de l'arrangement atomique de la silice (a) dans l'état cristallin et (b) dans l'état vitreux [2]. | 8 |
| Figure I 1-2 : Diagramme d'évolution du volume (ou de l'enthalpie) en fonction de la température pour un cristal et pour un matériau vitreux. | 10 |
| Figure I 1-3 : Evolution de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique (verre à vitre classique) en fonction de la température [6]. | 11 |
| Figure I 2-1 : Modification de l'indice de réfraction linéaire de la silice en fonction de la nature de l'oxyde modificateur et de leur concentration molaire [10]. | 14 |
| Figure I 2-2 : Phénomènes de réflexion et réfraction à la surface d'un dioptre ($n_1 > n_2$). | 15 |
| Figure I 2-3 : Evolution de l'indice optique d'un verre de composition $As_{38}Se_{62}$ [13]. | 16 |
| Figure I 3-1 : Plage de transmission d'un verre de silice de quelques mm d'épaisseur [8]. | 17 |
| Figure I 3-2 : Schéma théorique des bandes dans les verres [19]. | 19 |
| Figure I 5-1 : Illustration de l'expérience de Colladon [28]. | 22 |
| Figure I 5-2 : Evolution de la réduction des pertes au sein des fibres optiques [40]. | 23 |
| Figure I 5-3 : Schémas illustrant différents profils d'indice avec (a) une fibre à saut d'indice, (b) une fibre à gradient d'indice et (c) une fibre microstructurée. | 24 |
| Figure I 5-4 : Représentation d'une fibre silice standard (SMF28). | 24 |
| Figure I 5-5 : Propagation de la lumière dans une fibre optique à saut d'indice. | 25 |
| Figure I 5-6 : Conséquence de la dispersion intermodale au sein d'une fibre optique. | 27 |
| Figure I 5-7 : Dispersion totale d'une fibre monomode en silice [42]. | 28 |
| Figure I 5-8 : Illustration de la courbure d'une fibre conventionnelle en fonction de l'angle critique d'incidence i_c . Cas d'une « fuite » de l'onde lumineuse ($i < i_c$) et guidage ($i > i_c$). | 30 |
| Figure I 5-9 : Schéma représentant le couplage d'un faisceau lumineux dans une fibre optique à l'aide d'un objectif de microscope. | 30 |
| Figure I 5-10 : Evolution de l'atténuation linéique en fonction de la longueur d'onde dans une fibre optique monomode en silice [48]. | 32 |
| Figure I 5-11 : Illustration de différentes fibres optiques microstructurées (FOMs) [53]. | 32 |
| Figure I 6-1 : Illustration de l'effet d'auto-modulation de phase dans une fibre. | 36 |
| Figure I 6-2 : Différents mécanismes des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes [53]. | 37 |
| Figure I 6-3 : a) Profil temporel, b) profil spectral et A, B, C correspondent aux différents phénomènes intervenant dans la SCG [56]. | 40 |

Chapitre 2

Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire
dans le moyen infrarouge

Chapitre 2 : Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire dans le moyen infrarouge

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction..... | 51 |
| 2 | Systèmes vitreux adaptés au domaine de l'infrarouge | 52 |
| 2.1 | Introduction..... | 52 |
| 2.2 | Comparaison des différentes familles de verres..... | 52 |
| 2.2.1 | Transmission des verres | 52 |
| 2.2.2 | Indice non linéaire n_2 | 54 |
| 2.3 | Choix de la famille des chalcogénures pour l'optique non linéaire dans le MIR | 55 |
| 2.3.1 | Propriétés structurales des chalcogénures | 56 |
| 2.3.2 | Propriétés thermiques et mise en forme | 57 |
| 2.3.3 | Longueur d'onde de zéro de dispersion (ZDW)..... | 57 |
| 2.4 | Absorptions extrinsèques dans les chalcogénures..... | 59 |
| 3 | Etirage du verre et élaboration de différents types de fibres optiques..... | 61 |
| 3.1 | Etirage du verre | 61 |
| 3.2 | Elaboration de différents types de fibres de chalcogénures..... | 63 |

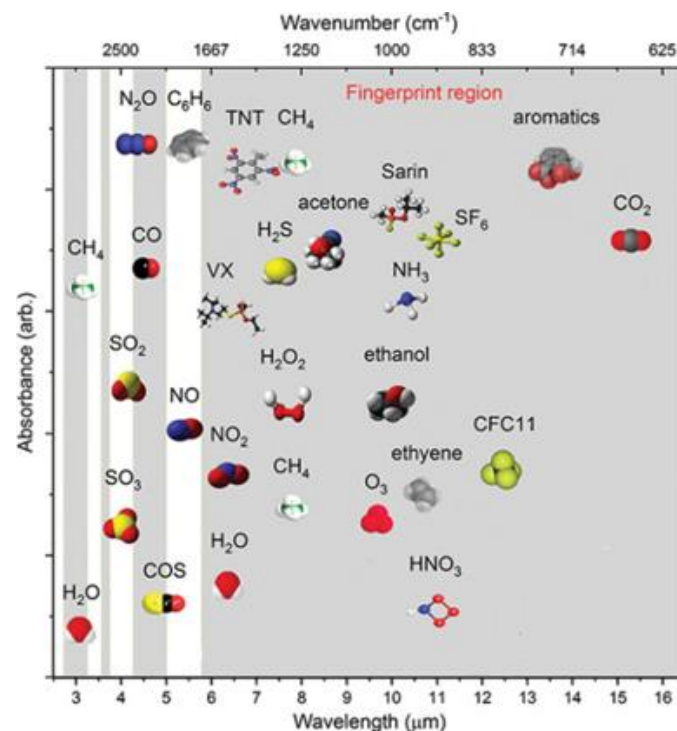
1 Introduction

La première génération de supercontinuum (SCG) fut obtenue en 1970 par Alfano et Shapiro en utilisant un verre de borosilicate (BK7) [1]. Le pompage en régime nanoseconde à 530 nm et avec une énergie de 5 mJ, a permis d'obtenir un spectre dix fois plus large que l'impulsion de pompe en s'étendant sur 300 nm entre 400 et 700 nm. Six ans plus tard, la première SCG dans une fibre optique fut réalisée par Lin et Stolen [2]. Une fibre silice fut pompée à l'aide d'un laser à colorant émettant des impulsions picosecondes et une puissance crête de plusieurs kilowatts. Un spectre s'étalant sur 180 nm fut obtenu entre 434 et 614 nm.

L'essor des fibres microstructurées dans les années 90 a largement contribué à l'obtention d'élargissements spectraux plus importants. Leur géométrie permet en effet un confinement de la lumière plus efficace dans la fibre ainsi qu'une meilleure gestion de la dispersion. C'est ainsi que Ranka et Wadsworth [3, 4] ont généré les premiers supercontinua larges entre 400 et 1500 nm dans des fibres à cristaux photoniques à base de silice.

La SCG dans l'IR nécessite des fibres présentant une fenêtre de transmission large, s'étendant le plus loin possible dans l'infrarouge (IR). Cette limite est rapidement atteinte pour les fibres à base de silice puisqu'elles présentent une absorption multiphonon à partir de 2,3 μm . Il est alors judicieux de recourir à d'autres matériaux présentant des propriétés plus intéressantes pour la SCG au-delà de 2 μm . Les verres de chalcogénures décrits dans les prochains paragraphes présentent de nombreux intérêts pour travailler dans le domaine de l'IR.

Les applications liées à la SCG sont variées et ont été mentionnées dans la partie 6.5 du premier chapitre. Le domaine spectral comprenant le proche et le moyen infrarouge est particulièrement intéressant du fait de son vaste potentiel applicatif. En particulier, c'est dans cette région spectrale que se situe l'absorption fondamentale de nombreuses molécules, autorisant ainsi leur détection (figure II 1-1).



La détection de certaines espèces chimiques sur l'intervalle compris entre 1 et 2 μm est possible puisque de nombreuses vibrations harmoniques sont présentes dans cet intervalle. Il est cependant plus intéressant de travailler dans le MIR car, dans ce domaine, les amplitudes des résonances fondamentales sont plus intenses que celles des harmoniques. Par exemple, en travaillant dans le MIR, des gaz d'intérêts comme des gaz à effet de serre (CH_4 , CO_2 , N_2O , CO etc...), des polluants atmosphériques (SO_2 , H_2S , NO_x , SO_x etc...) ainsi que des neurotoxiques (gaz sarin, gaz V_x dérivé du gaz sarin etc...) peuvent être détectés et discriminés les uns par rapport aux autres.

Outre la première fenêtre couvrant le visible et une partie du proche IR, les deux principales fenêtres de transparence de l'atmosphère se situent dans l'IR entre 3 et 5 μm (fenêtre II) ainsi qu'entre 8 et 12 μm (fenêtre III). Dans ces deux intervalles de longueurs d'ondes, l'absorption des molécules n'est pas perturbée par l'atmosphère.

Ce chapitre met en avant les différentes familles de verres permettant de travailler dans l'IR. Après avoir comparé leurs propriétés, le procédé d'étirage du verre en fibre optique est présenté.

2 Systèmes vitreux adaptés au domaine de l'infrarouge

2.1 Introduction

Plusieurs matériaux vitreux, autres que la silice, permettent l'obtention de larges SCs dans une fibre optique. Il s'agit des verres de fluorures, d'oxydes lourds (silicates, germanates, tellurites ...) ou encore les chalcogénures. Jusqu'à maintenant, les fluorures et les tellurites ont permis d'obtenir des SCs s'étendant du visible jusqu'à 4-5 μm selon les compositions utilisées [6, 7]. Des SCs compris entre 1 μm jusqu'à plus de 15 μm ont été réalisés avec des verres de chalcogénures [8–10].

Depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, les fluorures [11], les tellurites [12] et les chalcogénures [13] ont été grandement étudiés. Cette partie a pour but de présenter les propriétés optiques, thermiques et structurales de ces différentes familles de verres. Les raisons justifiant notre choix des verres de chalcogénures sont expliquées.

2.2 Comparaison des différentes familles de verres

2.2.1 Transmission des verres

La figure II 2-1 illustre la transmission de différentes familles de verres. A titre de comparaison, un échantillon de silice transmet depuis 190 nm (ultraviolet) jusqu'à 4,5 μm (IR), où la transmission est d'environ 15%. Un verre d'oxyde formé à partir de TeO_2 , appelé tellurite, présente une transmission limitée à 6,2 μm où la transmission est proche de 10%. Le ZBLAN (ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF), qui est le verre de fluorure le plus communément utilisé, est transparent jusqu'à 8,9 μm (Transmission \approx 10%).

Remarquons que le ZBLAN et les tellurites permettent de travailler dans la fenêtre de transparence II située entre 3 et 5 μm .

Enfin, As_2S_3 est un verre de chalcogénure qui est transparent jusqu'à 12,7 μm (transmission \approx 10%). Ce verre est étudié depuis 1950 [13] et a fait ses preuves dans le domaine de l'optique non linéaire.

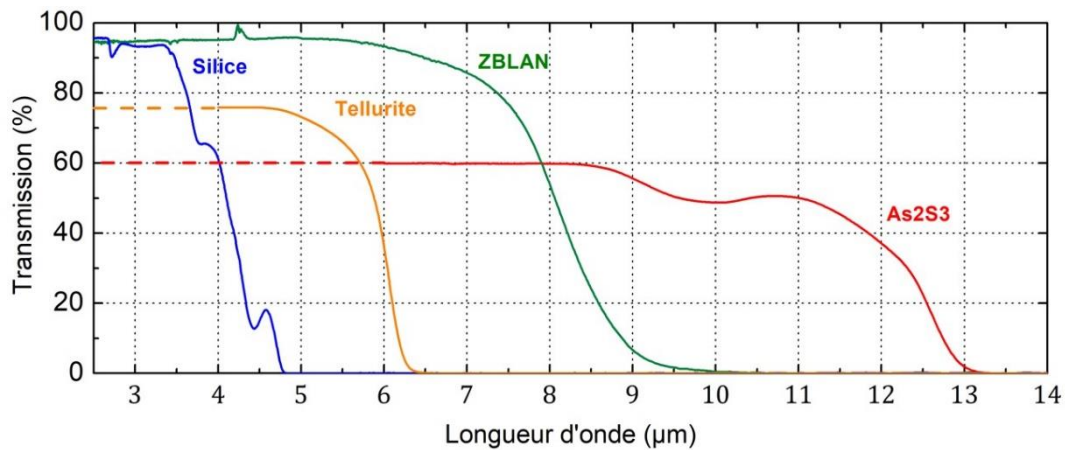


Figure II 2-1 : Spectres de transmissions pour différents verres massifs d'environ 5 mm d'épaisseur ayant un intérêt pour des applications dans l'IR ainsi que pour la silice [14].

On constate que les verres de chalcogénures transmettent la lumière à des longueurs d'ondes supérieures à celles atteintes avec les deux autres familles. C'est cette propriété qui constitue un avantage certain des chalcogénures : ce sont les seuls matériaux à couvrir la fenêtre de transparence atmosphérique III comprise entre 8 et 12 μm .

Le tableau 2-1 récapitule les principales propriétés optiques des différentes familles de verres susceptibles d'être de bons candidats dans le MIR.

Tableau 2-1 : Présentation de différents verres candidats à la SCG dans l'IR ainsi que leurs propriétés optiques.

| | Limite UV/vis Massif (μm) | Limite IR ($T \approx 20\%$ pour massif 3 mm d'épaisseur) (μm) | n_1 | $n_2 * 10^{+19}$ (m^2/W) | ZDW (μm) | Ref |
|-------------------------|--|--|---------------------------|--|-----------------------|------------------|
| Chalcogénures | | | | | | |
| As_2S_3 | 0,55 | 12,3 | 2,44 à 1,55 μm | 59,4 à 1,55 μm | 4,81 | [15–20] |
| Fluorures | | | | | | |
| ZBLAN | 0,20 | 7,0 | 1,5 à 1,06 μm | 0,33 à 1,06 μm | 1,62 | [17], [21–26] |
| Oxydes | | | | | | |
| Silicates | 0,19 | 4,6 | 1,45 à 1,06 μm | 0,27 à 1,06 μm | 1,26 | [17, 25, 27, 28] |
| Silicates de plomb | 0,40 | 3,0 | 1,81 à 1,06 μm | 4,1 à 1,06 μm | 2,00 | [17, 29, 30] |
| Oxyde de bismuth | 0,45 | 8,0 | 2,02 à 1,55 μm | 32 à 1,55 μm | 2,29 | [31–33] |
| Phosphates | 0,25 | 2,6 | 1,50 à 1,06 μm | < 0,9 à 1,06 μm | - | [34–40] |
| Germanates | 0,32 | 5,5 | 1,80 à 1,06 μm | 2,2 à 1,06 μm | 1,78 | [17], [41–44] |
| Tellurites | 0,38 | 6,2 | 2,03 à 1,55 μm | 5,1 à 1,55 μm | 2,24 | [14, 17, 25, 28] |

Ce tableau montre que les indices linéaires et non linéaires des verres de chalcogénures sont nettement plus importants que ceux des autres verres. Notons également que ces valeurs d'indices varient beaucoup au sein même de la famille des chalcogénures. Pour ces derniers, l'indice de réfraction linéaire est compris entre 2 [45] et 4 [5, 46].

Les différentes propriétés optiques sont commentées dans ce qui suit.

2.2.2 Indice non linéaire n_2

Rappelons que, dans un guide d'onde, l'indice non-linéaire n_2 est lié au coefficient non-linéaire γ par la relation :

$$\gamma = \frac{2\pi.n_2}{\lambda.A_{eff}} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

où A_{eff} est l'aire effective du mode guidé et λ la longueur d'onde.

L'évolution de l'indice de réfraction non-linéaire en fonction de l'indice linéaire est représentée sur la figure II 2-2. Nous constatons que les indices non-linéaire et linéaire évoluent de manière similaire. De plus, l'indice de réfraction linéaire favorise les effets non-linéaires puisqu'un indice linéaire élevé entraîne un fort confinement de la lumière dans le guide d'onde. Cela implique une plus faible aire effective A_{eff} et donc un coefficient γ plus important.

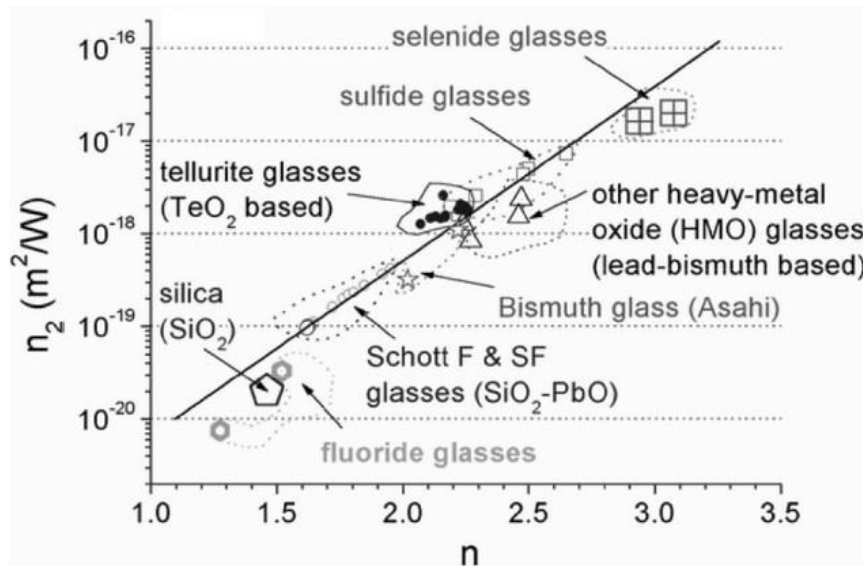


Figure II 2-2 : Evolution de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 en fonction de l'indice de réfraction linéaire n pour différents verres (le tableau 2-1 récapitule la longueur d'onde à laquelle ces indices sont mesurés).

De toutes les familles de verres présentées, la silice possède l'indice de réfraction linéaire le plus faible, valant 1,45 à 1,06 μm . La figure II 2-2 indique également que l'indice de réfraction non-linéaire augmente lorsque des éléments lourds sont ajoutés dans la composition du matériau vitreux [16, 47].

Malgré l'importante plage de transmission des verres de fluorures (Transmission $\approx 10\%$ à 8 μm sur massif), ces verres possèdent un indice non linéaire n_2 relativement faible, du même ordre de grandeur que celui de la silice, à savoir $2.10^{-20} \text{ m}^2. \text{W}^{-1}$.

Les verres d'oxydes, et particulièrement les tellurites, se trouvent à mi-chemin entre la silice et les chalcogénures. L'indice non-linéaire des verres de tellurites est relativement élevé, atteignant une valeur 20 fois plus élevée que pour la silice ($5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ pour les tellurites).

Les verres de tellurures présentent le plus important indice de réfraction linéaire. Pour illustrer cela, le verre $\text{Ga}_5\text{Ge}_{17,5}\text{Te}_{77,5}$, constitué à 77,5 % de tellure, est caractérisé par un indice de réfraction estimé à 3,3 entre 3 et 15 μm [48].

Les chalcogénures sont caractérisés par d'importants indices de réfraction linéaire et non-linéaire. En effet, certains verres de chalcogénures possèdent un n_2 jusqu'à 400 fois plus élevé que celui de la silice (entre 10^{-18} et $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$), tout en ayant un indice de réfraction linéaire supérieur à 2 et pouvant atteindre environ 3,5 à 4 μm pour certaines compositions (voir tableau 2-2). Notons que les verres de chalcogénures sont caractérisés par de forts indices linéaires et non-linéaires dus à la forte polarisabilité des atomes chalcogènes : S^{2-} , Se^{2-} et Te^{2-} [29]. Le sélénium est plus dense et plus polarisable que le soufre [9] et le tellure est lui-même plus dense et plus polarisable que le sélénium [49].

2.3 Choix de la famille des chalcogénures pour l'optique non linéaire dans le MIR

Les verres de chalcogénures présentent des avantages qui ont mené à leur développement depuis la fin du 20^{ème} siècle. Ils se démarquent des autres verres de par une mise en œuvre aisée permettant de les étirer en fibre optique tout en présentant une grande transparence dans l'IR. Ces verres sont également caractérisés par une forte tolérance à la purification, permettant ainsi de réduire leurs pertes aux hautes longueurs d'ondes dans le MIR. Ce verre présente donc une atténuation permettant son utilisation dans diverses applications.

Parmi les nombreux domaines d'applications des verres de chalcogénures, on trouve l'interférométrie spatiale [50–54], la détection de formes de vie extraterrestre [50], le gain Raman [54], l'amplification optique via le dopage par des ions terres rares (Er^{3+} , Ho^{3+} ou Dy^{3+}) [55], la commutation opto-électronique [56], la métrologie environnementale [57–62], le stockage de l'information via le changement de phases (entre amorphe et cristallin) [63–72], les capteurs biologiques [73–75] et la génération de supercontinuum [76].

L'aptitude à la mise en forme de ces verres permet de les utiliser en tant que massif et en tant que couche mince [77]. Son étirage permet d'obtenir différents profils d'indice tels que le saut d'indice ou des profils microstructurés. Ces profils sont accessibles grâce à différentes techniques telles que le perçage, la méthode du barreau dans le tube (RiT pour « Rod in Tube »), l'extrusion [78], l'impression 3D [79] ou encore le « stack and draw » [80, 81].

L'élément chalcogène dominant dans la composition du verre conditionne le nom du verre, à savoir un sulfure pour le soufre, un séléniure pour le sélénium et un tellure pour le tellure. D'après la figure II 2-3, les tellurures transmettent dans l'infrarouge au-delà de 20 μm (Transmission $\approx 10\%$ sur matériau massif). La frontière multiphonon d'un matériau massif de séléniure est plus éloignée dans l'IR que celle d'un sulfure : elle se situe, pour une transmission de 10%, à 19 μm pour un séléniure contre 13 μm dans le cas d'un sulfure.

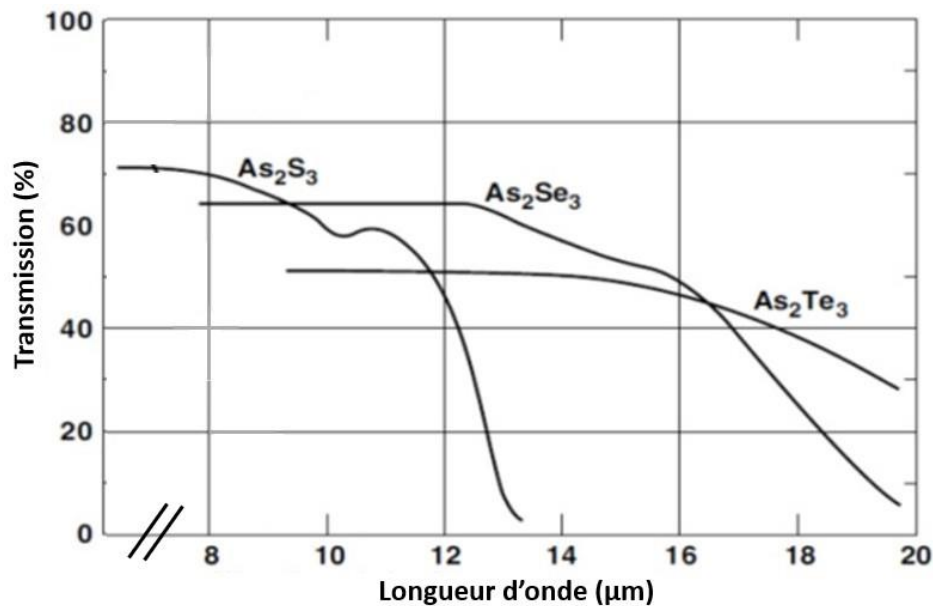


Figure II 2-3 : Limites de transparences aux grandes longueurs d'ondes sur différents verres massifs (épaisseur des échantillons ≈ 5 mm), comprenant les différentes familles de verres de chalcogénures (sulfure, sélénure, tellure) [82].

Le soufre dans une composition vitreuse limite la transmission dans l'IR (Transmission $\approx 10\%$ à $12 \mu\text{m}$ sur verre massif). Il est par conséquent plus intéressant de travailler avec des verres à base de sélénium ou de tellure. En effet, un verre $GeSe_4$ transmet jusqu'à $17 \mu\text{m}$ [62] tandis qu'un verre As_2Se_3 transmet jusqu'à $19 \mu\text{m}$ [83]. Il est possible de transmettre plus loin dans l'IR en utilisant un verre du tellure, comme le prouve $GeTe_4$ qui transmet jusqu'à plus de $25 \mu\text{m}$ [62]. Cependant, les verres riches en tellure sont plus difficiles à étirer sous forme de fibre que les verres de séléniures [62].

2.3.1 Propriétés structurales des chalcogénures

Les éléments chalcogènes, à savoir le soufre S , le sélénium Se et le tellure Te appartiennent à la colonne VI du tableau périodique des éléments. A ce titre, leur structure électronique ressemble à celle de l'oxygène. Ils se caractérisent donc localement à l'état solide par deux liaisons covalentes à des éléments extérieurs ainsi que deux doublets non-liants.

Dans l'état amorphe, chaque atome de chalcogène présente un arrangement spatial spécifique. De longues chaînes ou des cycles peuvent être formés par ces atomes lorsqu'ils sont dans leur état amorphe [84, 85]. Contrairement aux deux autres éléments, le tellure ne forme que de courtes chaînes $Te - (Te)_n - Te$. Le soufre et le sélénium forment chacun des cycles formés de 8 atomes liés entre eux par des chaînes. Le sélénium amorphe se démarque du soufre par une proportion de chaînes $Se - (Se)_n - Se$ plus importante que les chaînes $S - (S)_n - S$.

Les verres de chalcogénures sont dépourvus d'oxygène et se composent d'un ou plusieurs éléments chalcogènes présentés précédemment. A ces éléments chalcogènes sont associés d'autres éléments appartenant aux colonnes IV ou V du tableau périodique de Mendeleïev en fonction des propriétés visées pour le verre. L'arsenic As , l'antimoine Sb et le germanium Ge interviennent très souvent dans la composition de ces verres. En effet, les atomes d'antimoine et de germanium forment respectivement 3 et 4 liaisons avec leur environnement. En plus d'améliorer la stabilité thermique [86] de la composition vitreuse, l'ajout de ces éléments permet d'obtenir, suite à une réticulation, un

réseau vitreux tridimensionnel (3D) principalement covalent. C'est pourquoi nous avons décidé d'intégrer le germanium dans la composition du verre étudié dans cette thèse (voir chapitre 3).

2.3.2 Propriétés thermiques et mise en forme

Les propriétés thermiques des verres de chalcogénures doivent impérativement être prises en compte avant d'élaborer la fibre optique à partir du matériau massif. En effet, l'étape de mise en forme d'un verre est une étape cruciale qui peut générer des défauts au sein de la fibre optique. L'étirage des fibres de chalcogénures requiert une certaine stabilité du matériau afin d'éviter sa cristallisation.

Il est donc nécessaire d'introduire la notion de stabilité thermique des verres. Le paragraphe 1.5 du chapitre 1 est dédié à cette notion. Un verre est d'autant plus stable par rapport à la cristallisation que la différence de température entre T_g et T_x est importante. On rappelle que la température de transition vitreuse T_g correspond à l'intervalle de température pour lequel le verre devient un liquide visqueux. Quant à T_x , elle correspond à la température de début de cristallisation. En pratique, un verre est considéré comme étant stable thermiquement lorsque la différence $T_x - T_g$ est supérieure à 100 °C. Cette condition est nécessaire pour éviter la cristallisation de la fibre lors de l'étirage.

Les verres de chalcogénures sont des verres dits « soft glass », au même titre que les verres de tellurites. Ce terme signifie que ces verres sont caractérisés par une faible T_g , comprise entre 100 et 500 °C. Les chalcogénures se démarquent par leur T_g qui est particulièrement faible (entre 40 et 300 °C selon la composition) par rapport aux verres de tellurites (entre 250 et 450 °C selon la composition). L'étape de fibrage consiste à chauffer le barreau de verre au-dessus de sa T_g sans pour autant atteindre sa T_x . L'évolution de la viscosité d'un verre en fonction de la température renseigne sur le caractère long ou court du matériau vitreux. Un verre court est caractérisé par une variation rapide de la viscosité avec la température, ce qui en fait un matériau difficile à travailler. A l'inverse, un verre long a une viscosité qui évolue lentement avec la température. Ce dernier cas est préférable puisqu'il ne cristallise pas facilement. Certaines compositions de verres de chalcogénures ont la capacité d'être fibrés sans cristalliser. C'est le cas pour As_2Se_3 , As_2S_3 [87], $GeSe_4$ [88] ou encore $Ge_{15}Se_{70}Sb_{15}$ [76].

2.3.3 Longueur d'onde de zéro de dispersion (ZDW)

Outre le fait que la fenêtre de transmission et la valeur des indices linéaires et non linéaires sont des paramètres décisifs, la longueur d'onde de dispersion nulle (ZDW) est également déterminante lorsqu'il s'agit de choisir un matériau adéquat pour la SCG. On rappelle que le ZDW représente la longueur d'onde séparant le régime de dispersion normale ($D < 0$) du régime de dispersion anormale ($D > 0$). Dans le cas de la SCG, de nombreuses publications ont montré l'importance de pomper la fibre optique dans le régime de dispersion anormale et proche du ZDW afin de profiter du régime solitonique et donc d'obtenir un spectre très large spectralement [89]. Le tableau 2-2 permet de comparer les propriétés optiques de différents verres de chalcogénures. Ce tableau illustre également le fait que de nombreuses compositions de chalcogénures peuvent être employées dans le domaine de l'optique non linéaire.

Tableau 3-2 : Comparaison des propriétés optiques des verres de sulfures, sélénures et de tellures.

| | Limite UV/vis Bulk (μm) | Limite IR ($T \approx 20\%$ pour bulk 3 mm d'épaisseur) (μm) | n_1 | $n_2 * 10^{+19}$ (m^2/W) | ZDW (μm) | Ref |
|--|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--|-----------------------|------------------|
| <i>GLS</i> | 0,55 | 10,0 | 2,41 à 1,55 μm | 21,6 à 1,55 μm | - | [17, 47, 88, 90] |
| <i>As₂S₃</i> | 0,55 | 12,3 | 2,44 à 1,55 μm | 59,4 à 1,55 μm | 4,81 | [15–20] |
| <i>As₂Se₃</i> | 1,00 | 19,0 | 2,81 à 1,55 μm | 130 à 1,55 μm | 6 | [91] |
| <i>As₃₈Se₆₂</i> | 1,00 | 10,0 | 2,81 à 1,55 μm | De 110 à 240 à 1,55 μm | Entre 5 et 7 | [92, 93] |
| <i>GeTe₄</i> | 1,80 | 22,0 | $\approx 3,3$ (4-16 μm) | - | - | [51, 62] |
| <i>GeSe₄</i> | 0,73 | 17,0 | 2,46 à 1,06 μm | 130 à 1,06 μm | - | [62], [94–96] |
| <i>Te₂₀As₃₀Se₅₀</i> | 2,00 | 10 | 2,96 à 2 μm | - | - | [95] |
| <i>Te₇₅Ga₁₀Ge₁₅</i> | 2,00 | 21,0 | 3,43 à 4 μm | - | - | [9, 97] |
| <i>Ge₁₁As₂₂Se₆₇</i> | 1,00 | 10 | 2,6 à 1,55 μm | 116 à 1,55 μm | 6 | [53] |

Les verres de chalcogénures présentent des valeurs de ZDW éloignées dans l'IR, souvent supérieures à 4 μm . Par exemple, un verre *As₂S₃* possède un ZDW à 5 μm [98]. Il est néanmoins possible de gérer la dispersion totale du guide d'onde en modifiant ses caractéristiques opto-géométriques, on parle d'ingénierie de la dispersion [99]. Cela est très utile, en particulier dans le cas de la SCG, lorsque la source laser de pompage ne permet pas de travailler au voisinage du ZDW.

Depuis quelques années, l'avènement des fibres de fluorures a permis le développement de sources laser commerciales de faible encombrement émettant à des longueurs d'ondes supérieures à 2 μm jusque 4.8 μm [100] et délivrant des impulsions de courtes durées (100 fs) avec une forte puissance crête (>100 kW) [100, 101].

Il est également possible d'utiliser des sources de fort encombrement et de coût important de type OPA /OPO (pour Optical Parametric Amplifier et Optical Parametric Oscillator). Ces sources délivrent des impulsions courtes suffisamment puissantes à des longueurs d'ondes supérieures à 2 μm et sont accordables en longueur d'onde [102]. Contrairement aux principales sources laser, les processus paramétriques permettent d'élargir l'accordabilité spectrale. Un NOPA (Non-collinear Optical Parametric Amplifier) suivi d'un module DFG permet de délivrer des impulsions courtes avec une longueur d'onde de pompe allant de 1,5 à 16 μm (laser Orpheus One de chez Light Conversion [103]). L'utilisation de ce système permet de travailler avec des fibres de chalcogénures malgré le fort ZDW qui les caractérise. Le recours à l'ingénierie de la dispersion ainsi que l'utilisation de sources adaptées permettent d'exploiter pleinement le fort potentiel des fibres de chalcogénures.

2.4 Absorptions extrinsèques dans les chalcogénures

En plus des absorptions intrinsèques au matériau représentées par le band gap et le multiphonon (partie 3 du chapitre 1), des absorptions extrinsèques peuvent contribuer à limiter la fenêtre de transparence d'un verre de chalcogénure. Les impuretés absorbant dans le domaine de l'IR sont particulièrement gênantes pour des applications de SCG dans ce domaine spectral.

Les fibres en verres de chalcogénures, issues d'un procédé de purification, présentent une atténuation environ 1000 fois supérieure à celle de la silice (0.1 dB/m contre 0.16 dB/km pour la silice [88, 104]). Néanmoins, certaines applications en optique non linéaire, comme la SCG, ne nécessitent qu'une faible longueur de fibre du fait des fortes propriétés non linéaires. Dans ce cas, les pertes optiques restent raisonnables et ne s'opposent pas aux effets non linéaires.

Contrairement aux absorptions intrinsèques au matériau, les absorptions extrinsèques peuvent être diminuées. L'expérimentateur met donc tout en œuvre pour les limiter, voir les éliminer.

Il existe trois sources d'impuretés dans un verre de chalcogénure :

- la première est liée aux impuretés présentes dans le précurseur de départ. Une vigilance toute particulière doit être portée sur la présence d'impuretés métalliques (0,1 à 1,0 ppm at. dans l'arsenic [105]) ainsi que sur la présence d'éléments légers tels que le carbone, l'oxygène et l'hydrogène.
- la seconde source correspond à l'atmosphère lors des étapes de synthèses et de purifications du verre. En effet, l'atmosphère peut contribuer à limiter la transparence du verre, en particulier à cause de l'eau atmosphérique et de l'oxygène de l'air qui peut conduire à l'oxydation des éléments.
- enfin, les montages en silice utilisés lors des différentes étapes de synthèses et de purifications sont à l'origine d'une contamination du verre. En effet des atomes d'hydrogènes migrent de l'ampoule de silice (qui contient une faible quantité de liaisons *OH*, de l'ordre de quelques ppm) vers le verre lorsque la température devient trop importante (>900 °C). Une réaction entre les éléments insérés dans l'ampoule et la silice peut se produire. C'est notamment le cas avec le germanium métallique *Ge* qui, du fait de son affinité pour l'oxygène, a tendance à s'oxyder au contact de la silice. Cela est d'autant plus vrai lorsque le temps de synthèse est long et la température élevée. Par conséquent, il est important d'effectuer des étapes de synthèses et purifications à l'aide d'un tube en silice comportant peu de liaisons *O-H*. Un traitement thermique sous vide de 30 h à 1000 °C permet de diminuer la teneur en *O-H* jusqu'à 3 ppm dans la silice [106]. Il est également possible de limiter certaines impuretés en nettoyant au préalable et en séchant la surface intérieure des ampoules en silice. L'emploi d'acide fluorhydrique (*HF*) dans l'ampoule permet d'éliminer les poussières résiduelles de silice [107] créées après la phase de fabrication du montage qui est réalisée à l'aide d'un chalumeau (propane-oxygène) à 2000 °C.

Malgré des procédés de purification, il est difficile d'éviter totalement la présence d'oxydes et d'impuretés hydrogénées lors de la synthèse des verres de chalcogénures. Le tableau 2-3 liste les différentes liaisons au sein des verres de chalcogénures responsables d'absorptions extrinsèques dans l'IR. Parmi elles se trouvent les absorptions liées à l'eau ou aux groupements hydroxyles ainsi que celles engendrées par les éléments composant les chalcogénures. L'eau est une source importante d'impuretés car les atomes d'hydrogènes et d'oxygène la constituant peuvent former des composés hydrogénés ainsi que des oxydes au sein du verre. Le coefficient d'extinction molaire est donné pour

Chapitre 2 : Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire dans le moyen infrarouge

OH, *Se-O* et *Se-H*, ce qui permet d'estimer la quantité de liaisons présentes dans la fibre. Ces valeurs montrent qu'il est nécessaire de limiter, voir éliminer ces impuretés.

Parmi les liaisons absorbant la lumière, certaines peuvent se retrouver dans des configurations différentes. Cela entraîne des énergies vibrationnelles distinctes pour une même liaison [108]. Il existe donc plusieurs fréquences de vibrations pour une même liaison. Dans les verres, il existe également un élargissement plus ou moins conséquent des bandes d'absorptions liées à une même liaison [109].

Tableau 2-3 : Liste des différentes liaisons présentes dans les verres de chalcogénures avec leur longueur d'onde de vibration.

| Longueur d'absorption (μm) | Espèce moléculaire absorbante | Coefficient d'extinction ϵ (dB/m/ppm) | Références |
|--|--|--|-----------------|
| 0,94 1,10 1,38 1,87 2,63 2,70 2,77 2,84 3,03 3,18 3,27 4,37 6,3 5,0-7,0 | Eau moléculaire (H_2O) | - | [109, 110] |
| 1,44 2,2 2,9 4,4 | O-H | 60 | [111] |
| 2,32 3,55 4,15 4,57 5,0 7,8 | Se-H | 1 [105] | [88], [110–112] |
| 4,95 | Ge-H | - | [110, 111] |
| 7,9 12,8 | Ge-O | - | [110, 112] |
| 13,8 14,4 | Te-O | - | [112] |
| 10,67 11,06 15,3 | Se-O | 0,38 [108] | [110, 111] |

En conclusion, les étapes de synthèses et de purifications ainsi que l'emploi de produits de départ de haute pureté sont nécessaires pour limiter les impuretés présentes dans le verre. Le prochain chapitre

détaille ces étapes afin de garantir une fenêtre de transmission peu ou pas affectée par l'absorption de certaines liaisons chimiques.

3 Etirage du verre et élaboration de différents types de fibres optiques

3.1 Etirage du verre

La figure II 3-1 représente une tour de fibrage. Un tel équipement permet d'étirer une préforme de verre afin d'obtenir une fibre optique présentant les paramètres géométriques désirés. Un flux de gaz neutre, généralement l'hélium, est imposé dans l'enceinte où se trouve la préforme avant le fibrage de façon à éliminer les impuretés d'air et d'humidité. En plus de garantir l'absence d'oxydation ou de réaction avec l'eau atmosphérique durant le fibrage, ce gaz caloporteur permet également de favoriser les échanges thermiques dans l'enceinte. Un holder en silice permet d'installer la préforme de manière étanche sur la tour de fibrage, comme le montre la figure II 3-1.



Figure II 3-1 : Photographie d'un holder en silice dans lequel est insérée une préforme de chalcogénure avant son étirage.

Pour obtenir une fibre microstructurée, afin de faire gonfler des trous dans la préforme, une suppression de N_2 avec un débit allant de 1 à 10 mbar est appliquée dans une tige creuse reliée au holder. La pression de ce gaz inerte permet de contrôler le gonflage des trous.

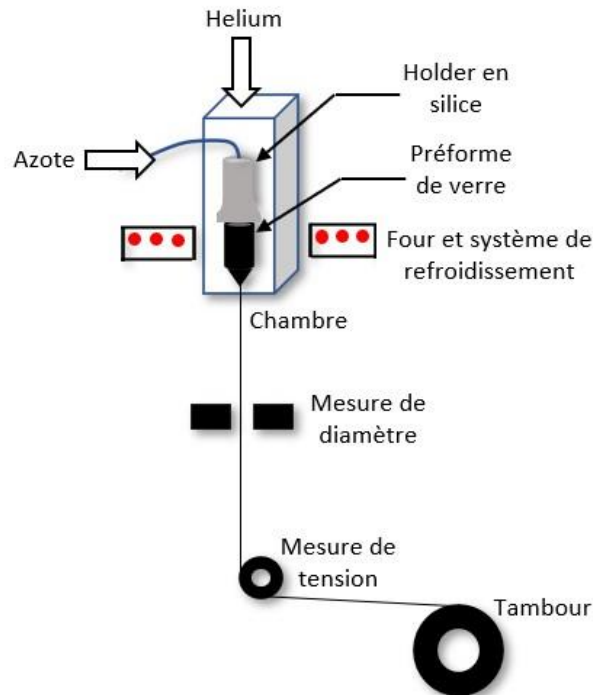


Figure II 3-2 : Schéma d'une tour de fibrage.

Le bas de la préforme est positionnée de façon à ce qu'environ 1 cm de verre se situe en dessous du point chaud du four. Une température supérieure à la température de transition vitreuse du verre est imposée et permet alors l'écoulement de la matière. Une goutte de verre (figure II 3-2) se forme et tombe sous l'effet de la gravité qui initie l'étirage du verre en une fibre optique. Celle-ci est ensuite attachée au tambour d'enroulement dont on contrôle la vitesse pour poursuivre le fibrage.

La fibre correspond à la portion qui se trouve entre la goutte et le haut de la préforme. Elle passe dans un mesureur de diamètre avant d'être enroulée autour d'un tambour (figure II 3-1). La viscosité du verre est contrôlée durant le fibrage à l'aide d'un tensiomètre. La modification de la température du four permet de contrôler la tension de la fibre. Le four est constamment alimenté en verre au moyen de la descente progressive de la préforme dans le four.

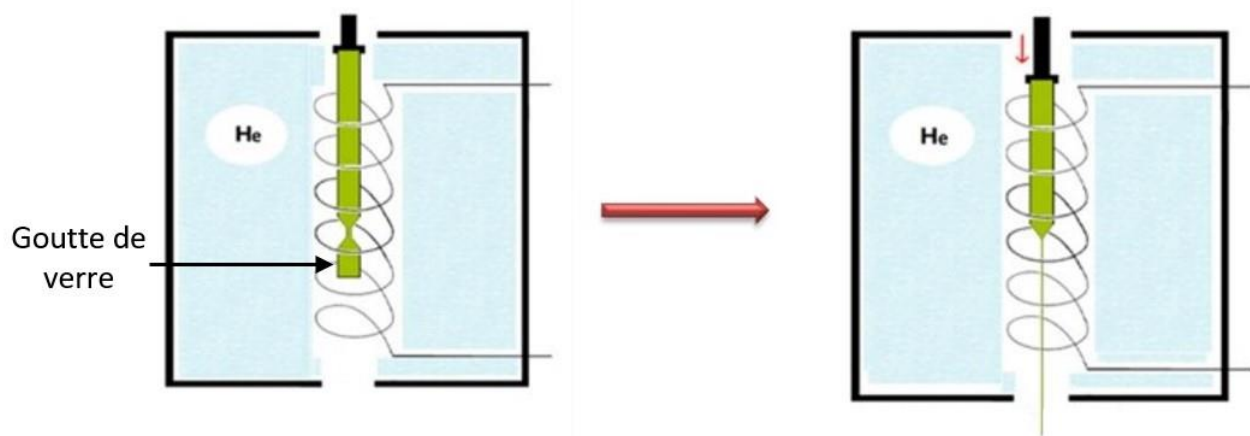


Figure II 3-3 : Début du procédé de fibrage [113].

Le volume de verre est conservé durant l'étirage. En effet, le volume de fibre obtenu correspond à celui de la préforme consommée et cette invariance du débit de verre s'exprime par :

$$\phi_f^2 V_f = \phi_p^2 V_p \quad (\text{Eq. 4-1})$$

où ϕ_f et ϕ_p correspondent aux diamètres de la fibre et de la préforme respectivement. V_f et V_p sont respectivement les vitesses de translation de la préforme de verre et d'enroulement de la fibre autour du tambour.

Ainsi, le contrôle des paramètres géométriques de la fibre est assuré par la vitesse de descente de la préforme et par la vitesse d'enroulement du tambour. Une augmentation de la vitesse de descente de la préforme dans le four entraîne une augmentation du diamètre de la fibre tandis qu'une augmentation de la vitesse d'enroulement du tambour diminue ce diamètre. En pratique, une rampe de chauffe de 10 °C/min est appliquée jusqu'à atteindre la température de fibrage. L'enroulement autour du tambour est réalisé à une vitesse de l'ordre de quelques m/min et la préforme descend dans le four à une vitesse de quelques mm/min.

Le diamètre de la fibre doit être compris entre des valeurs critiques. En effet, un diamètre externe trop petit (diamètre < 100 μm) rend la manipulation de la fibre compliquée. Un diamètre trop important (diamètre > 800 μm) entraîne la fracture de la fibre lors de son enroulement. La tour de fibrage utilisée est adaptée aux verres de chalcogénures et donc à des températures comprises entre 200 et 500 °C en fonction de la composition du verre. Les tensions de fibrages sont quant à elles comprises entre 10 et 50 g. A titre de comparaison, une température de 2000 °C ainsi qu'une tension de 200 g sont employées lors de l'étirage d'une fibre silice [114].

3.2 Elaboration de différents types de fibres de chalcogénures

Il est possible d'élaborer différents types de fibres : soit une fibre monomatériau donc mono-indice, soit une fibre à saut d'indice ou une fibre microstructurée. Ces mises en forme particulières sont obtenues par les différentes méthodes présentées ci-dessous.

Tout d'abord, les méthodes d'étirages employées sont la méthode du Rod in Tube, en utilisant une préforme, et la méthode du double creuset à partir du verre fondu (figure II 3-4).

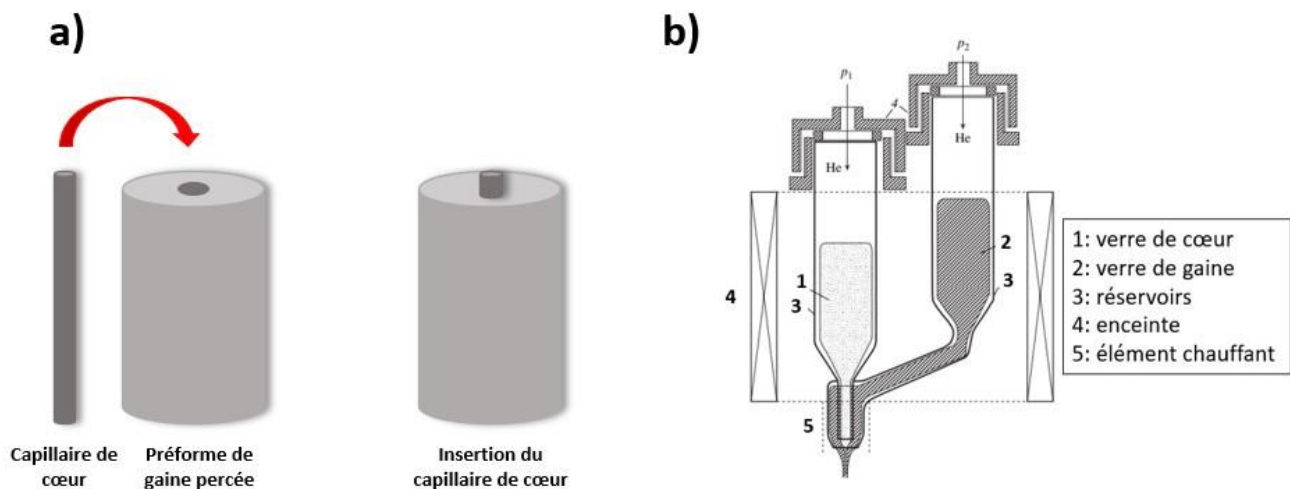


Figure II 3-4 : Illustrations des méthodes du Rod in Tube (a) et du double creuset (b).

La méthode du Rod-in-Tube (RiT), permet d'obtenir une fibre à saut d'indice. Cette fibre est la plus communément utilisée et est caractérisée par une structure classique cœur-gaine. Dans un premier temps, un barreau de verre de gaine est obtenu. Un capillaire correspondant au verre de cœur est étiré de façon à être ajusté au diamètre du trou du verre de gaine, comme le montre la figure II 3-4 a). Cet ajustement permet de limiter les pertes optiques de la fibre en limitant l'apparition de défauts à l'interface cœur-gaine (microcristaux, bulles, présence d'impuretés ou encore un mauvais état de surface). Le brevet de cette technique a été déposé en 1957 puis accepté en 1971 [115].

La seconde méthode d'étirage est celle du double creuset. Contrairement à la méthode du RiT, elle est difficile à mettre en œuvre et une attention particulière doit être portée aux conditions expérimentales. Comme illustrée par la figure II 3-4 b), cette méthode consiste à utiliser un dispositif de double réservoir dans lequel les matériaux de cœur et de gaine sont insérés. L'application d'une température suffisamment élevée permet de l'écoulement des matériaux par le bas du creuset. Une fibre optique est ensuite obtenue après l'écoulement des matériaux fondus suivi d'un refroidissement. Une fois le type d'étirage choisi, il convient de préparer les préformes de chalcogénures. Différentes techniques permettent d'élaborer ces verres.

- La méthode du rotational casting permet d'obtenir un tube de verre de gaine. Tout d'abord, un moule permet de couler le verre de gaine. Ce moule tourne jusqu'à plusieurs milliers de tours par minutes, déposant le verre proche des parois par la force centrifuge. Le verre est centrifugé dans une ampoule de silice [116] et un tube est finalement obtenu. La composition de cœur est finalement coulée dans le tube afin d'obtenir une préforme à saut d'indice [116].
- Une autre méthode, appelée stack and draw, permet également d'obtenir différents types de fibres optiques, dont les FOM [117] et les fibres à gradient d'indice [118]. Cette technique, rendue célèbre par Birks et al. en 1997 [119], consiste à réaliser des assemblages (de barres, plaques ou tubes) afin d'obtenir une préforme de verre avec la géométrie désirée [120]. Une étape de recuit permet de consolider les différentes pièces après assemblage.
- La technique du moulage permet de récupérer une préforme à l'aide d'un moule adapté. Ce moule est conçu avec un matériau adapté et permet de retirer le verre sans dommages. Des préformes de chalcogénures sont élaborées avec des moules en silice depuis 2010 [121]. Des fibres microstructurées peuvent être obtenues à l'aide de cette technique tout en s'affranchissant de défauts à l'interface verre-verre comme dans le cas du stack and draw. La figure II 3-5 montre un schéma de cette méthode. La préforme purifiée est insérée dans une ampoule en silice avec un moule en silice. Une augmentation de la température dans un four basculant permet de ramollir le verre. Celui-ci s'écoule sur le moule avant d'être trempé à l'air. Suite à ce refroidissement et à un recuit, un traitement à l'acide fluorhydrique permet d'éliminer le moule. Cette technique donne également accès à des géométries particulières telle que l'exposition du cœur de la fibre pour la détection (exposed-core fibre) pour la détection d'espèces chimiques [122].

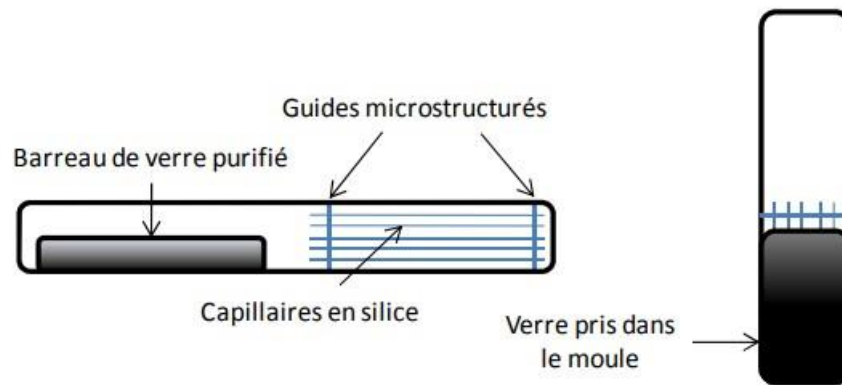


Figure II 3-5 : Illustration de la fabrication d'une préforme microstructurée en chalcogénure à l'aide d'un moule en silice [93].

- La technique par extrusion [123–125] peut également être employée dans le cadre de la mise en forme des verres. Elle permet d'obtenir une qualité de surface à l'interface cœur-gaine qui est meilleure que celle obtenue par la méthode du RiT. Dans cette méthode, illustrée par la figure II 3-4, une force est appliquée à l'aide d'un piston sur un verre chauffé à la température de ramollissement (correspondant à une viscosité de 10^8 - 10^9 Poises). L'application de ce procédé sur un empilement de disques de verres de cœur (en haut) et de gaine (en bas) conduit à une préforme à saut d'indice. Cette technique permet d'élaborer diverses géométries et est adaptée aux matériaux à basse T_g [125].

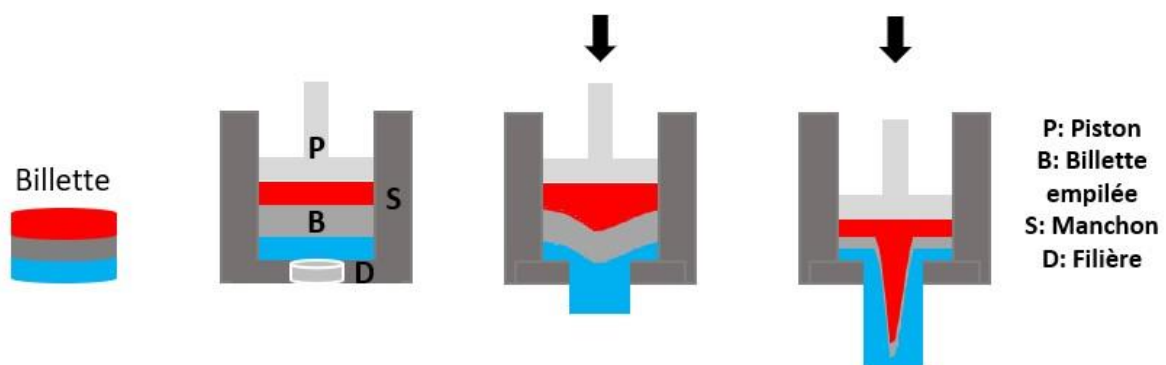


Figure II 3-6 : Illustration de la méthode par extrusion [124].

- Même si l'impression 3D est initialement couramment employée pour travailler avec des matériaux polymères, cette technique a été récemment étendue aux matériaux vitreux. L'élaboration de verre à l'aide de cette méthode est très intéressante du fait qu'elle permet d'accéder facilement à des géométries complexes. Une fibre microstructurée de $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ a été fabriquée à l'aide de cette méthode en 2021 [126]. Une fibre creuse, illustrée par la figure II 3-7, permet le guidage entre $4 \mu\text{m}$ et $12 \mu\text{m}$.

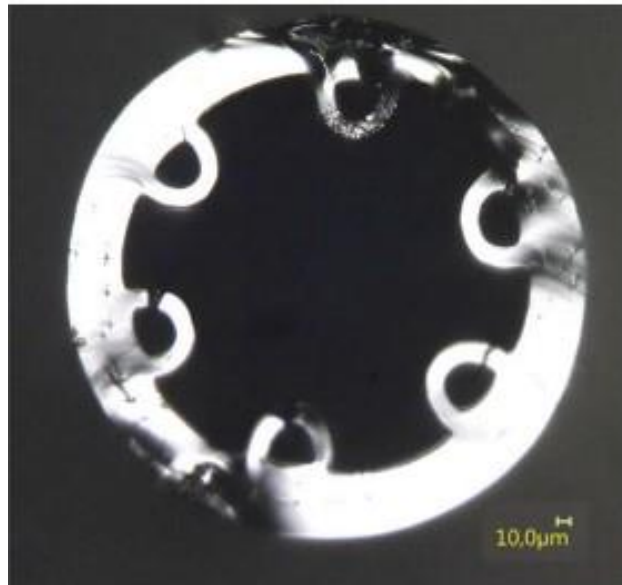


Figure II 3-7 : Photographie d'une section transverse de la fibre creuse obtenue à l'aide de la technique d'impression 3D.

- La photo-inscription laser permet également de concevoir des microstructures. Elle est caractérisée par une importante rapidité et une grande adaptabilité de par les nombreux paramètres expérimentaux disponibles comme la longueur d'onde du laser, la cadence, l'énergie déposée etc... Des verres de chalcogénures ont été traités à l'aide de cette technique afin de réaliser des circuits photoniques [127].
- Le perçage mécanique [128] est utilisé pour obtenir une fibre optique microstructurée. La préforme de verre est percée, à l'aide d'un foret en carbure de tungstène, selon un motif défini par un masque de perçage. Cette méthode a été utilisée par Zhang et al. [129] afin d'obtenir des fibres microstructurées avec un verre de chalcogénure de composition $Ge_{20}Sb_{15}S_{65}$. Cette technique a également fait ses preuves avec une grande variété de fibres à cristaux photoniques en chalcogénure [129]. Le perçage ultrasonique [29, 130] est également employé pour réaliser des préformes microstructurées en chalcogénure.

Notons que plusieurs de ces méthodes peuvent être combinées pour la réalisation d'une préforme de chalcogénure. C'est par exemple le cas pour le RiT impliquant différentes techniques comme le perçage, l'extrusion, le rotational casting etc...

La méthode de perçage mécanique a été choisie dans ces travaux de thèse pour réaliser des préformes microstructurées à cœur suspendu trois trous. Cette technique, combinée à la méthode du RiT a également permis d'obtenir des fibres à saut d'indice. C'est cette méthode qui a été employée lors de ces travaux. Les détails de ce procédé sont présentés dans le chapitre 3.

Bibliographie

- [1] R. R. Alfano et S. L. Shapiro, « Emission in the region 4000 to 7000 \AA via four-photon coupling in glass », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 24, no 11, p. 584, 1970.
- [2] C. Lin et R. H. Stolen, « New nanosecond continuum for excited-state spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 28, no 4, p. 216-218, 1976.
- [3] J. K. Ranka, R. S. Windeler, et A. J. Stentz, « Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm », *Opt. Lett.*, vol. 25, no 1, p. 25-27, 2000.
- [4] W. J. Wadsworth, J. C. Knight, A. Ortigosa-Blanch, J. Arriaga, E. Silvestre, et P. S. J. Russell, « Soliton effects in photonic crystal fibres at 850 nm », *Electron. Lett.*, vol. 36, no 1, p. 53-55, 2000.
- [5] Z. Zhao et al., « Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber », *Laser Photonics Rev.*, vol. 11, no 2, p. 1700005, 2017, doi: 10.1002/lpor.201700005.
- [6] S. Kedenburg et al., « Solitonic supercontinuum of femtosecond mid-IR pulses in W-type index tellurite fibers with two zero dispersion wavelengths », *APL Photonics*, vol. 1, no 8, p. 086101, 2016.
- [7] G. Qin et al., « Ultrabroadband supercontinuum generation from ultraviolet to 6.28 μm in a fluoride fiber », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no 16, p. 161103, 2009.
- [8] A. Lemièrre, « 1.7-18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber ». <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2211379721005192?token=9299D39DFB7D531927C1634ECEB5E36DAAF88CF6AF03B930380ABA5371330A4B5362E91DEBE136F390E2ABAF59D8E323&originRegion=eu-west-1&originCreation=20210623073843> (consulté le 23 juin 2021).
- [9] O. Mouawad et al., « Expanding up to far-infrared filamentation-induced supercontinuum spanning in chalcogenide glasses », *Appl. Phys. B*, vol. 124, no 9, p. 182, 2018.
- [10] D. D. Hudson et al., « Toward all-fiber supercontinuum spanning the mid-infrared », *Optica*, vol. 4, no 10, p. 1163-1166, 2017.
- [11] M. Poulain, M. Poulain, et J. Lucas, « Verres fluores au tetrafluorure de zirconium propriétés optiques d'un verre dope au Nd^{3+} », *Mater. Res. Bull.*, vol. 10, no 4, p. 243-246, 1975.
- [12] J. E. Stanworth, « Tellurite glasses », *Nature*, vol. 169, no 4301, p. 581-582, 1952.
- [13] R. Frerichs, « New optical glasses with good transparency in the infrared », *JOSA*, vol. 43, no 12, p. 1153-1157, 1953.
- [14] C. Strutynski, « Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges: gestion des profils opto-géométriques et des absorptions extrinsèques », PhD Thesis, 2016.
- [15] M. El-Amraoui et al., « Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers », *Opt. Express*, vol. 18, no 5, p. 4547-4556, 2010.
- [16] J. H. Price et al., « Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 13, no 3, p. 738-749, 2007.
- [17] J. H. Price et al., « Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 μm –5 μm », in *Fiber Lasers III: Technology, Systems, and Applications*, 2006, vol. 6102, p. 61020A.
- [18] J. M. Harbold et al., « Highly nonlinear As-S-Se glasses for all-optical switching », *Opt. Lett.*, vol. 27, no 2, p. 119-121, 2002.
- [19] J. S. Sanghera et al., « Nonlinear properties of chalcogenide glass fibers », 2006.
- [20] A. R. Hilton, « Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials », *Appl. Opt.*, vol. 5, no 12, p. 1877-1882, 1966.
- [21] M. Saad, « High purity fluoride glass synthesis: a review », in *Laser Refrigeration of Solids II*, 2009, vol. 7228, p. 72280G.
- [22] J. Lucas, « Fluoride glasses », *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no 1, p. 1-13, 1989.
- [23] M. Saad, « Fluoride glass fiber: state of the art », in *Fiber Optic Sensors and Applications VI*, 2009, vol. 7316, p. 73160N.

- [24] X. Jiang et al., « Deep-ultraviolet to mid-infrared supercontinuum generated in solid-core ZBLAN photonic crystal fibre », *Nat. Photonics*, vol. 9, no 2, p. 133-139, 2015.
- [25] E. M. Vogel, M. J. Weber, et Dm. Krol, « Nonlinear optical phenomena in glass », *Phys. Chem. Glas.*, vol. 32, no 6, p. 231-254, 1991.
- [26] P. W. France, S. F. Carter, M. W. Moore, et C. R. Day, « Progress in fluoride fibres for optical communications », *Br. Telecom Technol. J.*, vol. 5, no 2, p. 28-44, 1987.
- [27] H. Scholze, *Glass: nature, structure, and properties*. New York (etc.), Etats-Unis d'Amérique, Allemagne: Springer-Verlag, 1991.
- [28] S. Fujino et K. Morinaga, « Material dispersion and its compositional parameter of oxide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 222, p. 316-320, 1997.
- [29] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, et T. M. Monro, « Nonsilica glasses for holey fibers », *J. Light. Technol.*, vol. 23, no 6, p. 2046, 2005.
- [30] S. Friberg et P. Smith, « Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 23, no 12, p. 2089-2094, 1987.
- [31] A. Pan et A. Ghosh, « A new family of lead-bismuthate glass with a large transmitting window », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 271, no 1-2, p. 157-161, 2000.
- [32] K. Kikuchi et K. Taira, « Highly nonlinear bismuth oxide-based glass fibres for all-optical signal processing », *Electron. Lett.*, vol. 38, no 4, p. 166-167, 2002.
- [33] S. Hazra, S. Mandal, et A. Ghosh, « Properties of unconventional lithium bismuthate glasses », *Phys. Rev. B*, vol. 56, no 13, p. 8021, 1997.
- [34] G. Chen, S. Baccaro, M. Nikl, A. Cecilia, Y. Y. Du, et E. Mihokova, « The Red-Shift of Ultraviolet Spectra and the Relation to Optical Basicity of Ce-Doped Alkali Rare-Earth Phosphate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no 7, p. 1378-1380, 2004.
- [35] S. Le Boiteux et al., « Nonlinear optical properties for TiO₂ containing phosphate, borophosphate, and silicate glasses », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no 3, p. 1481-1487, 1997.
- [36] J. J. Rothermel, K.-H. Sun, et A. Silverman, « Phosphate Glass: PbO-WO₃-P₂O₅ System », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 32, no 5, p. 153-162, 1949.
- [37] J. Schwarz, H. Ticha, L. Tichy, et R. Mertens, « Physical properties of PbO-ZnO-P₂O₅ glasses. I. Infrared and Raman spectra », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 6, p. 737-746, 2004.
- [38] N. Kitamura et al., « Optical properties of zinc bismuth phosphate glass », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 161, no 1-3, p. 91-95, 2009.
- [39] V. A. Kamynin, A. S. Kurkov, et V. M. Mashinsky, « Supercontinuum generation up to 2.7 μm in the germanate-glass-core and silica-glass-cladding fiber », *Laser Phys. Lett.*, vol. 9, no 3, p. 219-222, 2012.
- [40] M. Altaf, M. A. Chaudhry, et S. A. Siddiqi, « Effect of Li₂O on the Refractive Index and Optical Band Gap of Cadmium Phosphate Glasses », *Glass Phys. Chem.*, vol. 31, no 5, p. 597-601, 2005.
- [41] B. Phillips et M. G. Scroger, « Phase Relations and Glass Formation in the System PbO-GeO₂ », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, no 8, p. 398-401, 1965.
- [42] A. F. Fray et S. Nielsen, « Germanate glasses: Removal of OH absorption bands », *Infrared Phys.*, vol. 1, no 3, p. 175-186, 1961.
- [43] H. T. Munasinghe et al., « Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications », *Opt. Mater. Express*, vol. 3, no 9, p. 1488-1503, 2013.
- [44] G. Monteiro, L. F. Santos, J. C. G. Pereira, et R. M. Almeida, « Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no 14, p. 2695-2701, 2011.
- [45] J.-P. Bérubé, S.-H. Messaddeq, M. Bernier, I. Skripachev, Y. Messaddeq, et R. Vallée, « Tailoring the refractive index of Ge-S based glass for 3D embedded waveguides operating in the mid-IR region », *Opt. Express*, vol. 22, no 21, p. 26103-26116, 2014.
- [46] V. S. Shiryaev et M. F. Churbanov, « Trends and prospects for development of chalcogenide fibers for mid-infrared transmission », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 377, p. 225-230, 2013.
- [47] J. Requejo-Isidro, A. K. Mairaj, V. Pruneri, D. W. Hewak, M. C. Netti, et J. J. Baumberg, « Self refractive non-linearities in chalcogenide based glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 317, no 3, p. 241-246, 2003.

- [48] S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel, X.-H. Zhang, F. Smektala, et J. Lucas, « A Family of Far-Infrared-Transmitting Glasses in the Ga–Ge–Te System for Space Applications », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no 14, p. 1847-1852, 2006.
- [49] G. C. Das, M. B. Bever, D. R. Uhlmann, et S. C. Moss, « Relaxation phenomena in amorphous selenium-tellurium alloys », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 7, no 3, p. 251-270, avr. 1972, doi: 10.1016/0022-3093(72)90026-9.
- [50] S. Mauriceon et al., « Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing », *Opt. Mater.*, vol. 33, no 4, p. 660-663, 2011.
- [51] A. A. Wilhelm, C. Boussard-Pledel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau, et P. Lucas, « Development of far-infrared-transmitting te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics », *Adv. Mater.*, vol. 19, no 22, p. 3796-3800, 2007.
- [52] E. Barthélémy, S. Albert, C. Vigreux, et A. Pradel, « Effect of composition on the properties of Te–Ge thick films deposited by co-thermal evaporation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, no 41-42, p. 2175-2180, 2010.
- [53] E. Barthélémy, C. Vigreux, G. Parent, M. Barillot, et A. Pradel, « Telluride films and waveguides for IR integrated optics », *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, no 9, p. 2890-2894, 2011.
- [54] M. Bernier, V. Fortin, M. El-Amraoui, Y. Messaddeq, et R. Vallée, « 3.77 μm fiber laser based on cascaded Raman gain in a chalcogenide glass fiber », *Opt. Lett.*, vol. 39, no 7, p. 2052-2055, 2014.
- [55] V. Nazabal et al., « Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition », *Opt. Mater.*, vol. 29, no 2-3, p. 273-278, 2006.
- [56] J. A. Savage, « Infrared optical materials and their antireflection coatings », Bristol Hilger 1985, 1985.
- [57] F. Charpentier et al., « Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers », *Opt. Mater.*, vol. 31, no 3, p. 496-500, 2009.
- [58] J. Wüsten et K. Potje-Kamloth, « Chalcogenides for thin film no sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 145, no 1, p. 216-224, 2010.
- [59] D. Tsiulyanu, S. Marian, H.-D. Liess, et I. Eisele, « Effect of annealing and temperature on the NO₂ sensing properties of tellurium based films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 100, no 3, p. 380-386, 2004.
- [60] D. Tsiulyanu, S. Marian, V. Miron, et H.-D. Liess, « High sensitive tellurium based NO₂ gas sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 73, no 1, p. 35-39, 2001.
- [61] S. Sen et al., « Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 98, no 2-3, p. 154-159, 2004.
- [62] S. Mauriceon et al., « Te-rich Ge–Te–Se glass for the CO₂ infrared detection at 15 μm », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no 37-42, p. 2074-2078, 2009.
- [63] S. R. Ovshinsky, « Reversible electrical switching phenomena in disordered structures », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no 20, p. 1450, 1968.
- [64] D. Kang, D. Lee, H.-M. Kim, S.-W. Nam, M.-H. Kwon, et K.-B. Kim, « Analysis of the electric field induced elemental separation of Ge₂Sb₂Te₅ by transmission electron microscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no 1, p. 011904, 2009.
- [65] W. Wełnic, M. Wuttig, S. Botti, et L. Reining, « Local atomic order and optical properties in amorphous and laser-crystallized GeTe », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 10, no 6, p. 514-527, 2009.
- [66] D.-H. Kang, D.-H. Ahn, K.-B. Kim, J. F. Webb, et K.-W. Yi, « One-dimensional heat conduction model for an electrical phase change random access memory device with an 8F₂ memory cell (F= 0.15 μm) », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no 5, p. 3536-3542, 2003.
- [67] E.-B. Lee, B.-K. Ju, et Y.-T. Kim, « Phase change and electrical characteristics of Ge–Se–Te alloys », *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no 7-9, p. 1950-1953, 2009.
- [68] C. Das, M. G. Mahesha, G. M. Rao, et S. Asokan, « Electrical switching and optical studies on amorphous Ge_xSe_{35-x}Te₆₅ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 520, no 6, p. 2278-2282, 2012.
- [69] Y. Gu, Z. Song, T. Zhang, B. Liu, et S. Feng, « Novel phase-change material GeSbSe for application of three-level phase-change random access memory », *Solid-State Electron.*, vol. 54, no 4, p. 443-446, 2010.

- [70] Y. Ruan, W. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, et B. Luther-Davies, « Fabrication and characterization of low loss rib chalcogenide waveguides made by dry etching », *Opt. Express*, vol. 12, no 21, p. 5140-5145, 2004.
- [71] S. B. Prashanth et S. Asokan, « Composition dependent electrical switching in $\text{Ge}_x\text{Se}_{35-x}\text{Te}_5$ ($18 \leq x \leq 25$) glasses—the influence of network rigidity and thermal properties », *Solid State Commun.*, vol. 147, no 11-12, p. 452-456, 2008.
- [72] S. A. Fayek, « Study on the electrical properties and the effect of heat treatment on structure of Ge-Se-Te alloys », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 62, no 2, p. 95-102, 2000.
- [73] P. Lucas et al., « Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 119, no 2, p. 355-362, 2006.
- [74] M.-L. Anne et al., « Chalcogenide glass optical waveguides for infrared biosensing », *Sensors*, vol. 9, no 9, p. 7398-7411, 2009.
- [75] A. Ganjoo et al., « Planar chalcogenide glass waveguides for IR evanescent wave sensors », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, no 6-7, p. 584-588, 2006.
- [76] Y. Yuan et al., « Precision fabrication of a four-hole $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{70}$ chalcogenide suspended-core fiber for generation of a 1.5–12 μm ultrabroad mid-infrared supercontinuum », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, no 5, p. 2196-2205, 2019.
- [77] R. Manivannan et S. N. Victoria, « Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications—A review », *Sol. Energy*, vol. 173, p. 1144-1157, 2018.
- [78] Zheng Gang Lian, Qing Quan Li, D. Furniss, T. M. Benson, et A. B. Seddon, « Solid Microstructured Chalcogenide Glass Optical Fibers for the Near- and Mid-Infrared Spectral Regions », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 21, no 24, p. 1804-1806, déc. 2009, doi: 10.1109/LPT.2009.2033208.
- [79] J. Carcreff et al., « Investigation on Chalcogenide Glass Additive Manufacturing for Shaping Mid-infrared Optical Components and Microstructured Optical Fibers », *Crystals*, vol. 11, no 3, p. 228, févr. 2021, doi: 10.3390/cryst11030228.
- [80] F. Désévéday et al., « Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared », *Appl. Opt.*, vol. 47, no 32, p. 6014-6021, 2008.
- [81] L. Brilland et al., « Fabrication of complex structures of holey fibers in chalcogenide glass », *Opt. Express*, vol. 14, no 3, p. 1280-1285, 2006.
- [82] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*. CRC press, 2018.
- [83] T. Cheng et al., « Mid-infrared supercontinuum generation spanning 2.0 to 15.1 μm in a chalcogenide step-index fiber », *Opt. Lett.*, vol. 41, no 9, p. 2117-2120, 2016.
- [84] K. Sedeek, E. A. Mahmoud, A. Said, et A. M. Nassar, « The effect of Te isoelectronic substitution on the electrical and optical properties of the Ge—S—Se amorphous chalcogenide system studied in thin films », *Vacuum*, vol. 51, no 3, p. 329-333, 1998.
- [85] M. A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, vol. 8. Springer Science & Business Media, 2001.
- [86] P. Sharma, N. Sharma, S. Sharda, S. C. Katyal, et V. Sharma, « Recent developments on the optical properties of thin films of chalcogenide glasses », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 44, no 4, p. 131-141, 2016.
- [87] T. S. Saini, H. P. T. Nguyen, X. Luo, T. H. Tuan, T. Suzuki, et Y. Ohishi, « Broadband high-power mid-IR supercontinuum generation in tapered chalcogenide step-index optical fiber », *OSA Contin.*, vol. 2, no 5, p. 1652-1666, 2019.
- [88] J. Troles et al., « GeSe_4 glass fibres with low optical losses in the mid-IR », *Opt. Mater.*, vol. 32, no 1, p. 212-215, 2009.
- [89] W. Gao et al., « Mid-infrared supercontinuum generation in a four-hole As_2S_5 chalcogenide microstructured optical fiber », *Appl. Phys. B*, vol. 116, no 4, p. 847-853, sept. 2014, doi: 10.1007/s00340-014-5771-8.
- [90] Y. D. West, T. Schweizer, D. J. Brady, et D. W. Hewak, « Gallium lanthanum sulphide fibers for infrared transmission », *Fiber Integr. Opt.*, vol. 19, no 3, p. 229-250, 2000.
- [91] G. Lenz et al., « Large Kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses », *Opt. Lett.*, vol. 25, no 4, p. 254-256, 2000.

- [92] R. E. Slusher, G. Lenz, J. Hodelin, J. Sanghera, L. B. Shaw, et I. D. Aggarwal, « Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers », *JOSA B*, vol. 21, no 6, p. 1146-1155, 2004.
- [93] P. Toupin, « Fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénure pour la détection d'espèces chimiques et la conversion de longueurs d'onde », PhD Thesis, 2013.
- [94] C. Quémard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthélemy, et J. Lucas, « Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 62, no 8, p. 1435-1440, 2001.
- [95] F. Smektala, C. Quemard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthélemy, et C. De Angelis, « Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 239, no 1, p. 139-142, oct. 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00730-3.
- [96] E. Petracovschi, M. Hubert, J.-L. Adam, X.-H. Zhang, et L. Calvez, « Synthesis of GeS₂ glass by mechanical alloying and sintering », *Phys. Status Solidi B*, vol. 251, no 7, p. 1330-1333, 2014.
- [97] S. Zhang et al., « Purification of Te₇₅Ga₁₀Ge₁₅ glass for far infrared transmitting optics for space application », *Opt. Mater.*, vol. 32, no 9, p. 1055-1059, 2010.
- [98] Y. Wang et al., « 1.4–7.2 μm broadband supercontinuum generation in an As-S chalcogenide tapered fiber pumped in the normal dispersion regime », *Opt. Lett.*, vol. 42, no 17, p. 3458-3461, 2017.
- [99] A. Lemièrre et al., « Mid-infrared two-octave spanning supercontinuum generation in a Ge–Se–Te glass suspended core fiber », *Laser Phys. Lett.*, vol. 16, no 7, p. 075402, juill. 2019, doi: 10.1088/1612-202X/ab2053.
- [100] J.-C. Gauthier, M. Olivier, P. Paradis, M.-F. Dumas, M. Bernier, et R. Vallée, « Femtosecond tunable solitons up to 4.8 μm using soliton self-frequency shift in an InF₃ fiber », *Sci. Rep.*, vol. 12, no 1, p. 15898, sept. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-19658-8.
- [101] « Femtum UltraTune 3400 », Femtum. <https://femtum.com/ultratune3400/> (consulté le 11 septembre 2022).
- [102] G. Boulon, « Cristaux et optique laser non linéaires », p. 19, 2017.
- [103] « ORPHEUS », LIGHT CONVERSION. <https://lightcon.com/product/orpheus-opa/> (consulté le 11 septembre 2022).
- [104] V. S. Shiryaev et M. F. Churbanov, « Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 475, p. 1-9, 2017.
- [105] M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, et V. G. Plotnichenko, « High-purity glasses based on arsenic chalcogenides », *RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES MOSCOW INSTITUTE OF CHEMISTRY OF HIGH PURITY ...*, 2001.
- [106] T. I. Suratwala et al., « HF-Based Etching Processes for Improving Laser Damage Resistance of Fused Silica Optical Surfaces: HF-Based Etching Processes for Improving Laser Damage Resistance », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no 2, p. 416-428, févr. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04112.x.
- [107] V. G. Plotnichenko, V. O. Sokolov, et E. M. Dianov, « Hydroxyl groups in high-purity silica glass », *Inorg. Mater.*, vol. 36, no 4, p. 404-410, 2000.
- [108] Y. Utsugi et Y. Mizushima, « Photostructural change of lattice-vibrational spectra in Se-Ge chalcogenide glass », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no 6, p. 3470-3475, juin 1978, doi: 10.1063/1.325256.
- [109] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, et W. Heitmann, « Analysis of OH absorption bands in synthetic silica », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 203, p. 19-26, 1996.
- [110] X. Jiang et A. Jha, « Engineering of a Ge–Te–Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 206, p. 159-169, 2015.
- [111] G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov, et M. F. Churbanov, « High-purity chalcogenide glasses for fiber optics », *Inorg. Mater.*, vol. 45, no 13, p. 1439, 2009.
- [112] C. R. Petersen et al., « Increased mid-infrared supercontinuum bandwidth and average power by tapering large-mode-area chalcogenide photonic crystal fibers », *Opt. Express*, vol. 25, no 13, p. 15336-15348, 2017.

- [113] I. Savellii, « Fibres optiques à coeur suspendu en verre d'oxyde de tellure et génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge au-delà de 2 microns », PhD Thesis, 2012.
- [114] U. C. Paek et R. B. Runk, « Physical behavior of the neck-down region during furnace drawing of silica fibers », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no 8, p. 4417-4422, août 1978, doi: 10.1063/1.325495.
- [115] L. E. Curtiss, « Glass fiber optical devices », US3589793A, 29 juin 1971 Consulté le: 14 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US3589793A/en?q=L.+E.+Curtiss%2c+%E2%80%9CGlass+fiber+optical+devices%2c%E2%80%9D+US+Patent+3%2c589%2c793%2c+1971+>
- [116] D. C. Tran, C. F. Fisher, et G. H. Sigel, « Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process », *Electron. Lett.*, vol. 15, no 18, p. 657-658, 1982.
- [117] D. Pysz et al., « Stack and draw fabrication of soft glass microstructured fiber optics », *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 62, no 4, p. 667-682, déc. 2014, doi: 10.2478/bpasts-2014-0073.
- [118] M. Meneghetti et al., « Graded index chalcogenide fibers with nanostructured core », *Adv. Photonics Res.*, vol. 2, no 3, p. 2000091, 2021.
- [119] T. A. Birks, J. C. Knight, et P. S. J. Russell, « Endlessly single-mode photonic crystal fiber », *Opt. Lett.*, vol. 22, no 13, p. 961-963, 1997.
- [120] C. Strutyński et al., « Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no 22, p. 2011063, mai 2021, doi: 10.1002/adfm.202011063.
- [121] Q. Coulombier et al., « Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers », *Opt. Express*, vol. 18, no 9, p. 9107-9112, 2010.
- [122] J. Troles et al., « Exposed-core chalcogenide microstructured optical fibers for chemical sensing », in *Micro-structured and Specialty Optical Fibres II*, 2013, vol. 8775, p. 8-12.
- [123] C. E. Pearson et R. N. Parkins, *The extrusion of metals*. Chapman & Hall, 1960.
- [124] E. Roeder, « Extrusion of glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 5, no 5, p. 377-388, mai 1971, doi: 10.1016/0022-3093(71)90039-1.
- [125] X. Feng et al., « Extruded singlemode, high-nonlinearity, tellurite glass holey fibre », *Electron. Lett.*, vol. 41, no 15, p. 835-837, 2005.
- [126] J. Carcreff et al., « Mid-infrared hollow core fiber drawn from a 3D printed chalcogenide glass preform », *Opt. Mater. Express*, vol. 11, no 1, p. 198, janv. 2021, doi: 10.1364/OME.415090.
- [127] A. Ródenas et al., « Three-dimensional mid-infrared photonic circuits in chalcogenide glass », *Opt. Lett.*, vol. 37, no 3, p. 392-394, 2012.
- [128] M. El-Amraoui et al., « Microstructured chalcogenide optical fibers from As₂S₃ glass: Towards new IR broadband sources », *Opt. Express*, vol. 18, no 25, p. 26655-26665, 2010.
- [129] P. Zhang, J. Zhang, P. Yang, S. Dai, X. Wang, et W. Zhang, « Fabrication of chalcogenide glass photonic crystal fibers with mechanical drilling », *Opt. Fiber Technol.*, vol. 26, p. 176-179, déc. 2015, doi: 10.1016/j.yofte.2015.09.002.
- [130] V. Kumar and H. Singh, "Optimization of rotary ultrasonic drilling of optical glass using Taguchi method and utility approach", *Engineering Science and Technology*, 2019.

Table des figures

| | |
|---|-----------|
| Figure II 1-1 : Absorptions caractéristiques de différents gaz [5]. | 51 |
| Figure II 2-1 : Spectres de transmissions pour différents verres massifs d'environ 5 mm d'épaisseur ayant un intérêt pour des applications dans l'IR ainsi que pour la silice [15]...... | 53 |
| Figure II 2-2 : Evolution de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 en fonction de l'indice de réfraction linéaire n pour différents verres (le tableau 2-1 récapitule la longueur d'onde à laquelle ces indices sont mesurés). | 54 |
| Figure II 2-3 : Limites de transparences aux grandes longueurs d'ondes sur différents verres massifs (épaisseur des échantillons \approx 5mm), comprenant les différentes familles de verres de chalcogénures (sulfure, séléniure, tellurure) [83]. | 56 |
| Figure II 3-1 : Photographie d'un holder en silice dans lequel est inséré une préforme de chalcogénure avant son étirage. | 61 |
| Figure II 3-2 : Schéma d'une tour de fibrage. | 62 |
| <i>Figure II 3-3 : Début du procédé de fibrage [115].</i> | <i>62</i> |
| Figure II 3-4 : Illustrations des méthodes du Rod in Tube (a) et du double creuset (b). | 63 |
| Figure II 3-5 : Illustration de la fabrication d'une préforme microstructurée en chalcogénure à l'aide d'un moule en silice [94]. | 65 |
| Figure II 3-6 : Illustration de la méthode par extrusion [125]. | 65 |
| Figure II 3-7 : Photographie d'une section transverse de la fibre creuse obtenue à l'aide de la technique d'impression 3D. | 66 |

Chapitre 3

Fabrication de verres et de fibres dans le système Ge-Se-Te

Chapitre 3 : Fabrication de verres et de fibres dans le système Ge-Se-Te

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Introduction..... | 76 |
| 1.1 | Choix des séléniures..... | 76 |
| 1.2 | Le système ternaire Ge-Se-Te..... | 77 |
| 2 | Synthèses et purifications de verres de chalcogénures..... | 79 |
| 2.1 | Verre de chalcogénure non purifié..... | 79 |
| 2.1.1 | Principe de la synthèse des chalcogénures..... | 79 |
| 2.1.2 | Programme thermique de synthèse des verres <i>Ge-Se-Te</i> | 80 |
| 2.1.3 | Pertes optique des verres de chalcogénures et décapage à chaud des éléments..... | 82 |
| 2.2 | Etapas de purifications..... | 84 |
| 2.2.1 | Introduction..... | 84 |
| 2.2.2 | Distillations sous vide dynamique et statique..... | 86 |
| 2.2.3 | Utilisation d'agents purificateurs..... | 89 |
| 2.2.4 | Protocole de synthèse des GST..... | 90 |
| 3 | Préparation des préformes et étirage des fibres Ge-Se-Te pour l'IR..... | 91 |
| 3.1 | Préparation des préformes..... | 91 |
| 3.2 | Caractérisations de la fibre..... | 93 |
| 4 | Indices et dispersions de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ et $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$..... | 97 |
| 4.1 | Calcul de l'indice par la relation de Clausius-Mossoti..... | 97 |
| 4.2 | Mesures d'indices..... | 98 |
| 4.2.1 | Ellipsométrie..... | 98 |
| 4.2.2 | Couplage par prisme..... | 100 |
| 4.3 | Dispersion des fibres..... | 103 |
| 5 | Conclusion..... | 104 |

1 Introduction

Les verres de chalcogénures sont très souvent choisis pour leurs propriétés lorsqu'il s'agit de générer un SC le plus loin possible dans l'IR. Certaines compositions telles que As_2S_3 [1], As_2Se_3 [2] et $Ge-As-Se-Te$ [3] ont démontré leur fort potentiel pour la SCG dans le MIR.

Cependant, il faut remarquer que toutes ces compositions comportent au moins un élément susceptible de poser problème d'un point de vue sécurité, environnemental et santé. L'arsenic As , l'antimoine Sb ainsi que leurs composés sont considérés comme des polluants pour l'environnement [4, 5]. L'arsenic est cancérigène, ou supposé l'être [6] tandis que l'antimoine est reconnu comme étant reprotoxique [7]. Ceux-ci sont largement utilisés dans les verres de chalcogénures dits « courants ». Par conséquent, il faut porter une grande attention à la sécurité lorsqu'on utilise de tels éléments au laboratoire, notamment lors des étapes de préparation du verre, des tests de performances ainsi que lors de l'étirage du verre [8–10].

Ces éléments ne sont pas compatibles avec les exigences environnementales de la réglementation européenne REACH [11] (Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals). Cette réglementation concerne principalement les industriels et a pour objectif de limiter l'emploi de substances toxiques avérées ou présentant des risques potentiels établis.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette logique en travaillant sur des verres dépourvus d'éléments à risques, ceci dans la continuité des travaux de Arnaud Lemièrre [12].

1.1 Choix des séléniures

De par leur large transmission dans l'IR, les tellures semblent être les matériaux les plus adéquats lorsqu'il s'agit de générer des effets non-linéaires dans l'IR. En effet, les liaisons covalentes $Ge-Te$ majoritaires dans un verre de tellure induisent une barrière multiphonon de très basse énergie permettant une transmission au-delà de 25 μm sur échantillon massif [13, 14].

Dans les séléniures, même si l'ajout de sélénium (en proportion supérieure à 50 %) dans un système $Ge-Se-Te$ entraîne un déplacement du gap optique vers le visible/proche IR, ces matériaux transmettent toujours jusqu'à 17 μm grâce aux liaisons $Ge-Se$ [15]. Ainsi, la fenêtre de transparence atmosphérique comprise entre 8 et 12 μm est couverte avec un verre de séléniure.

En revanche, les verres contenant peu de sélénium (< 10%) ont une barrière multiphonon qui reste associée aux liaisons $Ge-Te$ (d'où une transmission jusqu'à 22 μm [16]). Ces verres possédant un indice de réfraction inférieure à celui des tellures, leur transmission sera plus élevée : la transmission maximale des verres riches en sélénium est de 65 % ($n=2,5$) alors que les verres riches en tellure atteignent une transmission de 50 % [17]. Par conséquent, l'efficacité de couplage de la lumière dans les fibres de séléniures sera plus importante, favorisant ainsi les expériences de génération de supercontinuum.

Une étude réalisée sur couches minces montre que la substitution du tellure par du sélénium dans le système $Ge-Se-Te$ permet d'augmenter la stabilité thermique du verre tout en gardant la même température de transition vitreuse T_g [16]. Un verre de composition $Ge_{20}Se_3Te_{77}$ possède ainsi la même T_g (environ 155 °C) tout en étant plus stable face à la cristallisation ($\Delta T = 106$ °C contre 79°C pour 0% Se). Il a d'ailleurs été montré que les compositions $Ge_{20}Se_xTe_{80-x}$ avec $50 < x < 80$ % at. ne présentent pas de pic de cristallisation, sauf pour la composition $Ge_{20}Se_{50}Te_{30}$. Les compositions du système $Ge-Se-Te$ riches en sélénium semblent donc être plus faciles à mettre en œuvre grâce à la plus grande stabilité thermique qu'elles apportent. De plus, le verre $GeTe_4$ est difficile

à étirer sous forme de fibre optique à cause de sa faible stabilité envers la cristallisation ($\Delta T = 79\text{ °C} < 100\text{ °C}$).

Tous ces constats nous ont conduit à privilégier les verres de séléniures pour ces travaux de thèse.

1.2 Le système ternaire Ge-Se-Te

Le sélénium et le tellure occupent respectivement la 34^{ème} et la 52^{ème} place dans le tableau périodique des éléments. Le tellure a été découvert en 1782 par Franz Joseph Müller von Reichenstein, le sélénium fut découvert plus tard en 1817 par Jöns Jakob Berzelius (figure III 1-1). Ces deux solides gris ont la particularité de voir leur conductivité électrique augmenter lorsqu'ils sont éclairés, on parle de semi-conducteurs photo-sensibles. Le sélénium est classé dans les non-métaux alors que le tellure est un métalloïde, donc ni un métal, ni un non-métal. Le tellure présente cependant un caractère plus métallique que le sélénium.

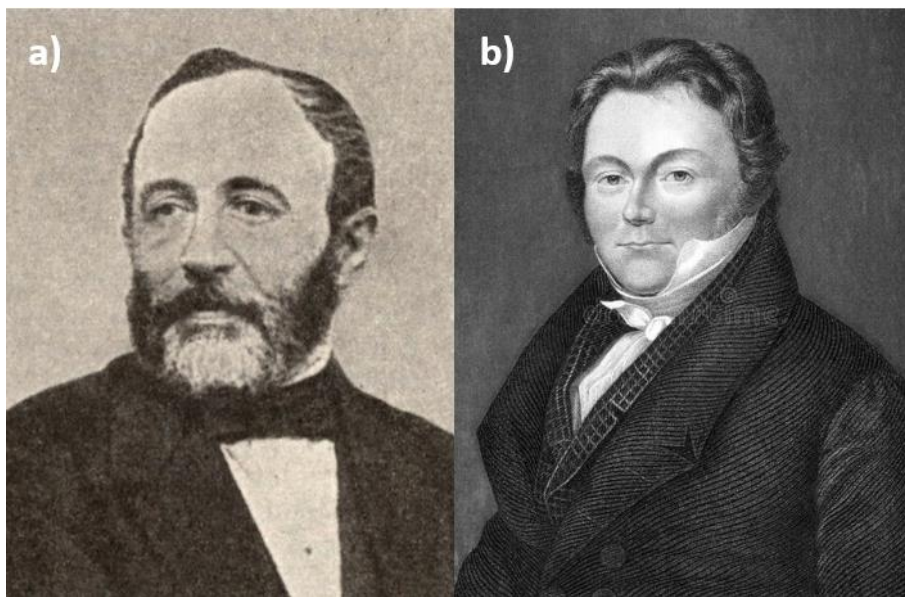


Figure III 1-1 : Découverte du tellure par Franz Joseph Müller von Reichenstein (a) et du sélénium par Jöns Jakob Berzelius (b).

A l'état cristallin, ces deux éléments présentent la même structure hexagonale possédant des chaînes hélicoïdales Te_n et Se_n . Le système Se-Te présente une structure monodimensionnelle se traduisant par de faibles propriétés mécaniques. Sachant que plus la coordinence est élevée, plus les propriétés mécaniques sont bonnes, et partant du fait que la coordinence du tellure et du sélénium est généralement de 2, on cherchera à travailler avec un verre ternaire comprenant un élément de plus forte coordinence. C'est par exemple le cas du germanium qui est un élément tétravalent de structure cubique. Les propriétés mécaniques, mais aussi thermiques du réseau vitreux sont améliorées grâce à la présence de germanium. Cet élément entraîne la réticulation du réseau vitreux en reliant les chaînes atomiques entre elles. L'organisation passe alors d'une structure covalente bidimensionnelle (2D) avec des liaisons faibles de type Van Der Waals dans la 3^{ème} direction à un réseau tridimensionnel (3D) principalement covalent.

Dans un premier temps, le système *Ge-Se-Te* a été étudié en 1967 sous forme de cristal [18]. Ce système a ensuite été étudié en tant que matériaux vitreux du fait de son important effet Kerr optique (100 fois plus important pour $Ge_{25}Se_{65}Te_{10}$ comparé à la silice [19]).

De nombreux travaux sur les verres $GeTe_4$, $GeSe_4$ et d'autres compositions du système $Ge-Se-Te$ [13, 18–25] ont démontré leur potentiel pour des applications comme la génération de supercontinuum par exemple. De nombreuses compositions correspondant à un mélange stœchiométrique entre les deux verres binaires $GeSe_4$ et $GeTe_4$ sont également vitrifiables. La figure III 1-2 montre l'existence de deux zones vitrifiables pour une proportion donnée de 20 % de germanium. Nous avons opté pour deux compositions appartenant à la région riche en sélénium : $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ en tant que verre de gaine qui correspond à un mélange 87,5% $GeSe_4$ - 12,5% $GeTe_4$ et $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ en tant que verre de cœur qui résulte du mélange 75% $GeSe_4$ -25% $GeTe_4$.

Comme mentionné précédemment, l'utilisation des compositions $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ et $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ pour les verres de cœur et de gaine respectivement résulte d'un choix comprenant la stabilité envers la cristallisation, la transparence dans l'IR, l'absence d'arsenic et d'antimoine en accord avec la réglementation REACH, un meilleur confinement grâce à la présence de tellure qui augmente l'indice linéaire ainsi que la non linéarité. Ces deux derniers points nous ont conduit à ne pas utiliser $GeSe_4$ qui peut être correctement purifié et étiré [23]. Pour finir, ces compositions correspondent à un mélange stœchiométrique de $GeSe_4$ et $GeTe_4$ permettant de calculer leur indice grâce à la relation de Clausius-Mossoti. Les indices de $GeSe_4$ [26], $GeTe_4$ [27] sont les données de départ pour calculer l'indice via la relation de Clausius-Mossoti, comme expliqué dans le paragraphe 4.2 de ce chapitre.

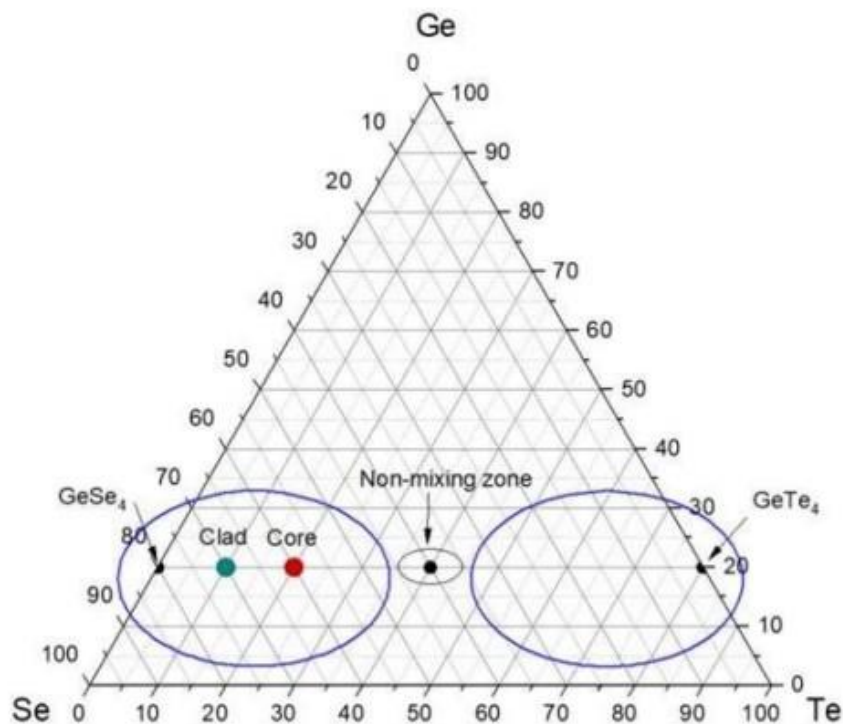


Figure III 1-2 : Représentation du diagramme ternaire $Ge-Se-Te$ avec les deux régions entourées en bleu correspondant aux zones de vitrifications de ce système [16]. Les compositions de cœur et de gaine sont indiquées sur ce diagramme.

Ce chapitre décrit les étapes de synthèses et de purification de ces verres, étapes nécessaires lorsqu'on cherche à générer des supercontinua s'étendant le plus loin possible dans le MIR.

2 Synthèses et purifications de verres de chalcogénures

2.1 Verre de chalcogénure non purifié

2.1.1 Principe de la synthèse des chalcogénures

Un verre de chalcogénure se démarque des autres verres par les conditions spécifiques de sa synthèse qui doit éviter au maximum la contamination des éléments en opérant sous vide. En effet ce ne sont pas des verres d'oxydes, on ne peut donc pas les obtenir par une synthèse en atmosphère oxydante tel que l'air ambiant. Remarquons que les éléments, appelés précurseurs, ne doivent pas être sous forme de poudre car cela induit une augmentation de leur surface spécifique et donc un risque d'oxydation plus élevé. Ils sont stockés sous atmosphère contrôlée afin de limiter l'adsorption de molécules d'eau en surface. Les éléments sont caractérisés par une pureté de 5N (99,999%). Notons que la pureté mentionnée sur les flacons des échantillons ne concerne que les impuretés métalliques. Les impuretés inorganiques et les oxydes ne sont quant à elles pas quantifiées. De plus les éléments chalcogènes sont volatiles (voir tableau 2-1), rendant la synthèse en creuset ouvert difficile car elle conduit à des écarts importants à la stœchiométrie de départ. En travaillant sous vide au sein d'une ampoule en silice fermée, les molécules d'eau et d'oxygène de l'air ne contaminent pas les éléments qui forment le verre par réaction à haute température et permet de s'affranchir des inconvénients liés à la volatilité des éléments chalcogène. Ces conditions permettent donc d'assurer de bonnes propriétés optiques pour le verre en évitant une pollution par des espèces absorbantes tout en respectant la stœchiométrie de départ. Cette technique est celle retenue dans ce travail de thèse même s'il existe d'autres méthodes de synthèses. Il est en effet possible d'obtenir un matériau vitreux transparent dans l'IR en utilisant les principes de mécanosynthèse et de densification à chaud [28].

L'ampoule en silice, qui fait office de creuset, doit être nettoyée au préalable en employant des rinçages successifs d'acide fluorhydrique HF et d'eau distillée. Cette étape est nécessaire pour limiter les poussières résiduelles de silice en surface du tube suite à l'étape de fabrication du montage réalisée à l'aide d'un chalumeau.

Le montage nécessaire à la synthèse est illustré par la figure III 2-1(a). Il consiste en un tube de silice contenant les éléments formant le verre, relié à une pompe à vide. La silice est en effet un matériau chimiquement inerte lorsque la température n'excède pas 900 °C. Un piège, constitué d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide, se trouve entre ces deux éléments. Ce dernier permet de capturer par condensation les éventuels produits volatils provenant des éléments.

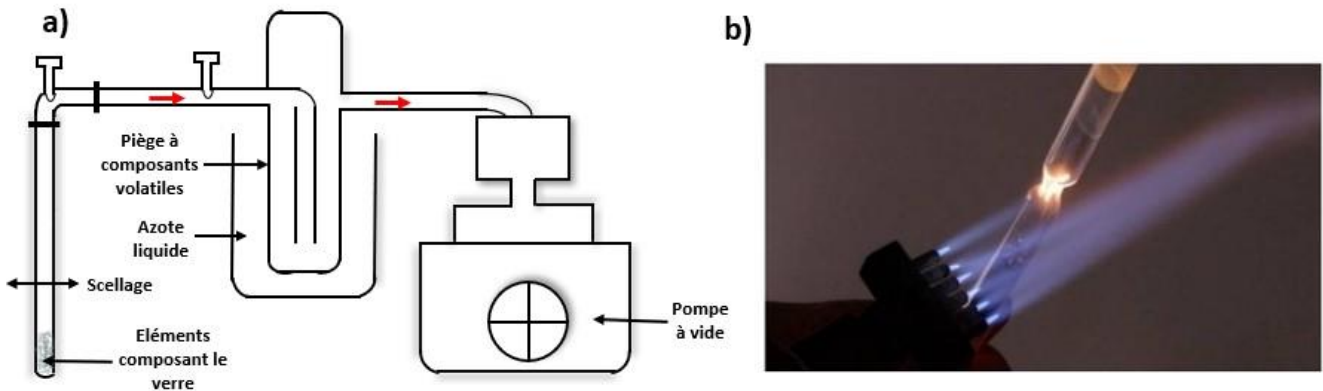


Figure III 2-1 : Schéma illustrant le montage nécessaire à la synthèse des chalcogénures (a) et photo d'un scellage réalisé au chalumeau (b).

La pompe à vide turbo moléculaire permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar. Comme indiqué sur la figure, le tube de silice est scellé à l'aide d'un chalumeau (figure III 2-1 (b)) au-dessus des éléments constituant le verre. Une fois scellée, cette ampoule contenant les éléments est placée dans un four tubulaire à bascule. Celui-ci permet d'imposer une température allant jusqu'à 900 °C, tout en basculant pour assurer l'homogénéité du bain fondu.

Il est ensuite nécessaire de refroidir brutalement le tube de silice (dans de l'eau par exemple) afin d'obtenir un verre. Cette étape correspond à une trempe thermique et impose un choc thermique au verre. Des contraintes mécaniques sont alors générées dans le matériau vitreux. L'étape de recuit, consistant à appliquer un palier isotherme à une température proche de la T_g du verre, est ensuite réalisée afin de relaxer les contraintes mécaniques apparues lors de la trempe thermique. Finalement, le tube de silice contenant le verre de chalcogénure est refroidi lentement jusqu'à température ambiante. Suite à ces étapes, le verre de chalcogénure est extrait de l'ampoule.

2.1.2 Programme thermique de synthèse des verres *Ge-Se-Te*

Les paramètres de la synthèse, à savoir le profil thermique, la température de trempe ainsi que la température et la durée du recuit dépendent de la composition du verre. Une veille bibliographique ainsi que de nombreux essais ont donc été réalisés pour synthétiser des verres *Ge-Se-Te* lors de ces travaux de thèses. La figure III 2-2 présente les paramètres de synthèses utilisés.

Une première synthèse de 50 g d'un verre de $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ ou de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ dans un four basculant à 850 °C, température en dessous de laquelle le fond continu d'atténuations des fibres *Ge-Se-Te* est systématiquement élevé (> 10 dB/m), pendant 9 heures a lieu suivant le programme de température présenté sur la figure III 2-2. La montée à 950°C permet la réaction de tous les éléments dans l'ampoule de synthèse, en particulier le germanium. L'application d'une température de 950 °C reste ponctuelle car la silice devient réactive à cette température et peut donc diffuser au sein de notre verre, ce qui entraînerait d'avantage d'impuretés. Cette montée en température jusqu'à 950 °C est cependant utile pour s'assurer qu'il n'y a plus aucun infondu résiduel de germanium. Une fois la synthèse réalisée, la température est diminuée lentement (1°C/min) jusqu'à atteindre la température de trempe de 575 °C. Pour des raisons de temps, ces problématiques n'ont pas été approfondies étant donné que ces conditions de synthèses ont permis d'obtenir des verres présentant des qualités optiques suffisantes.

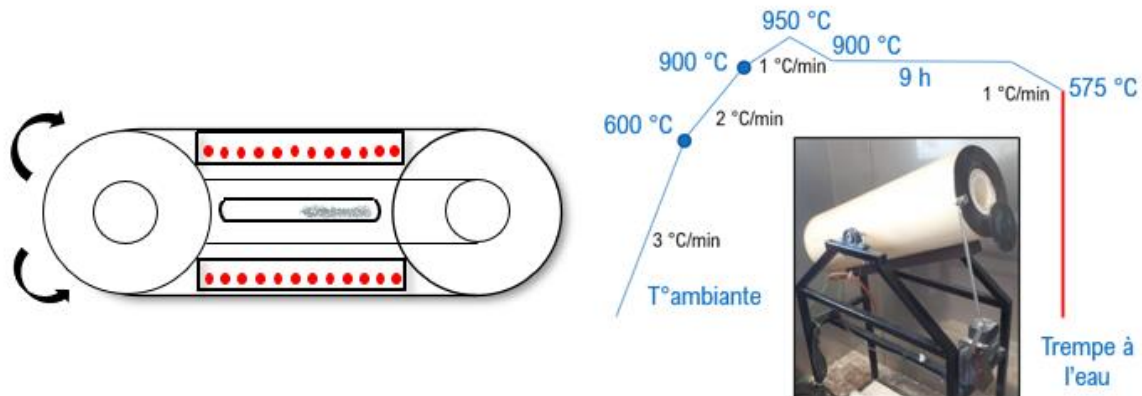


Figure III 2-2 : Four à bascule et cycle thermique employé lors de la synthèse.

Une fois la synthèse terminée, une trempe dans l'eau est réalisée à 575 °C pendant quelques secondes. Cette température permet de limiter le rétreint du verre de chalcogénure obtenu après la trempe. Ce rétreint, inévitable, est dû au fait que le verre sur le bord de l'ampoule se refroidit plus rapidement que le verre situé en son centre. Enfin, cette température est supérieure au liquidus du mélange et permet donc d'éviter une éventuelle cristallisation du verre.

Cette trempe est suivie par une étape de recuit à une température proche de la température de transition vitreuse du verre (T_g), à 155 °C et pendant 12 heures, afin de relaxer les contraintes mécaniques emmagasinées dans le verre lors de la trempe.



Figure III 2-3 : Ampoule de silice contenant un verre de chalcogénure après l'étape de recuit avec une trempe dans l'eau réalisée à deux températures différentes : 575 °C (a) et 600 °C (b).

La figure III 2-3 illustre l'impact de la température de trempe sur l'aspect du verre se trouvant dans l'ampoule de silice. Une trempe réalisée à 600 °C entraîne des éclaboussures de verre dans l'ampoule (figure III 2-3 b). Ce cas de figure ne permet pas d'envisager un étirage de la préforme puisque la longueur de la partie pleine de la préforme est alors trop faible. Remarquons que, connaissant la densité du verre de chalcogénure ($4,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$), une masse de 50 g permet d'obtenir 5,5 cm de longueur avec un diamètre de 16 mm, ce qui convient pour avoir une préforme assez longue pour être étirée sous forme de fibre optique par la suite.

Des essais ont été réalisés à d'autres températures pour la trempe du verre dans l'eau afin d'éviter le phénomène d'« éclaboussure » dans l'ampoule de silice. Il n'est cependant pas possible de diminuer la température de manière trop importante car le verre de chalcogénure risque de cristalliser. Des trempes réalisées à 575 °C ont permis d'obtenir un verre non fissuré (figure III 2-3 a) permettant, après ouverture de l'ampoule de silice, d'obtenir un barreau suffisamment long pour être étiré sous forme de fibre optique.

2.1.3 Pertes optique des verres de chalcogénures et décapage à chaud des éléments

Comme décrit au début de la partie 2, les oxydes potentiellement présents à la surface des précurseurs doivent être éliminés, ou du moins limités. On peut tirer profit des tensions de vapeurs élevées de certains de ces oxydes, comme c'est le cas pour SeO_2 par exemple. Il est donc intéressant de décapage à chaud le sélénium afin d'éliminer ces oxydes préalablement à la synthèse du verre.

Cette technique repose sur le fait que certains oxydes métalliques présentent des pressions de vapeur supérieures au métal en question [23]. Le tableau 2-1 illustre ces propos en présentant les pressions de vapeur du sélénium, de l'arsenic et de leur oxyde respectif. Il est alors possible d'évaporer les oxydes en effectuant un décapage sous vide secondaire du fait de la volatilité importante des oxydes par rapport à leur métal respectif. L'exemple de l'arsenic est indicatif puisqu'il ne rentre pas dans la composition de nos verres, mais cet élément intervient fréquemment dans de nombreuses compositions de chalcogénures. Par conséquent, la technique du décapage à chaud de l'arsenic est couramment employée.

Une fois ce décapage à chaud réalisé, les oxydes se retrouvent dans un piège refroidi à l'azote liquide, placé juste avant la pompe à vide (figure III 2-4). L'étape du décapage à chaud permet d'éliminer les oxydes volatiles ainsi que les espèces adsorbées en surface des éléments.

Tableau 2-1 : Pressions de vapeur (en mm Hg) entre l'arsenic, le sélénium et leur oxydes respectifs à différentes températures [29].

| Température (°C) | 200 | 250 | 300 |
|------------------------------------|-------|------|--------|
| <i>Se</i> | 0,004 | - | 0,24 |
| <i>SeO₂</i> | 1,89 | - | 200,05 |
| <i>As</i> | - | 0,01 | 0,12 |
| <i>As₂O₃</i> | - | 6,47 | 49,19 |

Remarquons que l'oxyde de tellure (TeO_2) est moins volatile que le tellure métallique Te [30], ce qui est également le cas pour le germanium Ge . Pour ces deux éléments, il s'agit principalement de désorber l'eau qui se trouve sur leur surface.

Tout d'abord, les éléments ont été séparément décapés à chaud sous vide secondaire (10^{-5} mbar). Selon la configuration de synthèse choisie, l'élément décapé doit pouvoir être transféré d'une ampoule à une autre. C'est pourquoi il ne faut pas que celui-ci fonde lors du décapage. En pratique, la température du décapage est vérifiée de manière continue à l'aide d'un thermocouple.

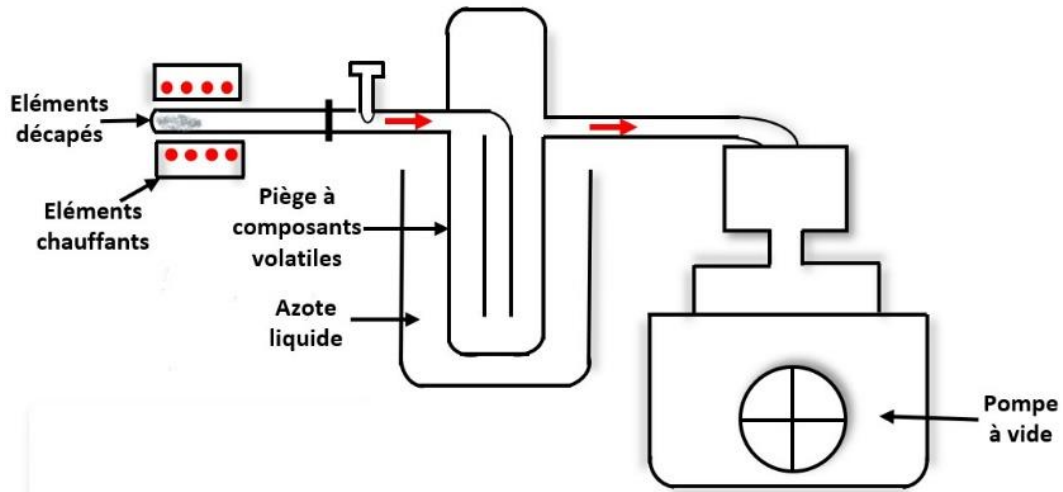


Figure III 2-4 : Montage permettant le décapage des éléments sous vide secondaire.

Dans le cadre de ces travaux, le décapage du sélénium a été réalisé à 179 °C ($T_{\text{fus(Se)}} = 190 \text{ °C}$) et le tellure a été décapé à 390 °C ($T_{\text{fus(Te)}} = 450 \text{ °C}$) pendant une durée d'environ quatre heures. La température d'évaporation de l'oxyde de germanium est trop importante pour le four mis à disposition au laboratoire, mais un décapage du germanium à 600 °C permet tout de même de désorber l'eau. Une fois décapés, ces éléments sont introduits dans une ampoule en silice connectée à une pompe turbo moléculaire.

Malgré tout, des absorptions résiduelles liées à la présence de liaisons chimiques (*As-O*, *Ge-O*, *S-H*, *Se-H* etc ...) et d'hydroxyles rendent nécessaires d'autres étapes de purifications. La figure III 2-5 issue des travaux de Jiang et al. [25] compare les courbes d'atténuations d'un verre $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ avant et après décapage des éléments de départ. La courbe en rouge obtenue après décapage montre clairement qu'il reste des absorptions au sein du verre. Néanmoins, toutes les bandes d'absorptions ont été réduites sauf celles liées au CO/CO_2 et à la liaison *Se-H*. Selon l'auteur, le pic attribué à CO/CO_2 est dû à l'atmosphère durant la mesure et celui du pic *Se-H* s'explique par la formation de liaisons *Se-H* durant la phase de fonte du verre.

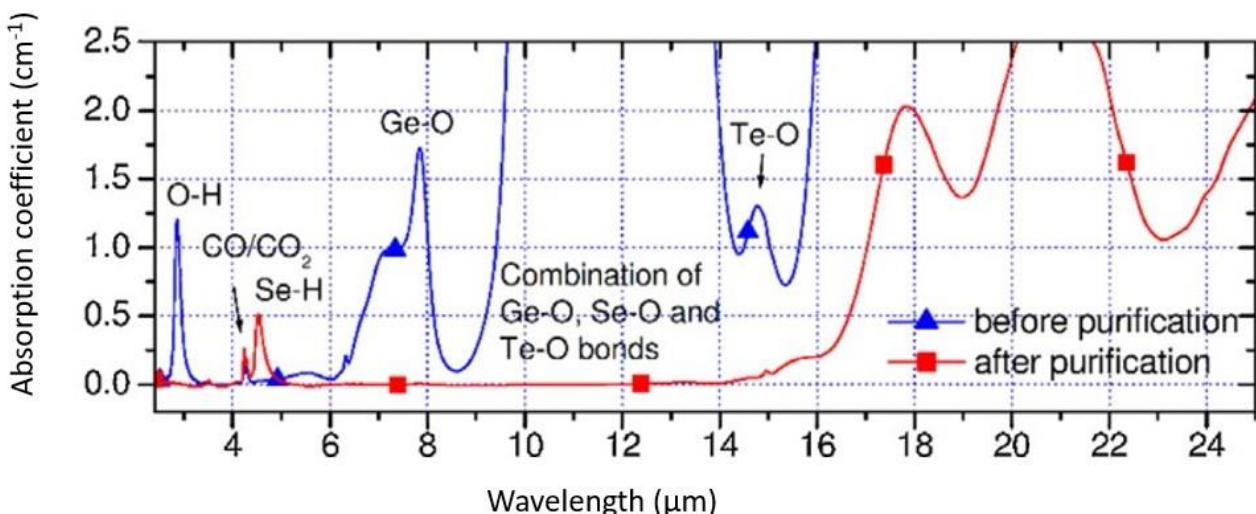


Figure III 2-5 : Spectres d'absorption d'un verre $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ avant et après décapage des éléments de départ [25].

Des méthodes de purifications supplémentaires, à adapter pour chaque composition de chalcogénure, ont été développées ces vingt dernières années [31-34]. Malgré l'étape de décapage à chaud des éléments, il est nécessaire d'employer ces méthodes afin d'obtenir de meilleures caractérisations optiques. Ces étapes de purifications sont présentées dans la prochaine partie.

2.2 Etapes de purifications

2.2.1 Introduction

Les précurseurs de pureté 5N proviennent de chez Umicore (sélénium), Alfa Aesar (germanium) et Fox Chemicals (tellure). La figure III 2-6 montre l'aspect de ces éléments de départ. Contrairement au sélénium qui se trouve sous forme de bille, le germanium et le tellure sont des éclats métalliques d'environ 1 cm de longueur. Malgré les précautions prises, la qualité optique du verre n'est pas suffisante pour des applications utilisant des fibres optiques.



Figure III 2-6 : Précurseurs de départ composant les verres de cœur et de gaine : germanium (a), sélénium (b) et tellure (c).

Mentionnons les sociétés CorActive [35] et IRFlex [36] qui commercialisent des fibres de chalcogénures de haute pureté suite à l'optimisation de leur procédé de purifications pour les verres As_2S_3 et As_2Se_3 .

Une autre méthode, illustrée par la figure III 2-7, consiste à distiller certains éléments seuls, c'est ce que Troles et al. [23] ont réalisé dans le cas du verre $GeSe_4$, en distillant le sélénium de manière isolée.

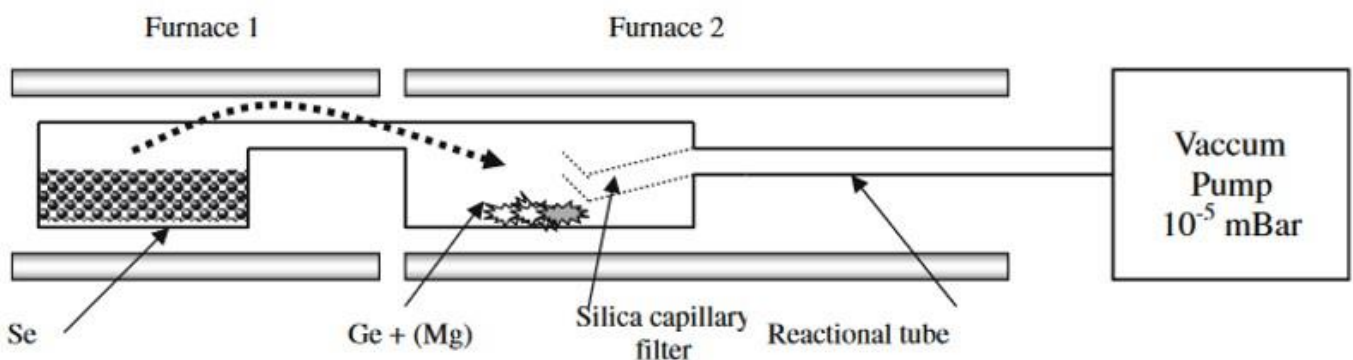


Figure III 2-7 : Montage expérimental pour la purification et la distillation d'éléments avec ajout de magnésium comme agent purificateur [23].

Il est possible de fabriquer des montages en silice avec plusieurs compartiments pour des besoins de purifications par distillation, comme l'illustre la figure III 2-8. Ce montage permet de ne jamais exposer le verre à l'atmosphère durant toute l'étape de distillation à l'aide d'un montage complexe

entièrement sous vide. Des cloisons fines en silice séparent différentes parties du montage et l'opérateur peut les rompre lorsqu'il le souhaite à l'aide d'un aimant présent à l'intérieur du montage. Cet aimant est lui-même encapsulé dans de la silice pour prévenir toute réaction entre l'aimant et le verre.

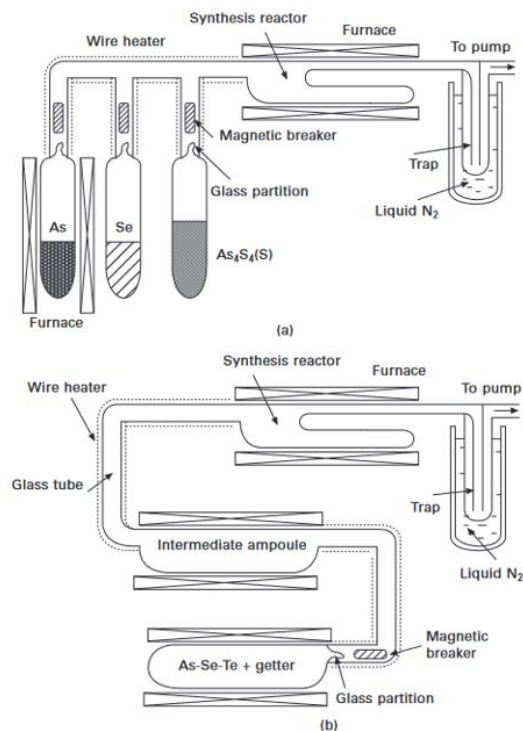


Figure III 2-8 : Montage en silice pour la préparation de verres de chalcogénures purifiés : à partir d'éléments de hautes puretés (a) et à l'aide d'agents purificateurs (b).

Il existe également la méthode de distillation multiple ou reflux d'un élément. El Amraoui [37] réalise de multiples distillations dynamiques du soufre afin de le purifier. Comme indiqué sur la figure III 2-9, le soufre est inséré dans un réservoir muni d'un petit capillaire, utilisé comme filtre lors de l'étape suivante de distillation statique (voir paragraphe 2.2.2), ce réservoir est chauffé sous vide dynamique (c'est à dire connecté à la pompe à vide secondaire, voir paragraphe 2.2.2) à 120 °C, température de fusion du soufre. Après évaporation puis condensation du soufre sur les parois supérieures de l'ampoule (où se trouve un réfrigérant), les impuretés volatiles telles que les substances hydrogénées sont éliminées par le système de pompage. Le soufre condensé en haut de l'ampoule est chauffé de façon à le récupérer dans le réservoir initial. Plusieurs distillations multiples ont ainsi été réalisées.

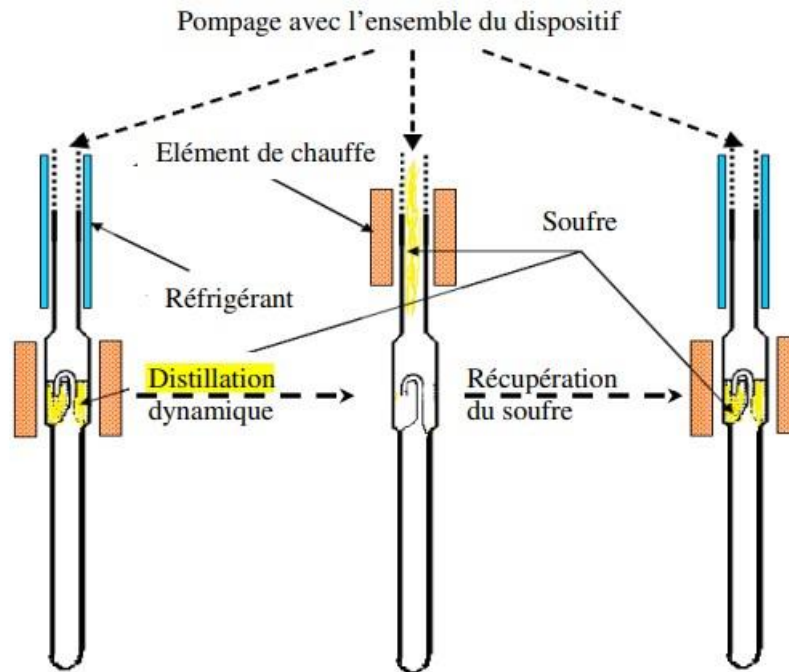


Figure III 2-9 : Montage expérimental permettant d'effectuer de multiples distillations dynamiques du soufre [37].

Certains verres de chalcogénures purifiés sont obtenus en utilisant des composés intermédiaires qui sont plus faciles à distiller. Par exemple, El Amraoui a synthétisé un monosulfure d'arsenic (As_4S_4) puis l'a purifié sous vide afin de former ultérieurement As_2S_3 en ajoutant du soufre ultérieurement [37].

L'utilisation d'halogénures métalliques de type GeI_4 et SbI_3 peut également être adoptée afin de réduire la température et la durée de synthèse du chalcogénure [38].

Toutes ces méthodes, à savoir les distillations multiples, la distillation d'un élément seul, le recours à des composés plus faciles à distiller ou encore la distillation statique, la distillation dynamique et l'utilisation d'agents purificateurs (ces trois dernières méthodes sont décrites dans le prochain paragraphe) sont employées lors de la purification d'un verre de chalcogénure. Il est possible de combiner ces différentes techniques pour obtenir des résultats intéressants de purification.

La prochaine partie présente en détail les méthodes de distillation sous vide dynamique et statique ainsi que l'utilisation d'agents purificateurs.

2.2.2 Distillations sous vide dynamique et statique

Deux types de distillations du verre sont décrites ici : la distillation dynamique qui correspond au cas où l'ampoule de silice est connectée à la pompe à vide et la distillation statique qui se déroule en ampoule scellée (sans raccordement à la pompe à vide). Des agents purificateurs (Al , Mg , $TeCl_4$...) sont utilisés lors des étapes de purifications, l'utilisation de ces espèces est décrite en détail dans la partie 2.2.3. Les distillations permettent d'éliminer les sous-produits liés à l'utilisation d'agents de purification.

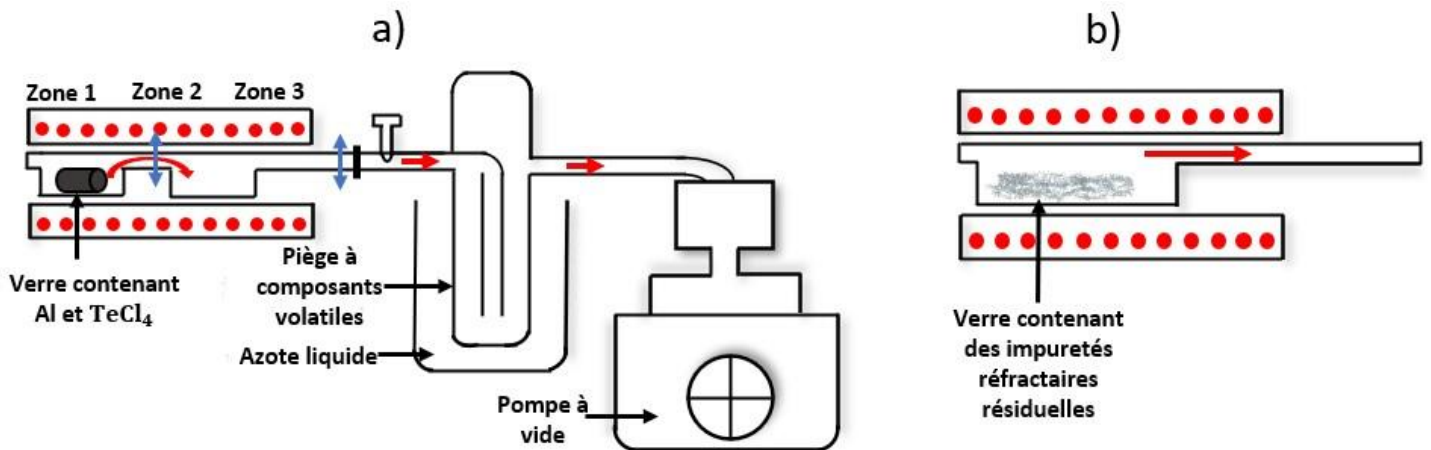


Figure III 2-10 : Etapes de purifications du verre de chalcogénure : distillation dynamique (a) et distillation statique (b).

La distillation dynamique d'un verre (figure III 2-10, a) consiste à capturer les impuretés volatiles du matériau dans un piège à azote liquide tout en éliminant les espèces réfractaires qui restent dans le premier réservoir, situé en zone 1 sur la figure III 2-10 (a). Afin de réaliser cette étape, un montage en silice avec deux réservoirs est fabriqué au laboratoire. Plusieurs essais ont permis de déterminer la géométrie idéale du montage nécessaire à la réalisation d'une distillation la plus efficace possible avec le four composé de 3 zones dont on dispose (four tubulaire ouvrant Carbolite EZS-3G). Le verre est placé dans le premier réservoir, chauffé à l'aide de la zone chauffante 1 du four multizone. La zone 1 du four doit impérativement être chauffée à une température supérieure à celle des zones 2 et 3, de façon à faire condenser les vapeurs de verre formées dans le deuxième réservoir. La partie centrale du four multizone (zone 2) est maintenue entre 100 °C et 250 °C pour que le verre se condense dans le second réservoir tout en évitant la condensation d'impuretés volatiles telles que les espèces hydrogénées. La condensation de ces dernières dans le reste du montage est évitée en maintenant la zone 3 du four à une température supérieure à 100 °C. Les vapeurs d'impuretés volatiles se retrouvent donc dans le piège à azote liquide. La température de la zone 1 augmente progressivement (chauffe de 60 °C par heure environ) jusqu'à 600°C pour un séléniure [34]. Cette étape de purification permet donc de séparer les impuretés réfractaires (Al_2O_3 , SiO_2 , C ...) qui restent dans le premier réservoir des impuretés volatiles (HCl ...) qui condensent dans le piège. La figure III 2-11 illustre la fin de l'étape de distillation dynamique : tout le verre s'est condensé dans le deuxième réservoir en silice. Le montage en silice est finalement scellé de part et d'autre du second réservoir contenant le verre distillé (flèches bleues sur la figure III 2-10, a).



Figure III 2-11 : Fin de la distillation dynamique du verre. Le verre s'est condensé dans le deuxième réservoir en silice.

Le gradient de température du four multizone a été vérifié avant de réaliser les distillations. Ce profil thermique a été établi en entreposant un montage en silice vide dans le four multizone, de façon à simuler les conditions réelles de la distillation dynamique. Dans ce cas, seul le four de gauche (zone 1) a été chauffé. On remarque que la température affichée sur les différentes zones du four est très proche de la température mesurée à l'aide d'un thermocouple. Sur la plage de température comprise entre 20 °C et 650 °C, cet écart entre la valeur affichée et la valeur mesurée est de l'ordre du % (sauf pour des températures de 200, 250 et 300 °C avec le four de gauche, où l'écart est respectivement de 6, 3 et 2,5 %).

Une représentation graphique de l'évolution des températures dans les différentes zones du four est présentée par la figure III 2-12.

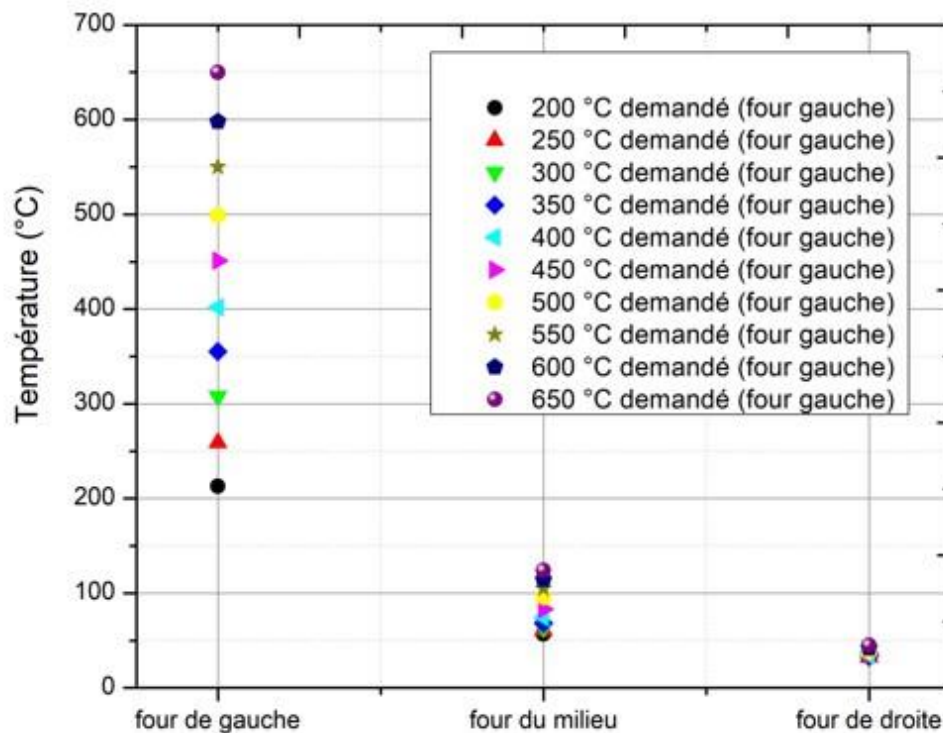


Figure III 2-12 : Représentation graphique du gradient thermique du four multizone.

Une autre distillation, statique cette fois-ci, est réalisée dans le montage en silice précédemment scellé, contenant le verre distillé (figure III 2-10 b). Celui-ci est placé dans un four incliné, le réservoir est dans la partie chauffée du four tandis que le reste de l'ampoule qui constitue le tube de synthèse est placé dans une partie froide (non chauffée). Le four est chauffé graduellement jusqu'à 600 °C environ pour que la totalité du verre se condense dans le tube de synthèse. Le montage est finalement scellé de façon à obtenir le verre distillé dans une ampoule en silice dépourvue de réservoir, qui constitue l'ampoule de synthèse finale (figure III 2-13). Cette étape permet de s'affranchir des résidus d'impuretés réfractaires qui n'ont pas été éliminés lors de la distillation dynamique.

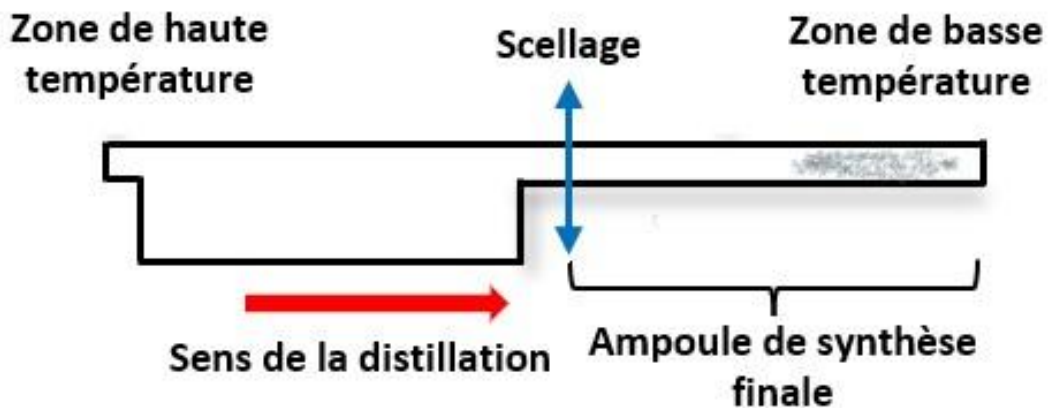


Figure III 2-13 : Etape de distillation statique du verre

2.2.3 Utilisation d'agents purificateurs

Certains éléments présentent une forte affinité pour l'oxygène. Le magnésium et l'aluminium présentent cette caractéristique puisqu'ils peuvent réagir pour former de l'oxyde de magnésium et de l'alumine respectivement [34]. Ces deux oxydes restent à l'état solide durant les étapes ultérieures de distillations du verre car ils sont réfractaires et donc peu volatiles, c'est ce qui permet de les séparer du verre. Par exemple, Troles et al. [23] ajoutent du magnésium lors de l'étape de synthèse.

De la même manière, la proportion d'entités hydrogénées et de groupements hydroxyles peut être diminuée par l'utilisation d'agent purificateur tel que le tétrachlorure de tellure $TeCl_4$. Ce dernier forme du chlorure d'hydrogène (HCl) en réagissant avec les impuretés hydrogénées, comme l'illustre l'équation 2-1. Le HCl qui est volatile est par la suite séparé du verre par une étape de distillation dynamique où il se condense dans le piège à vide refroidi à l'azote liquide.

Il faut noter que $TeCl_4$ présente la particularité de contribuer à la production de tellure lors de la réaction avec une impureté hydrogénée, ce qui n'est pas dommageable pour un verre de composition contenant du tellure, d'autant plus quand les quantités utilisées sont faibles (de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de ppm massique).



Le trichlorure d'aluminium $AlCl_3$ permet également de s'affranchir des oxydes et des impuretés hydrogénées. Le tableau 2-2 montre les différentes études réalisées avec ces agents réactifs pour différentes compositions de verre.

Tableau 2-2 : Espèces réactives contribuant à la purification des verres de chalcogénures.

| Espèces réactives | Intérêt | Références |
|-------------------|----------------------------------|-------------|
| $TeCl_4$ | Capteur d'hydrogène | [31, 33–35] |
| $AlCl_3$ | Capteur d'hydrogène et d'oxygène | [34, 35] |
| Al | Capteur d'oxygène | [31, 33–35] |
| Mg | Capteur d'oxygène | [23] |

Les étapes de distillations permettent d'éliminer ou de réduire fortement toutes les espèces chimiques susceptibles de dégrader la qualité optique du verre et de séparer celui-ci des produits formés par les réactions des agents de purification, à savoir les oxydes réfractaires (Al_2O_3) et le HCl . L'effet de ces agents concernant les absorptions relatives à certaines liaisons chimiques ($O-H$, $Se-H$, $Ge-O...$) est décrit plus loin dans le paragraphe 3.2 de ce chapitre.

2.2.4 Protocole de synthèse des GST

Dans ces travaux, nous avons fait le choix de procéder chronologiquement aux étapes récapitulées dans la figure III 2-14.

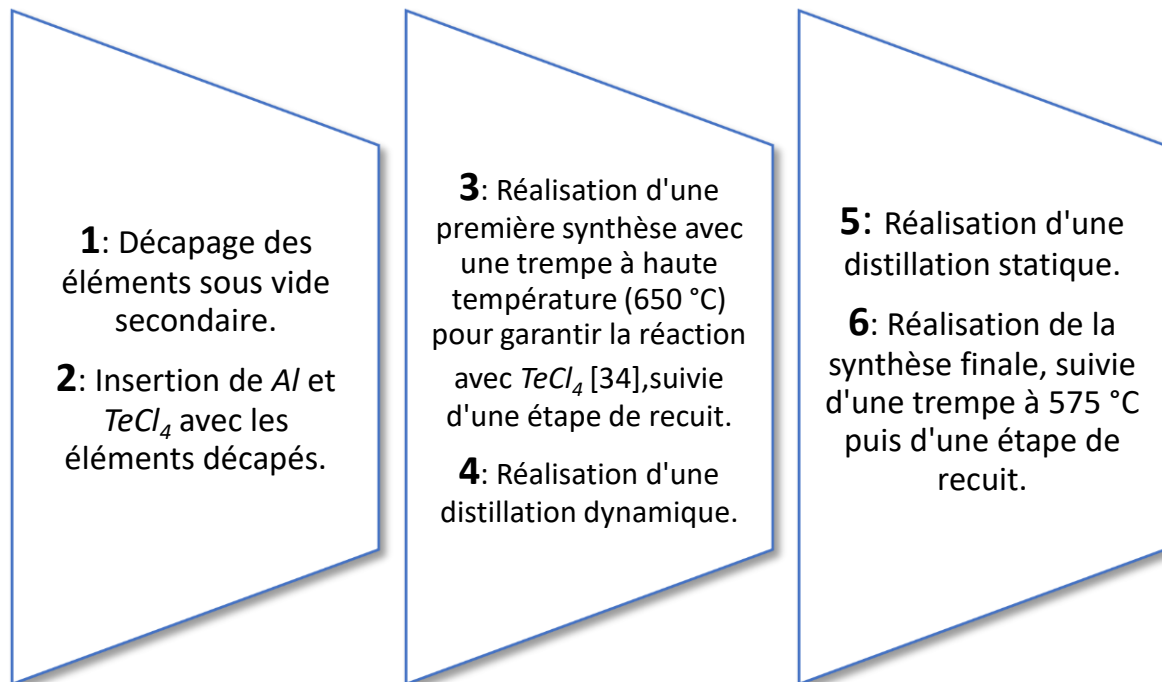


Figure III 2-14 : Schéma présentant chronologiquement le protocole de synthèse des verres $Ge-Se-Te$.

Pour résumer, les précurseurs ont tout d'abord été décapés à chaud afin d'éliminer les oxydes volatiles et les espèces adsorbées en surface des éléments. Une fois décapés, ces éléments ont été introduits dans une ampoule en silice connectée à une pompe turbo moléculaire atteignant une pression de 10^{-5} mbar. Des agents capteurs d'impuretés, à savoir l'aluminium Al et le tétrachlorure de tellure $TeCl_4$, ont été ajoutés à la composition pour réagir respectivement avec les espèces oxydées et hydrogénées.

Après une première synthèse dans un four basculant à 900 °C pendant 9 heures suivi d'une étape de recuit à une température proche de la T_g du verre, une distillation dynamique est réalisée au moyen d'un montage en silice placé sous une pression de 10^{-5} mbar afin d'éliminer les espèces réfractaires et hydrogénées. Le verre distillé est ensuite soumis à une seconde distillation, statique cette fois-ci, afin d'éliminer les espèces réfractaires résiduelles, en effet certaines d'entre elles comme le carbone peuvent, lors de la distillation, subir un phénomène de transport depuis la zone chaude vers la zone froide [39]. Finalement, un affinage du verre à 850-900°C pendant 10h dans un four basculant, suivie d'une trempe puis d'un recuit, sont réalisés.

La figure III 2-15 qui montre la transmission d'un verre $As_{40}Se_{60}$ de 0,184 cm d'épaisseur avec et sans purification, illustre la nécessité de procéder à des étapes de purification.

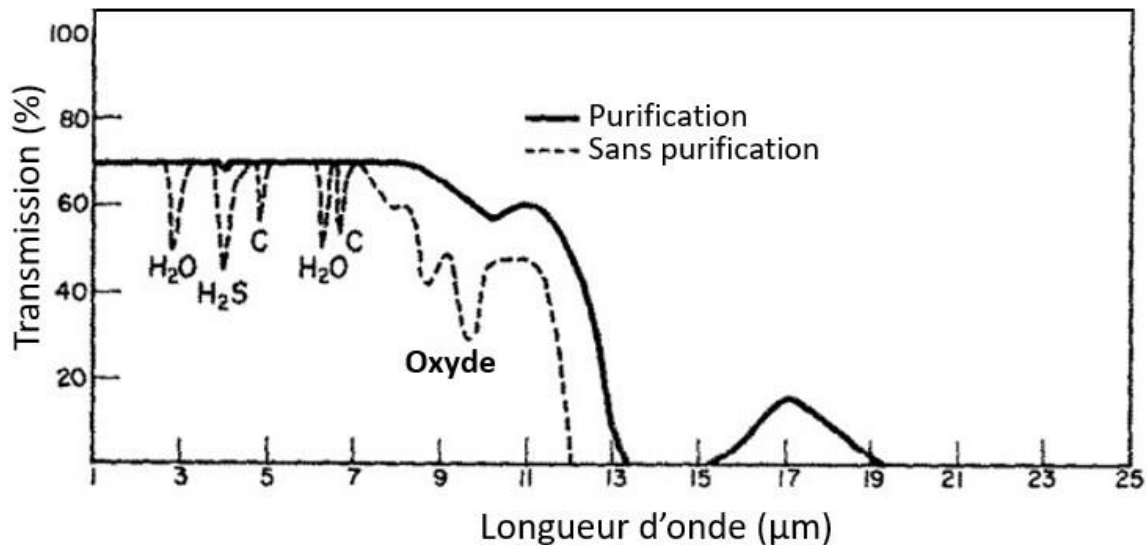


Figure III 2-15 : Impact de la purification sur la transmission d'un verre $As_{40}Se_{60}$ de 0,184 cm d'épaisseur [40].

Après avoir présenté la méthode permettant de caractériser les pertes de nos fibres *Ge-Se-Te*, les atténuations des guides d'onde issus de verre *Ge-Se-Te* purifiés sont présentées dans la partie 3.2.

3 Préparation des préformes et étirage des fibres Ge-Se-Te pour l'IR

3.1 Préparation des préformes

L'étape de perçage des verres de chalcogénures est indispensable lorsque l'on souhaite obtenir des fibres optiques microstructurées ou des fibres à saut d'indice.

Plusieurs essais ont dû être réalisés afin de trouver les bons paramètres de perçage pour la préforme de composition $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$. Un foret de 0,8 mm de diamètre a été utilisé, la profondeur du trou est d'environ 18 mm, ce qui permet d'obtenir ultérieurement une longueur de fibre de plusieurs mètres. La figure III 3-1 montre différentes étapes de l'avancement du perçage d'une préforme destinée à une fibre à cœur suspendu.

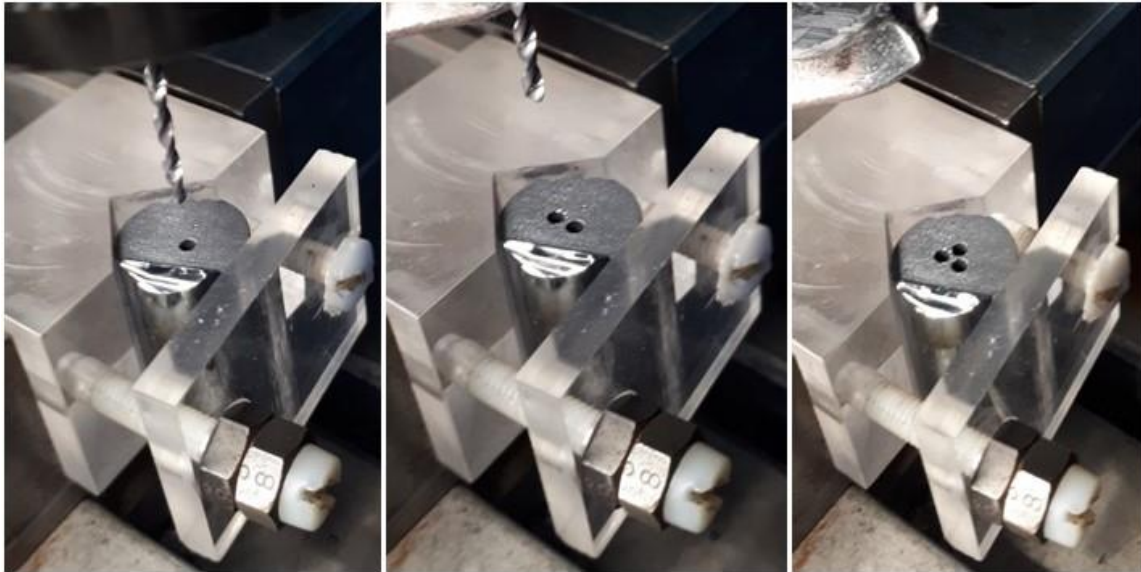


Figure III 3-1 : Perçage de la préforme purifiée de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ avant étirage sous forme de fibre optique à cœur suspendu trois trous.

Rappelons que pour les fibres à saut d'indice, la méthode retenue a été la méthode du Rod in Tube (RiT), décrite dans la partie 3.2 du chapitre 2. Le verre de cœur, de composition $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$, a été étiré sous forme de capillaire plein pour être inséré dans une préforme de gaine ($Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$) préalablement percée en son centre. Un bon ajustement entre le diamètre du trou de la gaine et le diamètre du capillaire de cœur ($780 \mu\text{m}$ pour un trou de $800 \mu\text{m}$) est nécessaire afin d'éviter la présence de défauts à l'interface cœur/gaine après l'étape d'étirage.

La préforme (double indice ou microstructurée) est ensuite installée sur la tour de fibrage présentée dans le chapitre 2. Le fibrage a lieu à environ 350°C sous un flux de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium.

Dans le cas des fibres microstructurées, une pression de gaz allant de 4 à 10 mbar est appliquée dans les trous pour les gonfler.

La figure III 3-2 montre la photographie au microscope optique d'une clive de fibres obtenues : une fibre à cœur suspendu avec un cœur de $5,5 \mu\text{m}$ de diamètre et une fibre à saut d'indice caractérisée par un cœur de $10,4 \mu\text{m}$ de diamètre.

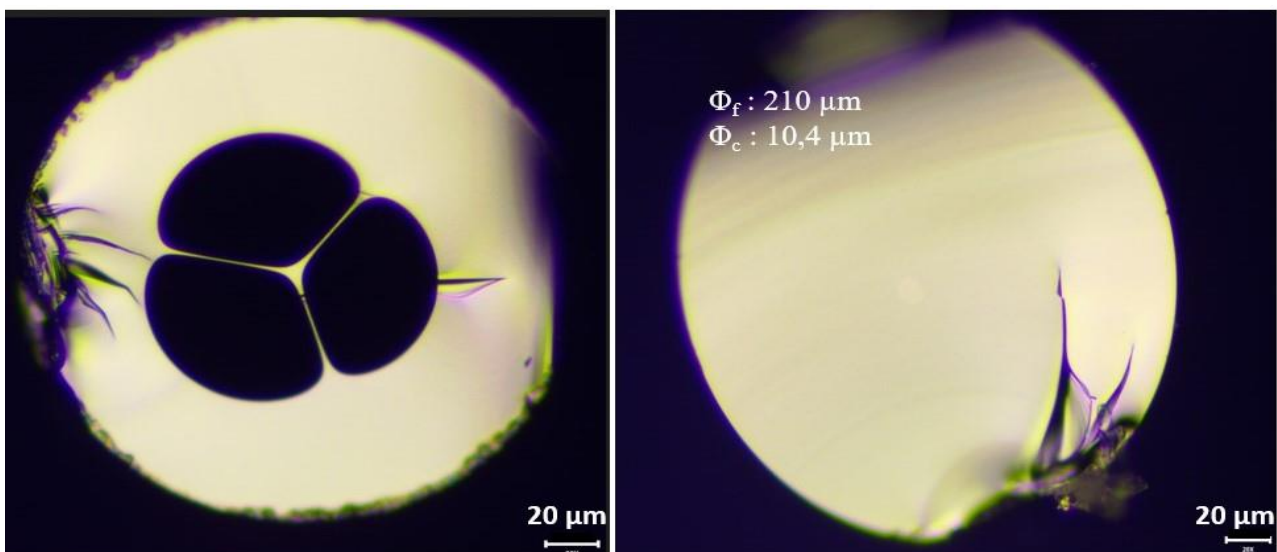


Figure III 3-2 : Photographies au microscope optique d'une fibre à cœur suspendu trois trous ($Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$) et d'une fibre à saut d'indice ($Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$).

Durant le fibrage, des tronçons de fibres sont prélevés afin d'être observés au microscope optique. Cette étape est nécessaire car elle permet d'ajuster les paramètres de fibrages et de détecter d'éventuelles anomalies (défauts à l'interface cœur-gaine, la non-circularité du cœur, gonflement des trous...) Cela est encore plus vrai lors du fibrage de fibre à cœur suspendu trois trous. En effet, la géométrie particulière de cette fibre doit être vérifiée régulièrement afin d'obtenir le résultat attendu en particulier le diamètre du cœur et la largeur des ponts le reliant à la gaine.

3.2 Caractérisations de la fibre

La spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transform Infrared Region) est une technique permettant d'analyser un signal sur une large gamme spectrale dans l'IR. PerkinElmer développa en 1957 le premier spectrophotomètre FTIR permettant d'enregistrer un spectre infrarouge à faible coût. Cette invention, illustrée par la figure III 3-3, a contribué au développement de la spectrométrie dans l'IR.

Un spectrophotomètre FTIR se compose d'une source de lumière émettant dans l'IR (un corps noir), d'un miroir fixe, d'un miroir mobile, d'une lame séparatrice, d'un échantillon et d'un détecteur (voir la figure III 3-4). La lumière est modulée temporellement en amont par un interféromètre de Michelson. Une combinaison de longueurs d'ondes différentes est envoyée à travers l'échantillon à chaque instant par l'interféromètre, via la variation de la position du miroir mobile. L'intensité transmise est mesurée à chaque instant.

Un ordinateur utilisant un algorithme de Fourier permet d'effectuer l'opération inverse afin d'obtenir l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde.

Au laboratoire, nous disposons d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum One composé d'un corps noir Global permettant des mesures sur échantillon massif entre 1.3 et 25 μm qui a été adapté pour des mesures sur fibres optiques.

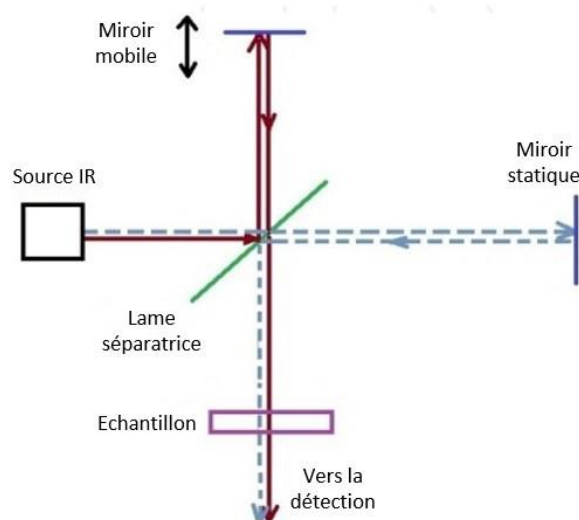


Figure III 3-3 : Représentation schématique d'un interféromètre de Michelson dans sa configuration pour la spectroscopie FTIR .

Nous avons déterminé expérimentalement l'atténuation des fibres optiques par la méthode dite « du cutback. Cette méthode, illustrée par la figure III 3-4, consiste à acquérir différents spectres de transmission pour différentes longueurs de fibres. Le signal d'une source lumineuse est injecté dans la

fibres puis l'intensité est mesurée après une longueur donnée de fibre. L'équation 3-1 permet, après plusieurs itérations de cette étape avec différentes longueurs de fibres, de déterminer l'atténuation. La précision de cette méthode augmente lorsqu'une grande longueur initiale de fibre est utilisée et que de grandes longueurs sont coupées entre chaque mesure.

$$\alpha_{dB/m} = \frac{10}{L_0 - L_1} \cdot \log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (\text{Eq. 3-1})$$

L_0 et I_0 respectivement longueur de fibre et intensité transmise initiale, L_1 et I_1 longueur de fibre après-coupe et son intensité transmise.

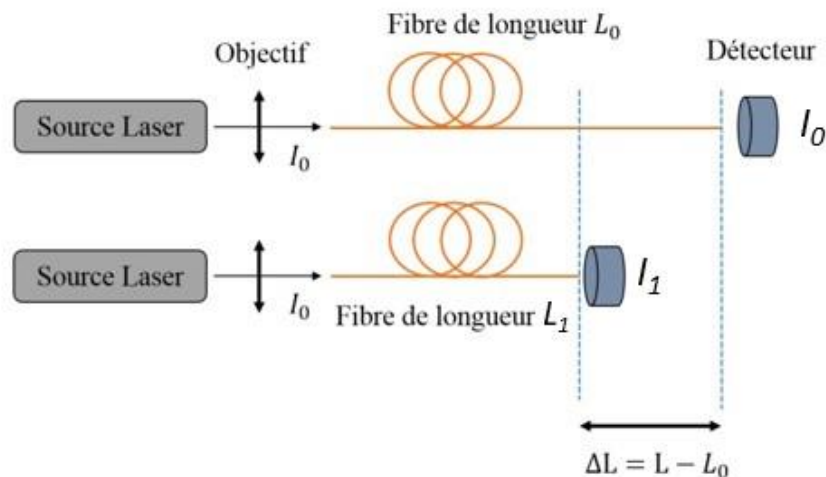


Figure III 3-4 : Schéma illustrant la mesure de l'atténuation d'une fibre par cutback .

La courbe d'atténuation de la fibre permet alors de vérifier sa qualité optique sur la plage de longueur d'onde étudiée.

Une synthèse classique telle que décrite dans la partie 2.1 conduit à une préforme de verre qui présente une qualité optique correcte sur quelques millimètres d'épaisseur. Pour de plus grandes distances d'interaction lumière matière, il est nécessaire de purifier le verre. En effet, l'étirage de cette préforme donne lieu à une fibre de plusieurs mètres. Les pertes optiques sont alors largement amplifiées sur la fibre comparée au massif.

La figure III 3-5 présente l'atténuation d'une fibre monoindice non purifiée et la transmission du verre de cœur de composition $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$. La présence de nombreuses absorptions empêche de réaliser des mesures, c'est pourquoi l'atténuation a été réalisée jusqu'à $4,5 \mu\text{m}$, à l'aide d'un FTIR composé d'une lampe à filament de tungstène émettant de 1 à $4,5 \mu\text{m}$ (NICOLET 6700).

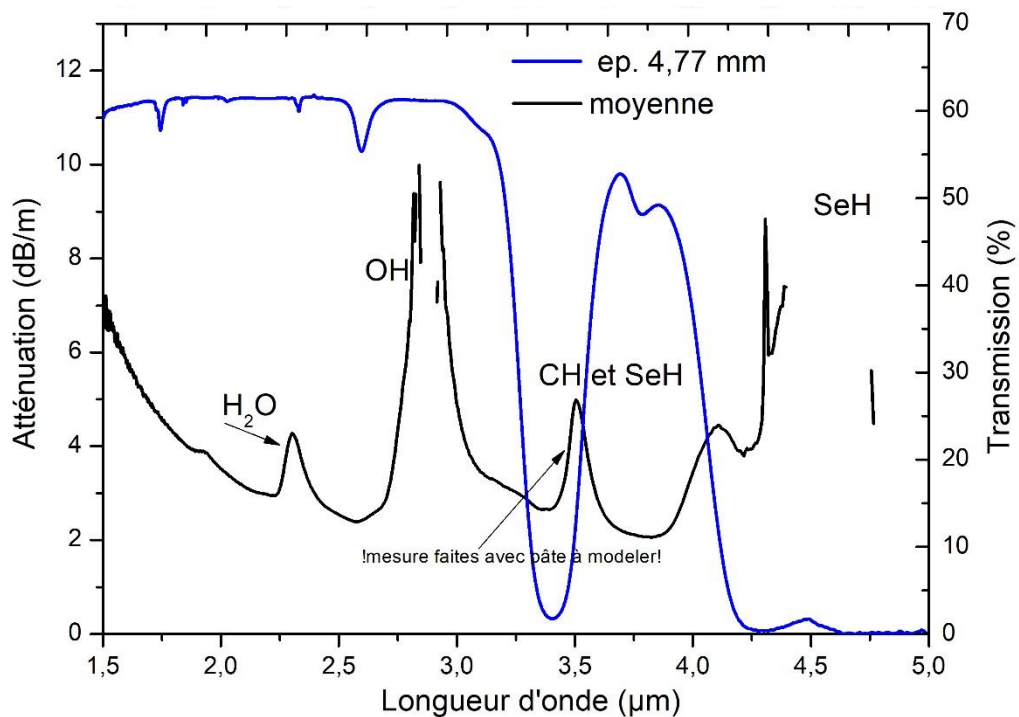


Figure III 3-5 : Atténuation d'une fibre monodisque non purifiée de chalcogénure (en noir) et transmission d'un échantillon massif de 4,77 mm d'épaisseur (en bleu).

La fibre issue du verre non purifiée présente un certain nombre d'absorptions entre 1,5 µm et 5 µm. Comme indiqué sur la figure III 3-5, celles-ci correspondent à la présence de groupements hydroxyles résiduels *O-H* (amplitude de plus de 8 dB/m) et de *Se-H* (amplitude trop importante pour être résolue). Notons également la présence d'une absorption attribuée à la liaison *C-H* à 3,5 µm, qui s'explique par l'utilisation de pâte à modeler durant la mesure.

La figure III 3-6 montre les pertes des fibres monodisques purifiées du verre de cœur et de gaine qui constituent une fibre à saut d'indice en *Ge-Se-Te*. Si on compare cette courbe avec l'atténuation d'une fibre *Ge-Se-Te* non purifiée (figure III 3-5), ces courbes d'atténuations montrent clairement l'impact de la purification sur les pics d'absorption.

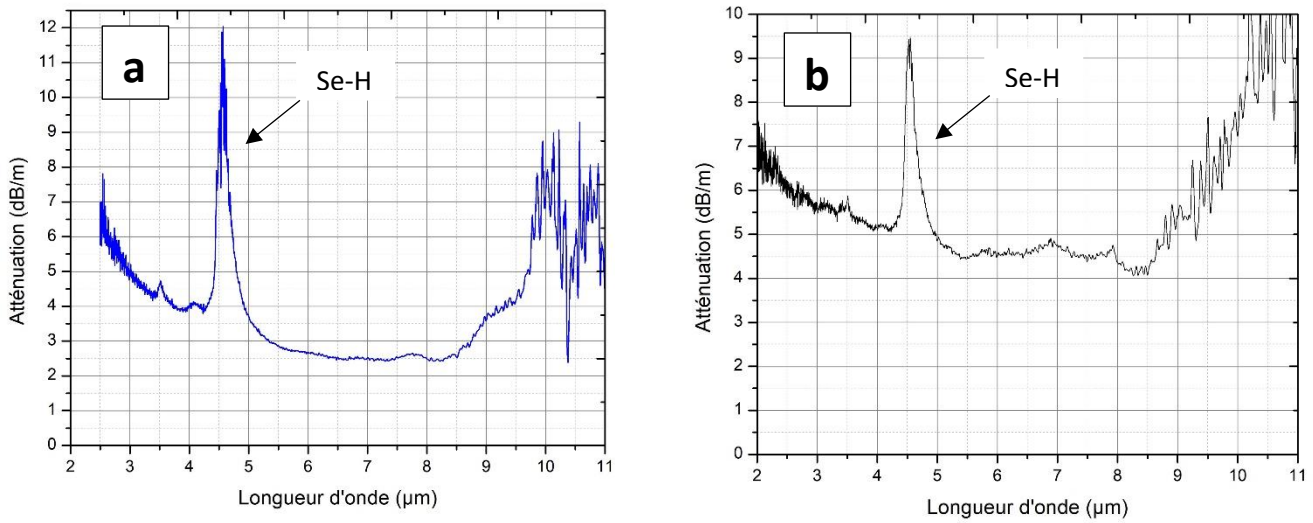


Figure III 3-6 : Atténuation de fibres monoindices purifiées : verre de cœur $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (a) et verre de gaine $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (b).

Le minimum de pertes pour le verre de cœur est d'environ 2,5 dB/m vers 7 μm , correspondant à un fond continu résiduel relativement faible entre 3 et 10 μm . Un fond continu légèrement plus élevé, d'environ 4,5 dB/m est observé pour le verre de gaine. Une température élevée de 950 $^{\circ}\text{C}$, permettant de s'assurer de la fonte de tous les éléments, lors de la synthèse ne semble pas indispensable pour diminuer le fond continu. Cela dit, lorsque la synthèse a lieu en dessous de 900 $^{\circ}\text{C}$, un fond continu plus élevé est observé, ce qui semble être dû à la présence de Ge infondu. Une étude détaillée sur les programmes de synthèse doit être réalisée ultérieurement. Expérimentalement, il a été observé que le fond continu est au moins égal à celui d'un verre sans purification. Cela est d'autant plus vrai que la teneur en Te de nos verres Ge-Se-Te est importante. On peut donc postuler que l'ajout de Te dans $GeSe_4$ augmente le fond continu.

Les purifications ont permis d'obtenir des verres présentant des absorptions très réduites entre 3 et 10 μm comparé à la fibre non purifiée. On observe tout de même les absorptions liées aux liaisons O-H, Se-H et Ge-O qui absorbent respectivement à 2,9 μm [20, 45, 46], 3,5 μm [29], 4,5 μm [43, 44] et 7,9 μm . Malgré la purification, l'absorption à 4,5 μm liée à la présence de la liaison Se-H est présente. Celle-ci est plus importante pour le verre de cœur (amplitude d'environ 10 dB/m) que pour le verre de gaine (amplitude d'environ 4 dB/m). Remarquons que les purifications ne permettent pas de diminuer les pertes de fond continu. Le tableau 3-1 permet de comparer l'intensité des bandes d'absorption mesurées sur des fibres Ge-Se-Te purifiées et non purifiées.

Tableau 3-1 : Intensité des bandes d'absorptions mesurées sur nos fibres purifiées et non purifiées.

| Espèce chimique | α (dB/m) sans purification | α (dB/m) avec purification |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Se-H | Très importante (>10) | Entre 4 et 10 |
| O-H | >8 | 0 |
| Ge-O | - | 0 |
| H ₂ O | >1 | 0 |

Notons l'absence de l'absorption liée à la liaison $Ge-O$ à $7,9 \mu m$ pour ces fibres purifiées, indiquant que les oxydes ont bien été éliminés lors des étapes de purifications. Par conséquent, les étapes de purifications rendent les fibres opérationnelles au-delà de $5 \mu m$. Comme décrit dans le chapitre 4, ces résultats permettent d'obtenir des élargissements spectraux dans le MIR non impactés par une absorption. Le niveau de pertes obtenu est suffisant pour générer des effets non linéaires dans une fibre dont la longueur ne dépasse pas la dizaine de cm.

4 Indices et dispersions de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ et $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$

La connaissance de l'indice du verre est nécessaire puisqu'elle permet, via la dispersion de l'indice de réfraction, de déterminer le profil opto-géométrique le plus adapté aux effets non linéaires recherchés, et ce, en fonction de la source de pompage utilisée.

4.1 Calcul de l'indice par la relation de Clausius-Mossoti

La relation de Clausius-Mossoti a permis de calculer l'indice de nos verres en se basant sur les indices des verres binaires $GeSe_4$ ($n = 2,419$ à $3 \mu m$ [26]) et $GeTe_4$ ($n = 3,5311$ à $3 \mu m$ [27]). Cette relation tient compte de la différence entre le champ local et le champ appliqué dans les milieux condensés [47, 48].

La formule de Clausius-Mossoti (également appelée Lorenz-Lorentz), appliquée dans le cas d'un matériau à deux constituants 1 et 2, est :

$$\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2} = \frac{1}{3} \cdot (N_{i1} \cdot \alpha_1 + N_{i2} \cdot \alpha_2) \quad (\text{Eq. 4-1})$$

Où n_i est l'indice du matériau étudié, N_{i1} et N_{i2} représentent les nombres des constituants 1 et 2 par unité de volume, α_1 et α_2 sont les polarisabilités des constituants 1 et 2 respectivement.

Par souci de clarté, nous récrivons l'équation 4-1 de la manière suivante :

$$\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2} = (f_{i1} \cdot \dot{\alpha}_1 + f_{i2} \cdot \dot{\alpha}_2) \quad (\text{Eq. 4-2})$$

Avec f_{i1} et f_{i2} les fractions molaires des composants du matériau, $\dot{\alpha}_1$ et $\dot{\alpha}_2$ représentent les polarisabilités (sans dimension) des composants. Ces paramètres s'expriment de la manière suivante :

$$f_{i1} = \frac{N_{i1}}{N} \text{ et } f_{i2} = \frac{N_{i2}}{N} \text{ et } N = N_{i1} + N_{i2} \quad (\text{Eq. 4-3})$$

D'après l'équation 4-3, les polarisabilités des constituants s'écrivent :

$$\dot{\alpha}_1 = N \cdot \frac{\alpha_1}{3} \text{ et } \dot{\alpha}_2 = N \cdot \frac{\alpha_2}{3} \quad (\text{Eq. 4-4})$$

Dans notre cas, les verres correspondent à un mélange stoechiométrique des binaires $GeSe_4$ et $GeTe_4$: $0,75 GeSe_4-0,25 GeTe_4$ (mol) pour le verre de cœur et $0,875 GeSe_4-0,125 GeTe_4$ (mol) pour la gaine. Il est possible de calculer l'indice $n_i(\lambda)$ pour des fractions molaires f_{i1} et f_{i2} quelconques si on connaît l'indice $n(\lambda)$ de deux mélanges stoechiométriques présentant des fractions molaires f_{i1} et f_{i2} supposées connues. En effet, la connaissance des indices de $GeSe_4$ [26] et $GeTe_4$ [27] permet de déterminer les évolutions de $\dot{\alpha}_1$ et $\dot{\alpha}_2$ en fonction de la longueur d'onde.

Les polarisabilités de $GeSe_4$ et $GeTe_4$ étant ainsi calculées, on en déduit les indices des verres grâce à la relation :

$$n = \sqrt{\frac{2 \cdot (f_{i1} \cdot \dot{\alpha}_{GeSe_4} + f_{i2} \cdot \dot{\alpha}_{GeTe_4}) + 2}{1 - (f_{i1} \cdot \dot{\alpha}_{GeSe_4} + f_{i2} \cdot \dot{\alpha}_{GeTe_4})}} \quad (\text{Eq. 4-5})$$

Le calcul de l'indice est réalisé à plusieurs longueurs d'onde puis il est ajusté avec l'équation de Sellmeier (partie 2.1 du chapitre 1). L'évolution de l'indice de nos verres est représentée en fonction de la longueur d'onde figure III 4-1. L'ouverture numérique de la fibre à saut d'indice $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ est également présentée.

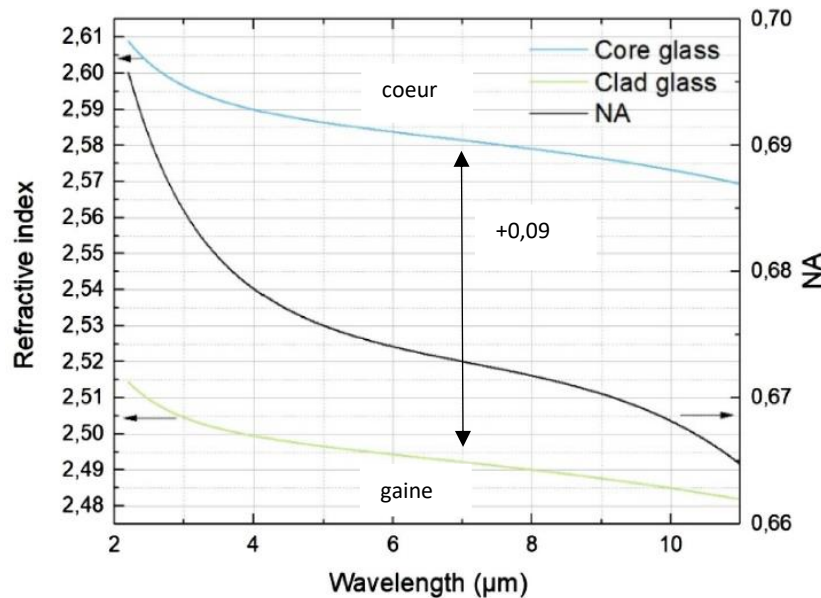


Figure III 4-1 : Evolution de la dispersion des verres $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (cœur) et $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (gaine) et ouverture numérique de la fibre $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ [12].

Le tableau 4-1 présente les coefficients de Sellmeier de nos verres de chalcogénures.

Tableau 4-1 : Coefficients de Sellmeier des verres $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (cœur) et $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (gaine) [12].

| Glass composition | A_1 | A_2 | λ_1 | λ_2 |
|-------------------------|-------|-------|-------------|-------------|
| $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ | 5,677 | 0,215 | 0,331 | 21,322 |
| $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ | 5,225 | 0,202 | 0,298 | 21,606 |

La mesure de l'indice dans l'IR au-delà de 2 μm n'est pas simple et le matériel fonctionnant sur cet intervalle de longueur d'onde représente un frein, c'est pourquoi les indices ont été calculés dans un premier temps.

L'arrivée au cours de cette thèse de matériel adapté au domaine de l'IR a permis de réaliser des mesures d'indices de nos verres, décrites dans le prochain paragraphe.

4.2 Mesures d'indices

4.2.1 Ellipsométrie

L'ellipsométrie consiste à mesurer le changement de l'état de polarisation de la lumière réfléchie par une surface. Cette technique optique d'analyse non destructive permet de mesurer les constantes optiques n et k d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde sur une large plage. La figure III 4-2 décrit cette technique.

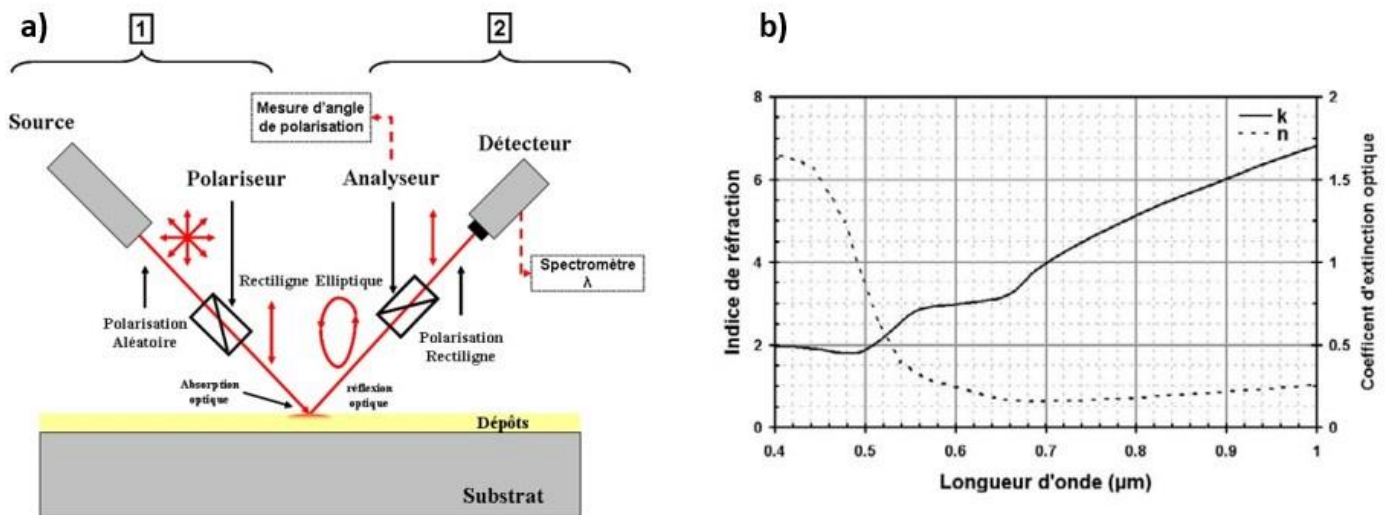


Figure III 4-2 : Schéma de la technique d'ellipsométrie (a) et mesure réalisée d'un dépôt d'or évaporé sur silicium (b) [49].

Le faisceau issu d'une source lumineuse associée à un monochromateur traverse un polariseur puis est réfléchi sur l'échantillon. La polarisation lumineuse est modifiée par l'interaction entre la lumière et l'échantillon. Ensuite, le faisceau réfléchi passe par un analyseur avant d'être détecté (figure III 4-2 (a)). Un spectromètre permet de réaliser la mesure en fonction de la longueur d'onde incidente. Les déplacements du goniomètre sur lequel est monté l'échantillon et la variation des angles de polarisation du faisceau réfléchi permettent de mesurer les constantes optiques de l'échantillon, comme illustré par la figure III 4-2 (b).

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

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C^2} \quad (\text{Eq. 4-6})$$

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

Un ellipsomètre (VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer) de chez J.A. Woollam [50]) permettant de travailler jusqu'à 4 μm a été utilisé pour mesurer les indices de nos verres de chalcogénures, comme le montre la figure III 4-3.

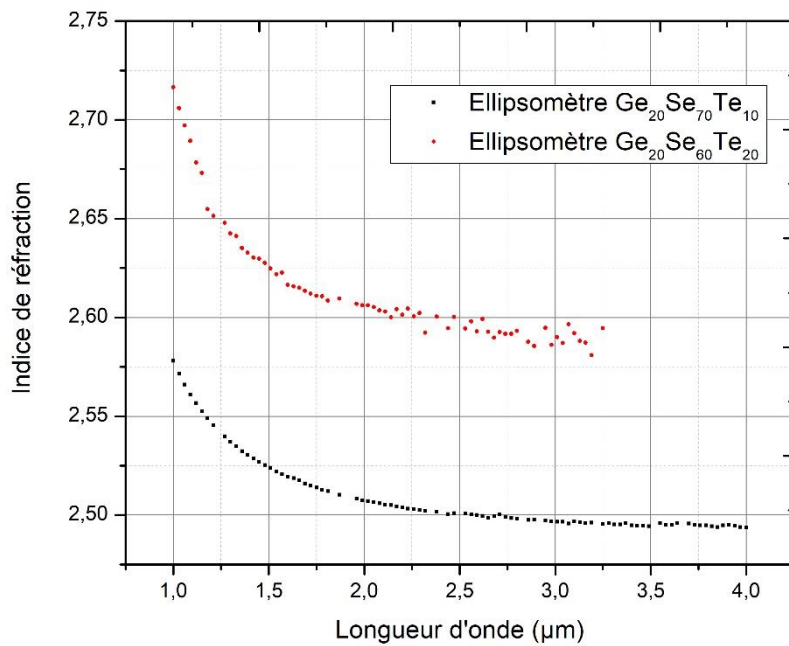


Figure III 4-3 : Mesure de l'indice des verres $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (cœur) et $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (gaine) avec l'ellipsomètre.

Avec l'appareillage dont nous disposons, cette technique ne permet pas de réaliser des mesures au-delà de 4 µm. Une méthode complémentaire, décrite dans la prochaine partie, a donc été utilisée afin de mesurer les indices jusqu'à plus de 10 µm.

4.2.2 Couplage par prisme

Cette technique permet de mesurer l'indice d'un échantillon à partir de l'angle limite de réflexion totale interne. Le prisme a d'abord été utilisé sur des films minces [51] avant d'être employé sur des échantillons massifs [52]. Le principe de la méthode est illustré figure III 4-4.

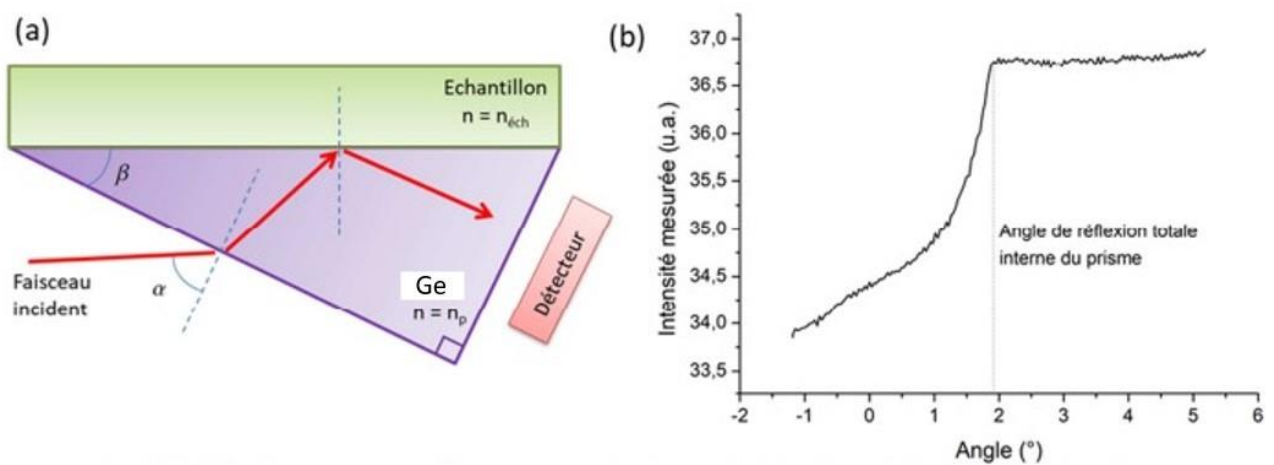


Figure III 4-4 : Illustration du principe de la méthode du couplage par prisme (a) et évolution de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence α (b).

L'échantillon est placé contre la face arrière du prisme d'indice élevé de façon à ce que le phénomène de réflexion totale puisse avoir lieu à l'interface prisme-échantillon. Dans notre montage expérimental, un prisme en germanium est employé ($n=4,052$ à $2,8 \mu\text{m}$) du fait des indices élevés de nos verres. La source lumineuse est un OPA Orpheus-One-HP [53] qui sera décrit plus précisément au chapitre 4. Son intérêt pour ces mesures est qu'il émet un faisceau laser accordable jusqu'à plus de $10 \mu\text{m}$.

Le phénomène de réflexion totale est observé pour un certain intervalle de l'angle α , en effet l'expression de l'angle limite de réflexion totale interne se déduit des relations de Snell-Descartes (voir partie 2.2 du chapitre 1). Du point de vue expérimental, on fait varier l'angle d'incidence α de façon à sortir des conditions de réflexion totale et observer une diminution brutale de l'intensité détectée. L'angle de réflexion totale est déterminé lorsqu'une chute du signal détecté à la sortie du prisme est observée. Cette chute, illustrée par la figure III 4-4 (b), signifie que les conditions de réflexion totale dans le prisme ne sont plus respectées et donc qu'une partie de la lumière est couplée dans l'échantillon.

L'équation 4-7 exprime l'indice de l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence α :

$$n_{ech} = n_p \cdot \sin \left(\sin^{-1} \left(\frac{\sin \alpha}{n_p} \right) + \beta \right) \quad (\text{Eq. 4-7})$$

où β est l'angle du prisme et n_p son indice.

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

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C^2} + \frac{D \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - E^2} \quad (\text{Eq. 4-8})$$

Avec A, B, C, D et E les coefficients obtenus par la méthode des moindres carrés. La dispersion du matériau (décrite dans la partie 5 du chapitre 1) et celle du mode fondamental pour une fibre à saut d'indice peuvent ensuite être calculées.

La figure III 4-5 montre l'évolution de l'indice de $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (cœur) et de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (gaine) entre $3,7 \mu\text{m}$ et $10,5 \mu\text{m}$.

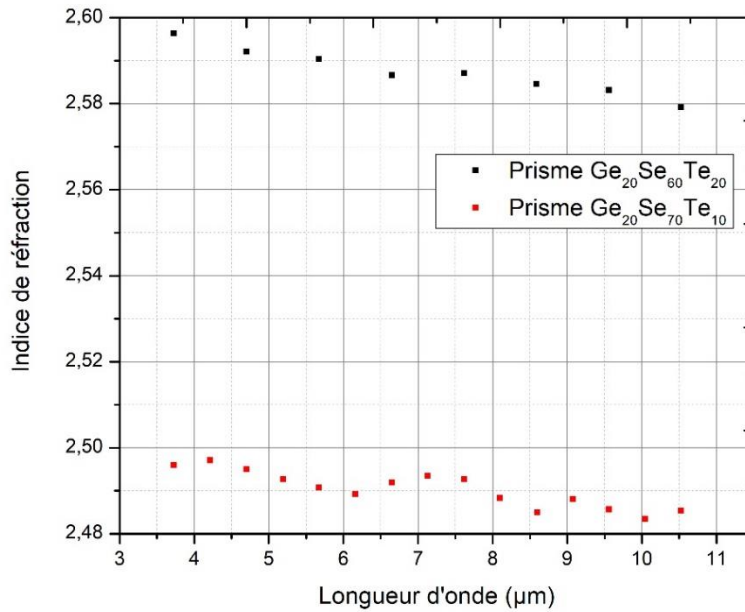


Figure III 4-5 : Mesure de l'indice des verres $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (cœur) et $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (gaine) avec la méthode du couplage par prisme.

Au final, l'évolution de l'indice de nos matériaux en fonction de la longueur d'onde calculée par la relation de Clausius-Mossoti est présentée dans la figure III 4-6. Les mesures réalisées avec l'ellipsomètre et par la méthode du couplage par prisme sont également présentées. On y observe l'évolution des indices entre 1 μm jusqu'à 11 μm. Notons le très bon accord entre ces différentes méthodes et la théorie.

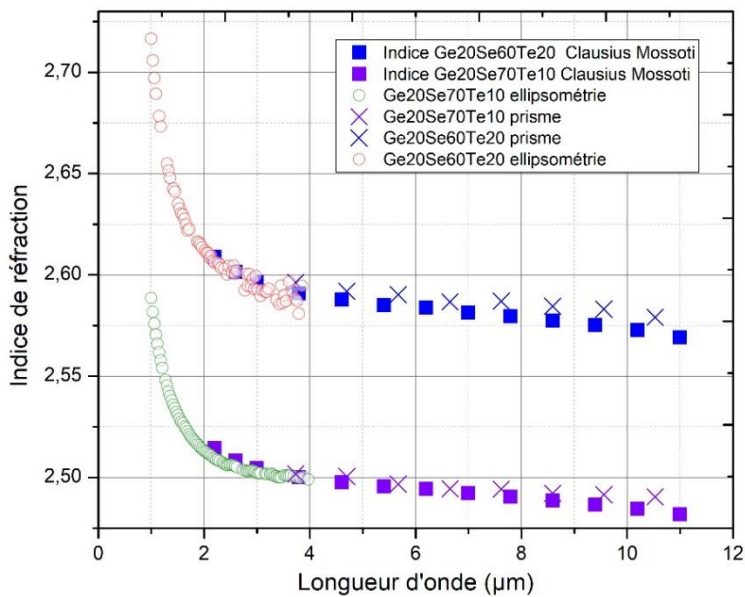


Figure III 4-6 : Indices mesurés par ellipsométrie et par la méthode du prisme. Les valeurs calculées avec la relation de Clausius-Mossoti sont également reportées.

4.3 Dispersion des fibres

Les courbes de dispersion des fibres sont calculées à partir des relations de Sellmeier et des caractéristiques géométriques de la fibre. Les facteurs opto-géométriques des fibres conduisent à différents régimes de dispersion chromatique. La figure III 4-7 illustre ces propos pour les fibres à saut d'indice ainsi que les fibres à cœur suspendu trois trous. Pour les fibres à cœur suspendu, les dispersions sont calculées avec le logiciel commercial RSoft BeamPROP à partir d'une image MEB.

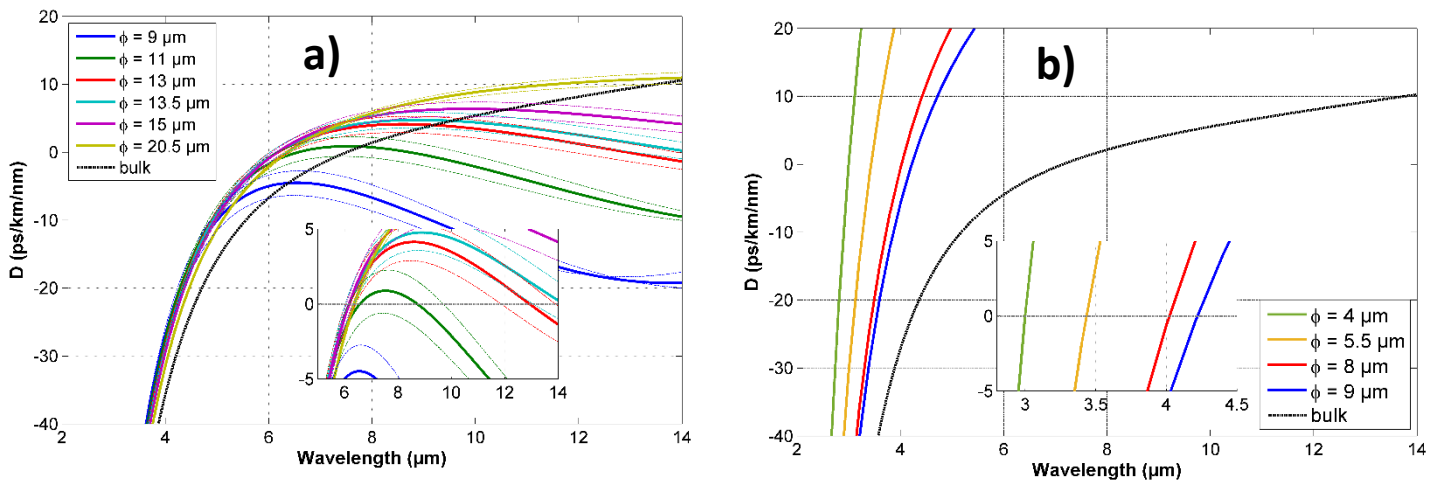


Figure III 4-7 : Courbes de dispersion en fonction du diamètre de cœur des fibres *Ge-Se-Te* ($Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$) à saut d'indice (a) et des fibres *Ge-Se-Te* ($Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$) à cœur suspendu trois trous (b) [12].

Dans le cas des fibres à saut d'indice (figure III 4-7 (a)), un intervalle de confiance autour de la dispersion est présenté. L'incertitude provient des indices, une incertitude sur la différence d'indice Δn de $1e-2$ (courbe du dessous) et de $1e+2$ (courbe du dessus) est appliquée.

Tout d'abord, trois profils de dispersion sont possibles avec les fibres à saut d'indice (figure III 4-7 (a)):

- Un petit cœur de 6 μm de diamètre (en bleu) correspond à une dispersion dite « all-normal », c'est-à-dire une dispersion sans ZDW qui est toujours normale quel que soit la longueur d'onde.
- Un cœur plus grand avec un diamètre de 14 μm (en rouge) conduit à un régime de dispersion anormale avec un ZDW vers 6 μm .
- Un diamètre de cœur intermédiaire de 10 μm (en vert) permet d'obtenir un profil de dispersion qui possède 2 ZDW, situés vers 6 μm et 10 μm , c'est-à-dire une gamme spectrale à dispersion anormale située entre deux régions à dispersion normales.

La figure III 4-7 (b) montre les différentes courbes de dispersion des fibres à cœur suspendu trois trous en fonction du diamètre de cœur. Seuls deux profils de dispersions existent pour ces fibres :

- Anormal avec deux ZDWs pour un petit cœur de 4 μm de diamètre.
- Anormal avec un ZDW pour un diamètre de cœur plus élevé.

Contrairement aux fibres à saut d'indice, il est possible de décaler très fortement le ZDW vers les faibles longueurs d'ondes d'une fibre à cœur suspendu trois trous en modifiant son diamètre de cœur. Une diminution de ce diamètre permet de réduire le ZDW jusqu'à 3,1 μm pour un diamètre de 4 μm , ce qui

est utile avec des sources de pompage commerciales ne permettant pas de délivrer des impulsions à des longueurs d'onde trop importantes.

Remarquons qu'il existe un cas pour lequel la fibre à saut d'indice dispose d'un profil de dispersion avec deux ZDWs. Les SCs les plus larges spectralement étant ceux obtenus par pompage en régime anormal proche du ZDW, ce cas de figure est très intéressant puisqu'il offre la possibilité de pomper la fibre dans cette condition tout en profitant de la présence du deuxième ZDW. Le régime normal de dispersion existant au-delà du second ZDW permet de générer des ondes dispersives aux grandes longueurs d'onde et donc d'obtenir un SC s'étendant très largement dans le MIR.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, le choix de la composition du verre appartenant au système ternaire *Ge-Se-Te* a été expliqué. Cette composition présente des éléments compatibles avec la réglementation REACH tout en présentant les propriétés nécessaires à la génération de supercontinuum dans le MIR.

Les étapes de purifications du verre, à savoir les étapes de décapage à chaud des éléments, d'utilisation d'agents réactifs ainsi les distillations dynamiques et statiques ont été présentées. Ces méthodes sont chronophages mais restent néanmoins nécessaires à l'obtention de fibres caractérisées par des pertes raisonnables.

Finalement, les méthodes de préparation de la préforme, d'étirage du verre ainsi que les caractérisations des fibres ont été exposées. Des fibres présentant des pertes raisonnables sur l'intervalle de longueur d'onde de travail ont été obtenues au laboratoire. Ces niveaux de pertes permettent d'exploiter les effets non linéaires dans le MIR.

Les prochains chapitres présentent, entre autres, les résultats de génération de supercontinuum obtenus dans les fibres optiques. Même si la modification de la géométrie du guide permet de diminuer le ZDW de la fibre, ce dernier reste loin dans l'IR. Cela implique l'utilisation de source de pompage adaptée (OPO ou OPA) pour la génération de supercontinuum dans le moyen infrarouge.

Soulignons à nouveau que l'obtention d'élargissements spectraux s'étendant dans le MIR a été rendue possible grâce aux étapes de purifications du verre présentées dans ce chapitre 3.

Bibliographie

- [1] M. Kalantari, A. Karimkhani, et H. Saghaei, « Ultra-Wide mid-IR supercontinuum generation in As₂S₃ photonic crystal fiber by rods filling technique », *Optik*, vol. 158, p. 142-151, avr. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.12.014.
- [2] M. R. Karim, H. Ahmad, S. Ghosh, et B. M. A. Rahman, « Design of dispersion-engineered As₂Se₃ channel waveguide for mid-infrared region supercontinuum generation », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 21, p. 213101, juin 2018, doi: 10.1063/1.5033494.
- [3] X. Wang *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in low-loss single-mode Te-rich chalcogenide fiber », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 8, p. 3487, août 2019, doi: 10.1364/OME.9.003487.
- [4] A. Picot et J. F. Narbonne, « L'antimoine, un toxique mythique toujours méconnu », *L'actualité Chim.*, n° 351, p. 53, 2011.
- [5] « EUR-Lex - 01998L0083-20151027 - EN - EUR-Lex ». <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/83/2015-10-27> (consulté le 11 septembre 2022).
- [6] « Arsenic - Substance Information - ECHA ». <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.028.316> (consulté le 3 mai 2020).
- [7] « Substance Information - ECHA ». <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.028.314> (consulté le 11 septembre 2022).
- [8] R. J. Curry, S. W. Birtwell, A. K. Mairaj, X. Feng, et D. W. Hewak, « A study of environmental effects on the attenuation of chalcogenide optical fibre », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, n° 6-7, p. 477-481, 2005.
- [9] F. W. Glaze, D. H. Blackburn, J. S. Osmalov, D. Hubbard, et M. H. Black, « Properties of arsenic sulfide glass », *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 59, n° 2, p. 83-92, 1957.
- [10] T. Kohoutek *et al.*, « Enhanced Raman gain of Ge–Ga–Sb–S chalcogenide glass for highly nonlinear microstructured optical fibers », *JOSA B*, vol. 28, n° 9, p. 2284-2290, 2011.
- [11] « Législation - ECHA ». <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/legislation> (consulté le 11 septembre 2022).
- [12] A. Lemièrre *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation from 2 to 14 μm in arsenic-and antimony-free chalcogenide glass fibers », *JOSA B*, vol. 36, n° 2, p. A183-A192, 2019.
- [13] S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Plédel, X.-H. Zhang, F. Smektala, et J. Lucas, « A Family of Far-Infrared-Transmitting Glasses in the Ga–Ge–Te System for Space Applications », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, n° 14, p. 1847-1852, 2006.
- [14] D. Le Coq, S. Cui, C. Boussard-Plédel, P. Masselin, E. Bychkov, et B. Bureau, « Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 μm », *Opt. Mater.*, vol. 72, p. 809-812, 2017.
- [15] V. T. Mai, R. Escalier, C. Vigreux, et A. Pradel, « Selenium modified Te₈₅Ge₁₅ films elaborated by thermal co-evaporation for infrared applications », *Thin Solid Films*, vol. 524, p. 309-315, déc. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.10.003.
- [16] S. Maurice *et al.*, « Te-rich Ge–Te–Se glass for the CO₂ infrared detection at 15 μm », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, n° 37-42, p. 2074-2078, 2009.
- [17] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*. CRC press, 2018.
- [18] J. A. Muir et R. J. Cashman, « GeSeTe—A new infrared-transmitting chalcogenide glass », *JOSA*, vol. 57, n° 1, p. 1-3, 1967.
- [19] G. Lenz *et al.*, « Large Kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses », *Opt. Lett.*, vol. 25, n° 4, p. 254-256, 2000.
- [20] C. Vigreux, M. V. Thi, G. Maulion, R. Kribich, et A. Pradel, « Te-Ge-Se thermally co-evaporated films: Elaboration, characterization and use for the manufacture of IR rib waveguides, basic elements of CO₂ microsensors », in *2013 15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2013, p. 1-5.

- [21] C. Vigreux *et al.*, « Wide-range transmitting chalcogenide films and development of micro-components for infrared integrated optics applications », *Opt. Mater. Express*, vol. 4, n° 8, p. 1617-1631, 2014.
- [22] S. Maurugeon *et al.*, « Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing », *Opt. Mater.*, vol. 33, n° 4, p. 660-663, 2011.
- [23] J. Troles *et al.*, « GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR », *Opt. Mater.*, vol. 32, n° 1, p. 212-215, 2009.
- [24] M. Vu Thi, « Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te et fabrication de composants d'optique intégrée IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz », thesis, Montpellier 2, 2014. Consulté le: 15 octobre 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2014MON20098>
- [25] X. Jiang et A. Jha, « Engineering of a Ge–Te–Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 206, p. 159-169, 2015.
- [26] L. G. Aio, A. M. Efimov, et V. F. Kokorina, « Refractive index of chalcogenide glasses over a wide range of compositions », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 27, n° 3, p. 299-307, mars 1978, doi: 10.1016/0022-3093(78)90015-7.
- [27] V. Mittal, J. S. Wilkinson, et G. S. Murugan, « High-contrast GeTe₄ waveguides for mid-infrared biomedical sensing applications », in *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XVIII*, 2014, vol. 8988, p. 328-337.
- [28] L. Calvez, X. H. Zhang, M. Hubert, et G. Delaizir, « Process for obtaining a glass-ceramic material that is optically transparent in the infrared », 2 janvier 2014
- [29] V. F. Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*. CRC Press, 1996.
- [30] « tellurium dioxide ». <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=4146> (consulté le 4 novembre 2022).
- [31] P. Ležal, « The preparation of chalcogenide glasses in chlorine reactive atmosphere », *Ceram.-Silik.*, vol. 40, n° 2, p. 55-59, 1996.
- [32] G. G. Devyatikh, M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, G. E. Snopatin, E. M. Dianov, et V. G. Plotnichenko, « Recent developments in As–S glass fibres », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 256, p. 318-322, 1999.
- [33] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, P. Pureza, F. H. Kung, et I. D. Aggarwal, « Fabrication of Arsenic Selenide Optical Fiber with Low Hydrogen Impurities », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 11, p. 2849-2851, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00541.x.
- [34] W. A. King, A. G. Clare, et W. C. LaCourse, « Laboratory preparation of highly pure As₂Se₃ glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 181, n° 3, p. 231-237, 1995.
- [35] C. Lafond, J.-F. Couillard, J.-L. Delarosbil, F. Sylvain, et P. de Sandro, « Recent improvements on mid-IR chalcogenide optical fibers », présenté à SPIE Defense + Security, Baltimore, Maryland, USA, juin 2014, p. 90701C. doi: 10.1117/12.2050488.
- [36] « IRF-S Series Chalcogenide MWIR Fiber (1.5 to 6.5 micron) - IRFlex Corporation ». <https://irflex.com/products/irf-s-series/> (consulté le 16 novembre 2022).
- [37] M. El Amraoui, « Fibres optiques microstructurées chalcogénures fortement non linéaires à base AS₂S₃ : vers de nouvelles sources supercontinuum infrarouges », thesis, Dijon, 2010. Consulté le: 4 octobre 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2010DIJOS064>
- [38] V. S. Shiryayev et M. F. Churbanov, « Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 475, p. 1-9, 2017.
- [39] M. F. Churbanov *et al.*, « Formation of second-phase inclusions in molten As₂Se₃ via chemical transport of carbon », *Inorg. Mater.*, vol. 37, n° 4, p. 339-341, 2001.
- [40] V. S. Shiryayev, M. F. Churbanov, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, J. Adam, et J. Lucas, « Recent progress in preparation of chalcogenide As-Se-Te glasses with low impurity content », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, n° 4, p. 1773, 2005.

- [41] Z. Tang *et al.*, « Low loss Ge-As-Se chalcogenide glass fiber, fabricated using extruded preform, for mid-infrared photonics », *Opt. Mater. Express*, vol. 5, n° 8, p. 1722-1737, 2015.
- [42] V. S. Shiryaev *et al.*, « Preparation of optical fibers based on Ge–Sb–S glass system », *Opt. Mater.*, vol. 32, n° 2, p. 362-367, 2009.
- [43] Q. Coulombier *et al.*, « Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers », *Opt. Express*, vol. 18, n° 9, p. 9107-9112, 2010.
- [44] S. Danto, D. Thompson, P. Wachtel, J. D. Musgraves, K. Richardson, et B. Giroire, « A Comparative Study of Purification Routes for A s₂ S e₃ Chalcogenide Glass », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 31-41, 2013.
- [45] J. A. Savage et S. Nielsen, « Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 μ — a state of the art review », *Infrared Phys.*, vol. 5, n° 4, p. 195-204, déc. 1965, doi: 10.1016/0020-0891(65)90023-0.
- [46] O. Mouawad *et al.*, « Impact of optical and structural aging in As₂ S₃ microstructured optical fibers on mid-infrared supercontinuum generation », *Opt. Express*, vol. 22, n° 20, p. 23912-23919, 2014.
- [47] P. Melman et R. Davies, « Application of the Clausius-Mossotti equation to dispersion calculations in optical fibers », *J. Light. Technol.*, vol. 3, n° 5, p. 1123-1124, oct. 1985, doi: 10.1109/JLT.1985.1074302.
- [48] G. Chartier, *Manuel d'optique*. Hermès, 1997.
- [49] P. V. Schick, « ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR », p. 218.
- [50] « VASE Ellipsometer », *J.A. Woollam*. <https://www.jawoollam.com/products/vase-ellipsometer> (consulté le 15 novembre 2022).
- [51] R. Ulrich et R. Torge, « Measurement of thin film parameters with a prism coupler », *Appl. Opt.*, vol. 12, n° 12, p. 2901-2908, 1973.
- [52] H. Onodera, I. Awai, et J. Ikenoue, « Refractive-index measurement of bulk materials: prism coupling method », *Appl. Opt.*, vol. 22, n° 8, p. 1194-1197, avr. 1983, doi: 10.1364/AO.22.001194.
- [53] « ORPHEUS », *LIGHT CONVERSION*. <https://lightcon.com/product/orpheus-opa/> (consulté le 11 septembre 2022).

Table des figures

Figure III 1-1 : Découverte du tellure par Franz Joseph Müller von Reichenstein (a) et du sélénium par Jöns Jakob Berzelius (b)..... 77

Figure III 1-2 : Représentation du diagramme ternaire Ge-Se-Te avec les deux régions entourées en bleu correspondant aux zones de vitrifications de ce système [16]. Les compositions de cœur et de gaine sont indiquées sur ce diagramme..... 78

Figure III 2-1 : Schéma illustrant le montage nécessaire à la synthèse des chalcogénures (a) et photo d'un scellage réalisé au chalumeau (b). 80

Figure III 2-2 : Four à bascule et cycle thermique employé lors de la synthèse. 81

Figure III 2-3 : Ampoule de silice contenant un verre de chalcogénure après l'étape de recuit avec une trempe dans l'eau réalisée à deux températures différentes : 575 °C (a) et 600 °C (b). 81

Figure III 2-4 : Montage permettant le décapage des éléments sous vide secondaire. 83

Figure III 2-5 : Spectres d'absorption d'un verre $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ avant et après décapage des éléments de départs [25]. 83

Figure III 2-6 : Précurseurs de départs composant les verres de cœur et de gaine : germanium (a), sélénium (b) et tellure (c). 84

Figure III 2-7 : Montage expérimental pour la purification et la distillation d'éléments avec ajout de magnésium comme agent purificateur [23]..... 84

Figure III 2-8 : Montage en silice pour la préparation de verres de chalcogénures purifiés : à partir d'éléments de hautes puretés (a) et à l'aide d'agents purificateurs (b). 85

Figure III 2-9 : Montage expérimental permettant d'effectuer de multiples distillations dynamiques du soufre [38]. 86

Figure III 2-10 : Etapes de purifications du verre de chalcogénure : distillation dynamique (a) et distillation statique (b). 87

Figure III 2-11 : Fin de la distillation dynamique du verre. Le verre s'est condensé dans le deuxième réservoir en silice..... 88

Figure III 2-12 : Représentation graphique du gradient thermique du four multizone. 88

Figure III 2-13 : Etape de distillation statique du verre 89

Figure III 2-14 : Schéma présentant chronologiquement le protocole de synthèse des verres Ge-Se-Te. 90

Figure III 2-15 : Impact de la purification sur la transmission d'un verre $As_{40}Se_{60}$ de 0,184 cm d'épaisseur [46]..... 91

Figure III 3-1 : Perçage de la préforme purifiée de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ avant étirage sous forme de fibre optique à cœur suspendu trois trous. 92

Figure III 3-2 : Photographies au microscope optique d'une fibre à cœur suspendu trois trous ($Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$) et d'une fibre à saut d'indice ($Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$)..... 92

Figure III 3-3 : Représentation schématique d'un interféromètre de Michelson dans sa configuration pour la spectroscopie FTIR 93

Figure III 3-4 : Schéma illustrant la mesure de l'atténuation d'une fibre par cutback 94

Figure III 3-5 : Atténuation d'une fibre monoindice non purifiée (en noir) et transmission d'un échantillon massif de 4,77 mm d'épaisseur (en bleu)..... 95

Figure III 3-6 : Atténuation de fibres monoindices purifiées : verre de cœur $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (a) et verre de gaine $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (b). 96

Figure III 4-1 : Evolution de la dispersion des verres $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ (cœur) et $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (gaine) et ouverture numérique de la fibre $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ [12]..... 98

| | |
|---|-----|
| Figure III 4-2 : Schéma de la technique d'ellipsométrie (a) et mesure réalisée d'un dépôt d'or évaporé sur silicium (b) [51]. | 99 |
| Figure III 4-3 : Mesure de l'indice des verres $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ (cœur) et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ (gaine) avec l'ellipsomètre. | 100 |
| Figure III 4-4 : Illustration du principe de la méthode du couplage par prisme (a) et évolution de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence α (b). | 100 |
| Figure III 4-5 : Mesure de l'indice des verres $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ (cœur) et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ (gaine) avec la méthode du couplage par prisme. | 102 |
| Figure III 4-6 : Indices mesurés par ellipsométrie et par la méthode du prisme. Les valeurs calculées avec la relation de Clausius-Mossoti sont également reportées. | 102 |
| Figure III 4-7 : Courbes de dispersion en fonction du diamètre de cœur des fibres Ge-Se-Te ($\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$) à saut d'indice des fibres Ge-Se-Te ($\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$) à cœur suspendu trois trous [12]. | 103 |

Chapitre 4

Génération de supercontinuum IR dans des
fibres *Ge-Se-Te*

Chapitre 4 : Génération de supercontinuum IR dans des fibres *Ge-Se-Te*

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Introduction..... | 112 |
| 2 | Etat de l’art de la SCG dans les chalcogénures..... | 112 |
| 3 | Génération de supercontinuum avec une source fibrée | 115 |
| 3.1 | Source Novae à XLIM (Limoges) | 115 |
| 3.2 | Source Femtum au COPL (Québec) | 116 |
| 3.3 | Résultats dans des fibres à saut d’indice..... | 116 |
| 3.4 | Résultats dans des fibres à cœurs suspendus | 118 |
| 3.5 | Endommagement laser des fibres optiques..... | 120 |
| 3.6 | Dépôt antireflet | 123 |
| 4 | Pompage femtoseconde à l’aide d’une source Spectra Physics..... | 125 |
| 4.1 | Principe et dispositif expérimental..... | 125 |
| 4.2 | Résultats expérimentaux..... | 127 |
| 5 | Pompage femtoseconde à l’aide d’une source Light Conversion... | 130 |
| 5.1 | Mise en place du dispositif expérimental | 132 |
| 5.2 | Résultats expérimentaux..... | 134 |
| 5.2.1 | Caractérisations géométriques du faisceau | 135 |
| 5.2.2 | Différentes configurations pour la SCG | 138 |
| 6 | Conclusion | 143 |
| | Annexe | 144 |

1 Introduction

Nous débutons par présenter l'état de l'art de la SCG dans les fibres de chalcogénures depuis 2005 afin de souligner l'intérêt de l'emploi de sources émettant dans le MIR. Ensuite nos résultats de SCG obtenus dans une fibre purifiée à saut d'indice et une fibre à cœur suspendu trois trous à l'aide de deux sources fibrées sont exposés. Certaines de ces fibres ayant été endommagées durant les expériences, une étude de l'endommagement laser de ces fibres a donc été réalisée.

Nous poursuivons par les résultats obtenus avec deux sources laser femtosecondes disponibles à Dijon. Les résultats ainsi atteints ont permis d'orienter nos travaux vers la détection de nombreux gaz à des longueurs d'ondes indétectables jusqu'alors dans l'IR.

2 Etat de l'art de la SCG dans les chalcogénures

Un intérêt grandissant pour la SCG dans le MIR voit le jour depuis une vingtaine d'années. Cet engouement s'explique par le grand nombre d'applications dans ce domaine. En particulier, les verres de chalcogénures sont utilisés pour l'obtention de supercontinuum dans cette gamme spectrale car ces matériaux présentent de nombreux atouts par rapport aux autres verres comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2.

Les résultats de SCG obtenus ces dernières années avec des fibres à base de verre de chalcogénures sont nombreux et prometteurs. Le nombre d'articles présentant des résultats de SCG dans le MIR avec des fibres optiques en verre de chalcogénures ne cesse d'augmenter depuis 2006. En effet, quasiment 700 articles ont été publiés dans ce domaine depuis les années 2000 (figure IV 2-1). Notons que la courbe concernant la génération de supercontinuum dans les chalcogénures s'infléchit depuis 2019. Ceci s'explique par un déplacement du centre d'intérêt vers des applications comme, par exemple, la spectroscopie de gaz [1,2].

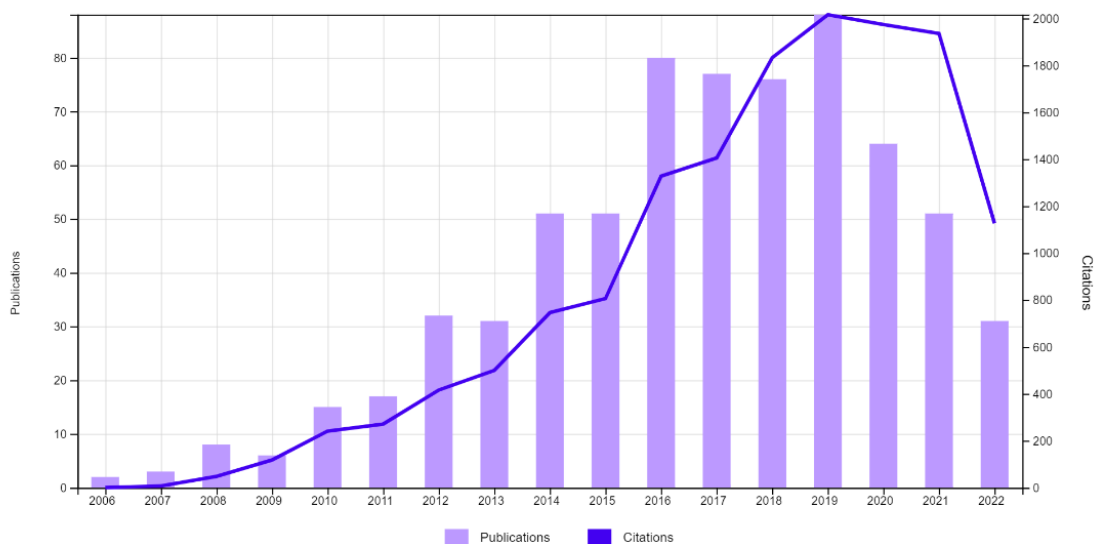


Figure IV 2-1 : Diagramme illustrant l'évolution du nombre de publications et de citations depuis 2006 (mots clés utilisés : « supercontinuum » et « chalcogénide »).

Contrairement aux sources de pompe telles que les OPO et les OPA, les systèmes tous fibrés sont de plus en plus employés [3-10]. Ces sources fibrées présentent de nombreux avantages : elles sont faciles d'utilisation, compactes, robustes et offrent de fortes densités spectrales de puissance.

Les principales sources IR fibrées commercialisées aujourd'hui sont composées de fibres silice ou fluorures. A titre d'exemples, citons la société « Le Verre Fluoré » qui propose une source SC s'étendant de 0,7 à 4,8 μm à base de fibre de verre fluoré depuis 2017 [11], et la société « NKT Photonics » qui vend une source SC composée d'une fibre de silice émettant de 0,39 à 2,4 μm avec une puissance moyenne maximale atteignant 6,5 W [12].

Cependant, ces sources ne permettent pas d'atteindre la troisième fenêtre de transparence atmosphérique entre 8 et 14 μm , ce qui est possible avec des fibres de chalcogénures. Quant aux sources SC commerciales composées de fibres de chalcogénures, la limite de transmission aux hautes longueurs d'ondes se situe vers 10 μm . Avec ce type de verre, la société « Norblis » commercialise une source SC émettant de 2 à 10 μm avec une puissance moyenne de 50 mW [13, 14], la société « Novae » vend une source compacte fibrée émettant jusqu'à 8 μm [15].

D'autres sources lasers composées de fibres de chalcogénures existent en laboratoire : mentionnons Martinez et al. [7] qui ont développé une source émettant jusqu'à plus de 11 μm à l'aide d'une cascade de plusieurs fibres dont une de sulfure (As_2S_3) et de séléniure (As_2Se_3). Venck et al. [16] ont quant à eux développé un système comprenant une fibre de séléniure $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ émettant jusqu'à 10 μm .

Parmi les sources SC disponibles dans le MIR, deux catégories se démarquent : celles composées de matériaux dits « soft glasses » dont le pompage est direct, et celles pompées à l'aide d'une cascade de continuums générés dans différentes fibres.

Les systèmes fibrés à cascade sont très intéressants puisqu'ils permettent la SCG dans le MIR à l'aide d'une pompe dont la longueur d'onde correspond à celles de sources laser commercialement disponibles. En effet, le SC généré à l'aide d'une cascade de fibres se base sur le décalage de la longueur d'onde vers le rouge dans une fibre silice suivie d'autres fibres transmettant dans le MIR. Ces fibres sont judicieusement choisies en fonction de leurs pertes optiques, leur plage de transmission ainsi que leur ZDW. A ce sujet, citons Petersen et al. [2] qui a utilisé une diode laser pour pomper une fibre silice dans laquelle est généré un supercontinuum s'étendant de 1,5 à 2,2 μm . Une fibre silice dopée au thulium (Tm) permet ensuite d'étendre le supercontinuum jusqu'à 2,7 μm , afin de pomper une fibre ZBLAN. Celle-ci est couplée à une fibre de séléniure ($\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$). Le supercontinuum final est généré dans cette fibre, il s'étend de 2 à 7 μm . Plus récemment, Venck et al. [16] ont développé une source SC toute fibrée dans laquelle la cascade de fibres est composée d'une fibre silice (pompée à 1,55 μm) puis une ZBLAN suivie d'une fibre chalcogénure. Cette source permet de générer un SC s'étendant de 2 à 10 μm et délivre plusieurs mW en sortie.

Pour pomper les fibres chalcogénures, il existe également des sources laser entièrement fibrées délivrant des dizaines de kW crête et basées sur le décalage des solitons. Ces sources permettent de générer des impulsions femtosecondes à plus de 4 μm à l'aide d'une pompe centrée à 2 μm [17–19].

Tous les résultats obtenus ces dernières années dans des fibres de chalcogénures sont présentés en annexe (annexe 1) et sont classés par année de parution. Dans ce tableau, les paramètres utilisés lors de la SCG ainsi que l'élargissement spectral obtenu dans chaque cas sont précisés. Nous indiquons la longueur d'onde de pompe λ , le régime temporel de la source employée (fs : femtoseconde, ps : picoseconde et CW : continu) ainsi que le matériau composant la fibre. A cela s'ajoutent le type de fibre utilisé (FCS : fibre à cœur suspendu, SIF : fibre à saut d'indice, PCF : fibre à cristal photonique et T : taper), la longueur d'onde du zéro de dispersion (ZDW) ainsi que le régime de dispersion dans lequel

la fibre de chalcogénure est pompée (An : anormal, N : normal, ANDi : All-Normal). Les SCs générés dans une fibre comprenant de l'arsenic sont indiqués en couleur. Notons que la puissance crête mesurée n'apparaît pas puisqu'elle est mesurée avant l'injection dans la fibre car il est difficile de mesurer les puissances en sortie de fibre.

La puissance crête est une donnée fondamentale pour générer des effets non linéaires. L'intensité du champ incident est liée à la puissance crête $P_{crête}$ de la source qui est elle-même reliée à la puissance moyenne P_{moy} , à la fréquence de répétition de la source f et à la durée d'une impulsion Δt par l'équation 2-1:

$$P_{crête} = \frac{P_{moy}}{f \cdot \Delta t} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

En analysant le tableau en annexe, nous remarquons que :

- la quasi-totalité des fibres permettant la SCG contiennent de l'arsenic ;
- les fibres sélénieuses et sulfures contenant de l'arsenic ont été les premières à être utilisées pour générer des supercontinua, en démontrant leur potentiel pour la SCG dans l'IR dès 2014. Des fibres à saut d'indice ont permis l'obtention d'un supercontinuum allant de 1,4 à 13,3 μm en 2014 [20] et de 2,0 à 15 μm en 2016 [21]. Ces deux fibres à saut d'indice possèdent un diamètre de cœur similaire d'environ 15 μm ;
- les SCs générés avec une fibre dépourvue d'arsenic s'étendent jusqu'à 14 μm dans l'IR, à l'exception d'un SC allant de 2 à 16 μm obtenu dans une fibre de composition $(\text{Ge}_{10}\text{Te}_{43})_{90} - \text{Ag} - \text{I}_{10}(\text{Ge}_{10}\text{Te}_{40})_{90} - \text{AgI}_{10}/\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{80}$ [22]. Notons la présence d'antimoine dans cette composition, qui figure parmi les éléments reconnus comme étant reprotoxiques ;
- l'évolution des sources laser a permis de décaler la longueur d'onde de pompe au-delà de 3 μm et donc de pomper ces fibres en régime de dispersion anormale [23], contribuant ainsi à l'obtention de supercontinua spectralement plus larges. De plus, les zones spectrales de fortes absorptions comprises entre 1,55 et 3 μm [24] ainsi que celles de diffusions du verre [25] ont également pu être évitées grâce aux longueurs d'onde de pompage permises avec ces nouvelles sources ;
- la plupart des sources de pompage employées émettent des impulsions femtosecondes au-delà de 3 μm avec un taux de répétition de l'ordre du kHz.

Les avancées technologiques liées aux sources laser de pompage couplées à la maîtrise de la mise en forme de nouveaux types de fibres possédant des pertes optiques faibles (inférieures à 1 dB/m) ont révélé le potentiel des verres de chalcogénures. Cependant, comme expliqué au début du chapitre 2, la plage de transmission d'un verre de sélénure est limitée par rapport à celle d'un verre de tellure : pour une transmission donnée de 10%, un verre massif de sélénure transmet jusqu'à 17 μm alors que le domaine de transparence d'un verre de tellure atteint 25 μm . D'où l'intérêt de l'utilisation aux hautes longueurs d'onde de verres à base de tellure pour la SCG dans le MIR. Les tellures sont exploités pour la SCG depuis 2016. Dans ces verres un supercontinuum s'étendant de 2,0 à 16,0 μm a été obtenu par Zhao et al. [22] en 2017 et d'autres résultats prometteurs ont été obtenus en 2019 avec de telles fibres [26, 27].

Le tableau fait apparaître que tous les SC ne dépassent pas 15 μm . Un de nos objectifs est d'aller plus loin dans l'IR en employant des verres ne contenant pas d'arsenic.

En 2021, les résultats obtenus au laboratoire ICB de Dijon ont prouvé qu'il est possible de générer un supercontinuum couvrant la totalité de la plage de transparence d'un verre de sélénure [28]. En effet,

un élargissement spectral s'étendant de 1,7 à 18 μm a été obtenu dans une fibre à saut d'indice de composition $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$. Ces travaux sont détaillés dans la partie 4 de ce chapitre.

Durant ma thèse, j'ai utilisé plusieurs sources (fibrées ou non) qui ont permis de générer un SC dans le MIR dans cette fibre dépourvue d'éléments susceptibles de poser des problèmes du point de vue de la sécurité, de l'environnement et de la santé.

3 Génération de supercontinuum avec une source fibrée

Deux sources fibrées (source Novae, source Femtum) ont été successivement utilisées pour le pompage de nos fibres *Ge-Se-Te*. Ces sources simplifient, entre autres, l'étape de l'alignement du cœur de la fibre avec le faisceau laser. D'importants élargissements spectraux dans le MIR ont été obtenus. Nous détaillons maintenant ces études.

3.1 Source Novae à XLIM (Limoges)

Un travail en collaboration avec le laboratoire XLIM à Limoges a été réalisé fin 2021. Une source laser fibrée commerciale (Brevity HP series, Novae [29]) constituée d'un système amplificateur Thulium (Tm) et d'un CPA (Chirped Pulse Amplifier) permet d'émettre des impulsions laser centrées à 1965 nm (figure IV 3-1). L'énergie par impulsion est de 1 μJ , la durée d'impulsion est de 765 fs pour un taux de répétition fixe de 1 MHz.

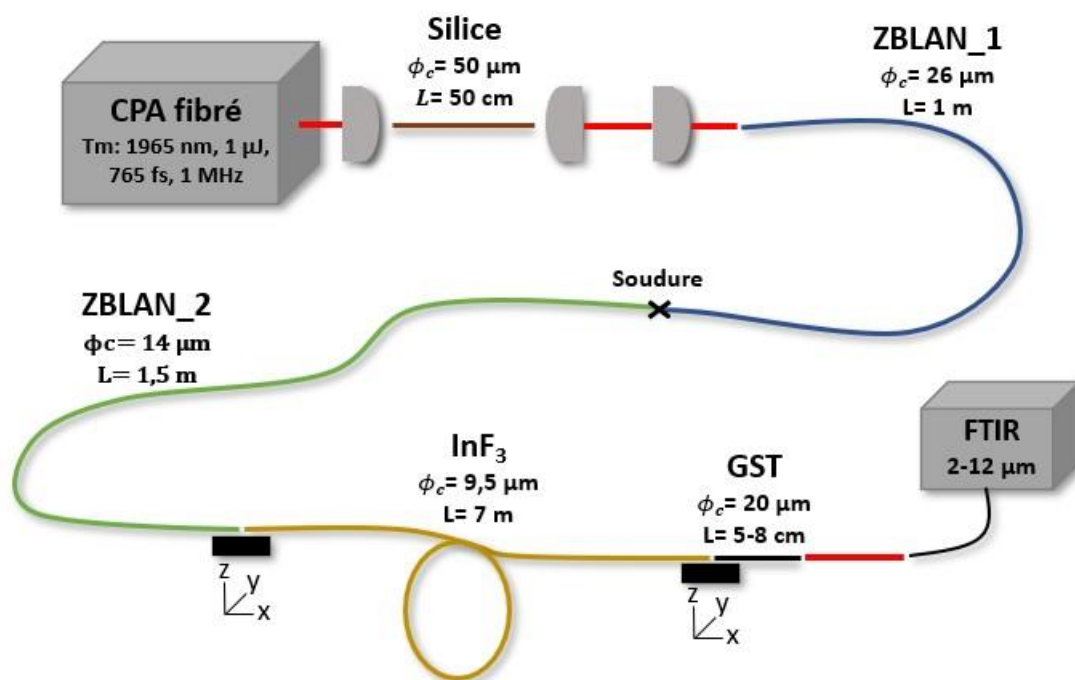


Figure IV 3-1 : Montage expérimental entièrement fibré pour la génération de supercontinuum dans le MIR à XLIM.

L'impulsion laser est injectée dans une fibre silice monomode de longueur 50 cm ayant une large aire de mode (LMA pour Large Mode Area) correspondant à un diamètre de cœur de 50 μm . En sortie de la fibre silice, l'énergie d'une impulsion est de 120 nJ. Un filtre passe haut LP 2000 est disposé après la fibre silice afin d'éliminer l'énergie de pompe. La pompe résiduelle ainsi que le soliton décalé pompent

ensuite une première fibre ZBLAN LMA (longueur 1 m, diamètre de cœur $26\ \mu\text{m}$) afin de décaler le soliton jusqu'à $2950\ \text{nm}$. Une deuxième fibre ZBLAN (longueur 1,5 m, diamètre de cœur $14\ \mu\text{m}$) soudée à la première fibre ZBLAN (perte de soudure d'environ 2 dB) permet d'étendre la longueur d'onde de travail plus loin dans le MIR : un soliton décalé à $3,5\ \mu\text{m}$ avec une puissance de 30 mW est généré en sortie de la deuxième fibre ZBLAN (correspondant à une énergie par impulsion de 30 nJ). Le signal en sortie de la fibre ZBLAN est ensuite couplé dans une fibres InF_3 (longueur 7 m, diamètre de cœur $9,5\ \mu\text{m}$) permettant de décaler le soliton jusqu'à $4,5\ \mu\text{m}$. Une énergie par impulsion de 25 nJ a été mesurée à $4,2\ \mu\text{m}$ en sortie de la fibre InF_3 , juste avant l'injection par butt coupling dans la fibre *Ge-Se-Te*. Notre fibre de chalcogénure est alignée de façon à injecter le faisceau dans son cœur. L'élargissement spectral en sortie de fibre est envoyé dans un FTIR muni d'une fibre polycristalline de collection (FT-IR Rocket 2-12 μm de chez ArcOptix [30]).

Une puissance crête d'environ 500 kW est disponible à $3\ \mu\text{m}$ à l'entrée de la fibre InF_3 tandis que 30 kW sont délivrés autour de $4,5\ \mu\text{m}$ en sortie de cette fibre.

3.2 Source Femtum au COPL (Québec)

Un autre travail a été réalisé au COPL à Québec fin 2019 par Bertrand Kibler. Une source laser de la société Femtum [31] a été utilisée pour pomper nos fibres GST, comme l'illustre la figure IV 3-2. Le montage est illustré figure IV 3-2. Il est composé d'un oscillateur fibré femtoseconde suivi d'un amplificateur externe permettant d'émettre une impulsion entre $2,8$ et $3,6\ \mu\text{m}$ [32]. Les paramètres de pompage des fibres pour la SCG sont les suivants : la durée d'impulsion est de 175 fs pour une impulsion centrée à $3,375\ \mu\text{m}$ et une cadence de 25 MHz. Un objectif de couplage en ZnSe de 6 mm de focale permet d'injecter le faisceau dans le cœur de la fibre. Le SC généré dans la fibre est ensuite collecté à l'aide d'un FTIR développé par la société ArcOptix et fonctionnant entre 2 et 12 μm .

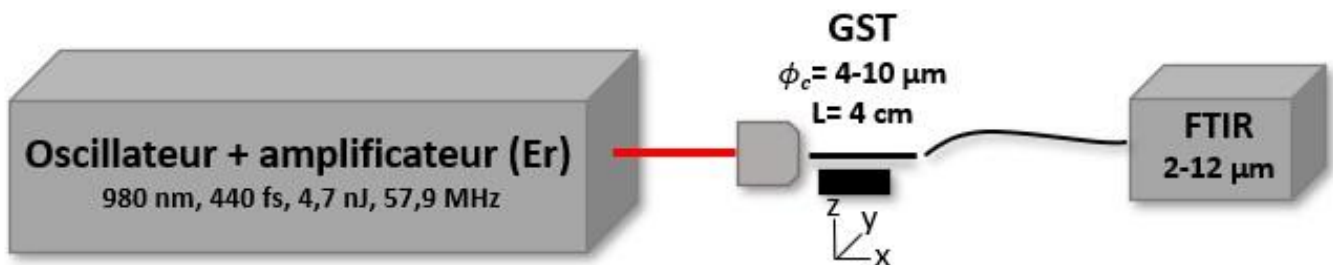


Figure IV 3-2 : Montage expérimental entièrement fibré pour la génération de supercontinuum dans le MIR.

Ces deux sources ont permis de pomper nos fibres *Ge-Se-Te* à saut d'indice ainsi que les fibres à cœur suspendu trois trous. Les résultats de SCG sont présentés dans les parties suivantes. Par soucis de clarté, seuls les SCs les plus larges sont présentés dans cette partie.

3.3 Résultats dans des fibres à saut d'indice

Nos fibres *Ge-Se-Te*, dont les pertes sont présentées dans la partie 3.3 du chapitre 3, ont permis d'obtenir des élargissements spectraux importants dans le MIR avec les deux sources fibrées. Plusieurs paramètres (longueur d'onde de la pompe, taux de répétition, longueur de la fibre, diamètre du cœur...) ont été étudiés afin de générer un SC s'étendant le plus loin possible dans le MIR.

D'après les courbes de dispersion de la fibre à saut d'indice (figure IV 4-5 (a) du chapitre 3), le cas le plus favorable à la SCG correspond au pompage des fibres en régime anormal proche du ZDW. Ces

courbes révèlent qu'une diminution du diamètre de cœur permet de décaler le zéro de dispersion jusqu'à $5,8 \mu\text{m}$, cette valeur est une limite en deçà de laquelle il n'existe pas de ZDW.

Les longueurs d'onde de pompe disponibles avec les deux sources fibrées permettent uniquement de pomper la fibre dans son régime de dispersion normal. Cependant cela permet la génération de supercontinua caractérisés par une cohérence plus importante [33], ce qui présente des intérêts grandissants car les travaux de recherches actuels s'orientent vers des SCs les plus stables possible.

Plusieurs diamètres du cœur ainsi que différentes longueurs de la fibre ont été testés expérimentalement. La figure IV 3-3 présente le meilleur résultat obtenu en pompant une fibre à saut d'indice à $4,1 \mu\text{m}$ avec la source disponible à XLIM. La fibre utilisée possède un diamètre de cœur de $14 \mu\text{m}$ et une longueur de 9 cm . Le SC obtenu s'étend jusqu'à $9 \mu\text{m}$ avec moins de 20 dB de dynamique. La puissance en entrée de fibre est de 20 mW , la puissance en sortie de fibre est de 9 mW . Notons qu'il reste dans le faisceau injecté, un soliton résiduel vers $3,1 \mu\text{m}$ lors du pompage de la fibre, il est inhérent à la source pompage.

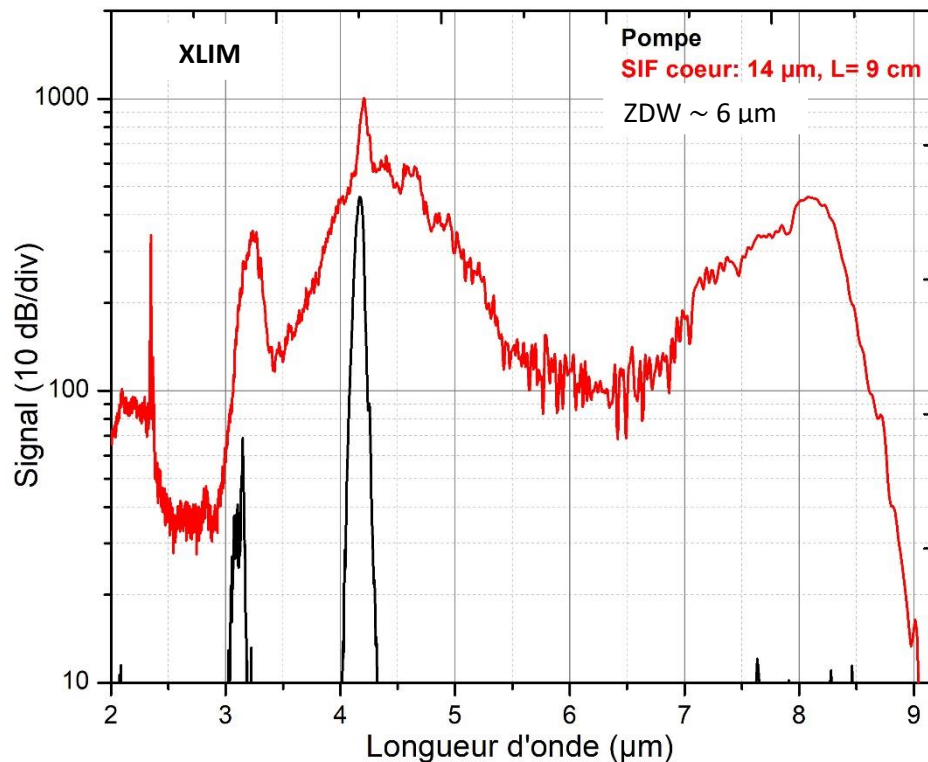


Figure IV 3-3 : Supercontinuum généré dans une fibre *Ge-Se-Te* à saut d'indice.

Le ZDW de la fibre étudié est d'environ $6 \mu\text{m}$ d'après les simulations numériques exposées dans la partie 4 du chapitre 3. Cette fibre est pompée dans le régime de dispersion normale avec un régime de pompage femtoseconde. Selon Dudley et al. [33], le processus de SPM donne initialement lieu à un élargissement spectral symétrique autour de la longueur d'onde de pompe. Une quantité d'énergie suffisante passe ensuite dans le régime de dispersion anormale, ce qui mène à la formation d'un soliton qui se décale vers les hautes longueurs d'onde par effet Raman jusqu'à $9 \mu\text{m}$.

Nous avons également généré des SC dans nos fibres *Ge-Se-Te* à saut d'indice à l'aide de la source fibrée Femtum du laboratoire COPL. Avec cette dernière source, le faisceau laser a été injecté dans une fibre optique dont le diamètre de cœur est $10\ \mu\text{m}$, la longueur de la fibre est $4\ \text{cm}$, cette longueur correspond à la longueur optimale selon les simulations numériques. Le coefficient de couplage dans la fibre *Ge-Se-Te* a été estimé à $38\ \%$ en mesurant la puissance avant/après la fibre et en prenant en compte les réflexions de Fresnel aux interfaces.

Avec la longueur d'onde de pompe de $3,375\ \mu\text{m}$ imposée par la source, un supercontinuum s'étendant de $2,5\ \mu\text{m}$ à $5\ \mu\text{m}$ a été généré dans cette fibre (figure IV 3-4). L'élargissement spectral est limité à $5\ \mu\text{m}$ avec une dynamique de plus de $30\ \text{dB}$ car la longueur d'onde de pompe se situe loin du ZDW de la fibre. Le SC généré n'est pas très large en raison de l'éloignement du ZDW qui se situe vers $6\ \mu\text{m}$, comme indiqué dans la partie 4 du chapitre 3. La longueur d'onde de pompe correspond ici à une forte dispersion normale du guide d'onde.

A nouveau, on remarque un soliton résiduel vers $3\ \mu\text{m}$

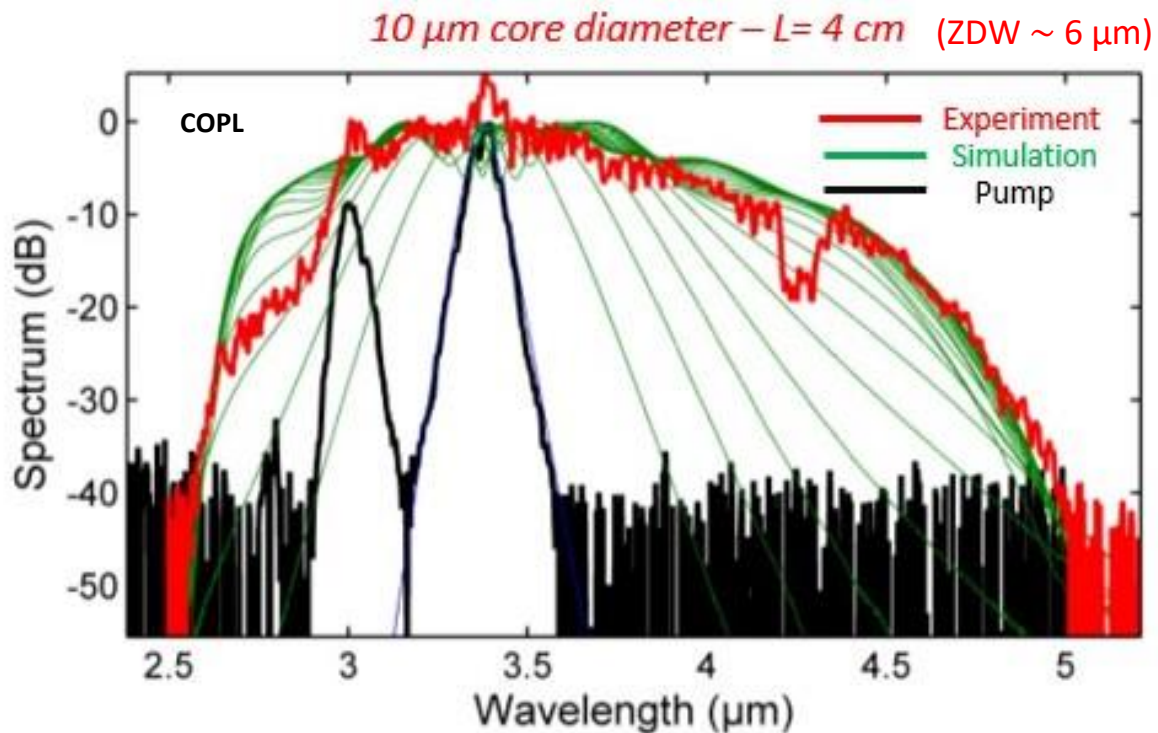


Figure IV 3-4 : Supercontinuum généré dans une fibre *Ge-Se-Te* à saut d'indice au COPL.

En conclusion, nos fibres à saut d'indice ont démontré leur fort potentiel pour la SCG dans le MIR en les pompant avec deux sources fibrées. Toujours en utilisant ces sources fibrées, la génération de SC dans des fibres microstructurées en *Ge-Se-Te* est présentée dans la partie suivante.

3.4 Résultats dans des fibres à cœurs suspendus

Toutes nos fibres microstructurées comportent trois trous. D'après la courbe de dispersion de ces fibres à cœur suspendu (figure IV 4-5 (b) du chapitre 3), le ZDW d'une fibre dont le diamètre du cœur est $12\ \mu\text{m}$, se situe vers $4,6\ \mu\text{m}$.

Nous commençons par décrire les résultats atteints avec la source fibrée du laboratoire XLIM.

En testant plusieurs longueurs de fibres ainsi que divers diamètres de cœur, le meilleur SC a été obtenu avec une fibre microstructurée de 4 cm de longueur et dont le diamètre de cœur est $12\ \mu\text{m}$. La figure IV 3-5 présente ce résultat. La longueur d'onde de la pompe est $4,1\ \mu\text{m}$. L'élargissement spectral obtenu s'étale jusqu'à $7,3\ \mu\text{m}$ environ avec une dynamique de 20 dB. L'allure du SC nous indique que le régime de dispersion est anormal car on note un décalage de soliton vers les grandes longueurs d'onde (autour de $6\ \mu\text{m}$), propice à un élargissement spectral plus efficace. L'élargissement spectral de l'impulsion dans les premiers centimètres de la fibre est attribué au processus de SPM. Le décalage des solitons vers les grandes longueurs d'ondes par diffusion Raman semble également avoir lieu.

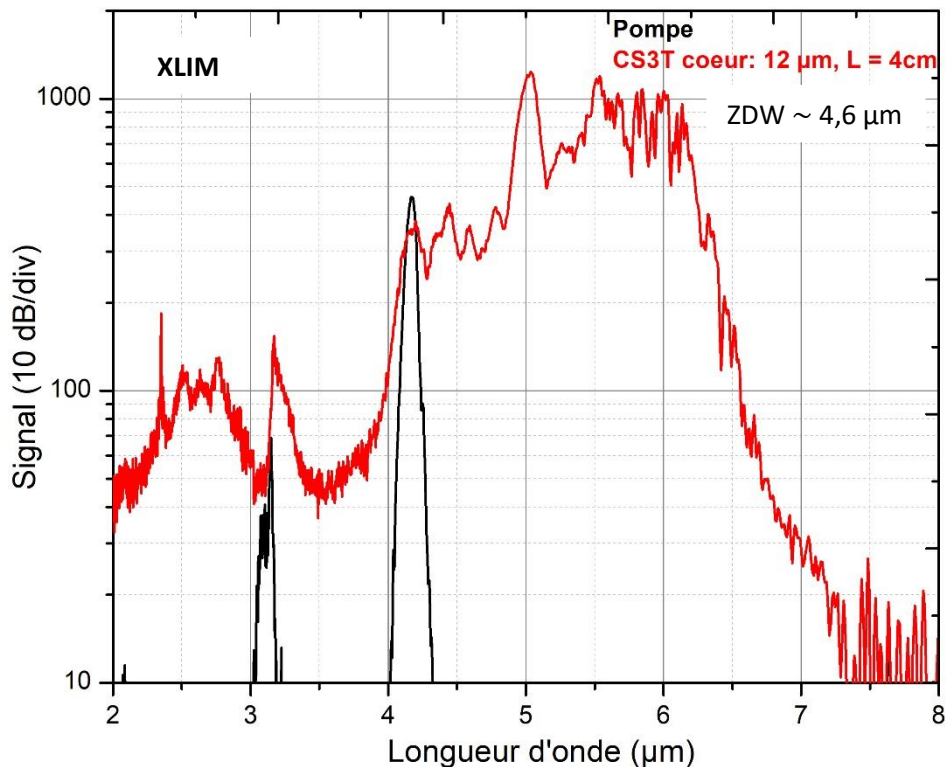


Figure IV 3-5 : Supercontinuum généré dans une fibre *Ge-Se-Te* à cœur suspendu trois trous à XLIM.

Ensuite, avec la source disponible au COPL, d'autres fibres à cœur suspendu trois trous ont été testées, leur diamètre de cœur allant de 4 à $9\ \mu\text{m}$. La figure IV 3-6 présente les résultats obtenus dans une fibre avec un cœur de diamètre $9\ \mu\text{m}$ et une longueur de 4 cm, en faisant varier la puissance crête. Cette figure représente le SC le plus large obtenu avec cette fibre. Il s'étend de 2 à $6\ \mu\text{m}$ avec une dynamique de 30 dB.

Remarquons que seule la fibre présentant un diamètre de cœur de $9\ \mu\text{m}$ a permis de coupler le faisceau à pleine puissance sans endommagement. Un élargissement spectral avec une puissance moyenne de 51 mW a été obtenu dans cette fibre, tout en restant intacte. Le coefficient de couplage prenant en considération les réflexions de Fresnel est estimé à 37 %.

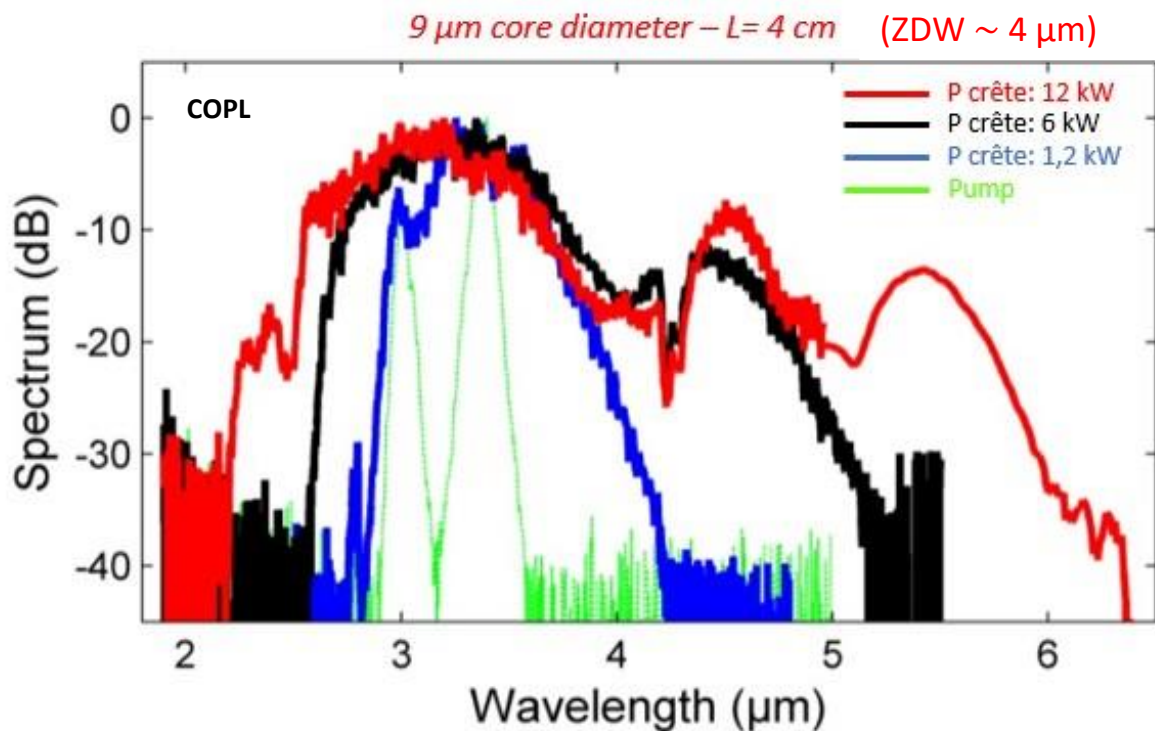


Figure IV 3-6 : Supercontinuum généré dans une fibre *Ge-Se-Te* à cœur suspendu trois trous.

Dans le cas du régime de pompage femtoseconde, cette fibre est pompée dans le régime de dispersion normale (ZDW est d'environ 4 μm : partie 4 du chapitre 3). Un premier élargissement spectral lié à la SPM donne lieu à un élargissement spectral symétrique autour de la longueur d'onde de pompe. Lors de ce processus, de l'énergie passe dans le régime de dispersion anormale, formant ainsi un soliton qui se décale encore plus loin en longueur d'onde par effet Raman jusqu'à 6 μm [33].

Pour résumer ces générations de SC afin de souligner les résultats majeurs obtenus, nous rappelons que les fibres *Ge-Se-Te* à saut d'indice et à cœur suspendu ont été pompées à l'aide de sources fibrées présentant des avantages tels que la compacité, la robustesse et une certaine facilité d'utilisation. Les SCs générés se situent dans le MIR et s'étendent, lorsque la pompe est à 4,1 μm, jusqu'à 9 μm avec une fibre à saut d'indice ; dans les fibres microstructurées, ils atteignent 7,5 μm. La source permettant de pomper à 3,375 μm a permis d'obtenir un élargissement spectral jusqu'à 5 μm dans une fibre à saut d'indice et jusqu'à 6 μm pour une fibre à cœur suspendu.

Comme mentionné brièvement dans cette partie, des fibres *Ge-Se-Te* ont été endommagées lors des expériences de SCG dans le MIR avec la source Femtum du COPL. Le paragraphe suivant s'attache à l'estimation du seuil d'endommagement laser des fibres optiques.

3.5 Endommagement laser des fibres optiques

Les fibres composées d'arsenic sont reconnues pour être résistantes aux flux laser intenses [34, 35]. Cependant, cet élément ne correspond pas aux critères imposés par la réglementation REACH. Nos fibres, sans arsenic, se révèlent être plus sensibles au flux laser.

En effet, durant les expériences réalisées au COPL, la face d'entrée de certaines fibres ont été brûlées suite à l'interaction entre le laser et la fibre, l'observation de la face au microscope optique a révélé que la matière a été fondue.

D'autres fibres ont été endommagées dans une moindre mesure : j'ai observé leur face d'entrée à l'aide d'un MEB. La figure IV 3-7 montre les faces d'entrée de deux fibres à cœur suspendu abîmées par le laser.

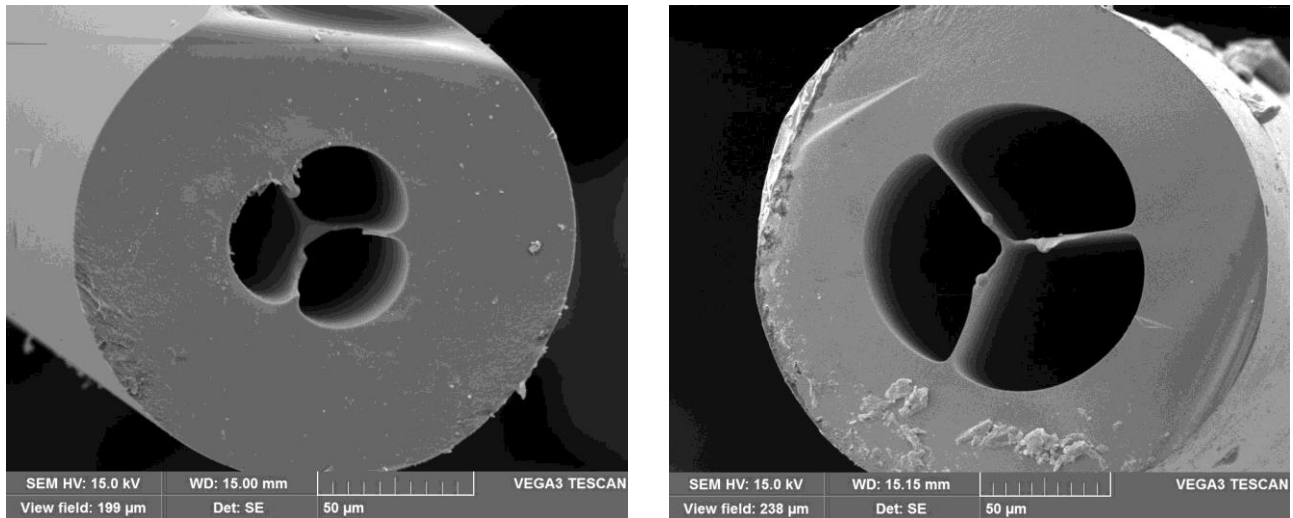


Figure IV 3-7 : Observation de la face d'entrée au MEB de fibres à cœur suspendu trois trous endommagées suite aux expériences réalisées avec le laser Femtum.

Nous avons constaté que la diminution du diamètre de cœur de la fibre augmente la probabilité d'endommagement laser de la fibre, surtout pour les fibres à saut d'indice. Notons que la nature de l'endommagement de la fibre, à savoir un endommagement thermique ou par ionisation, dépend des paramètres du laser. D'après Gallais [36], ce sont les deux grands mécanismes à l'origine de l'endommagement laser.

La figure IV 3-8 montre la face d'entrée d'une fibre endommagée. Contrairement à l'endommagement observé sur la figure IV 3-7 qui semble être lié à des phénomènes thermiques, la fibre à saut d'indice de la figure IV 3-8 semble être endommagée par des effets venant de l'ionisation. Pour une durée d'impulsion donnée, l'augmentation de la puissance moyenne favorise l'endommagement thermique du fait de l'absorption de l'énergie laser par le matériau. Une forte puissance crête favorise l'ionisation du matériau du fait du fort champ électrique optique.

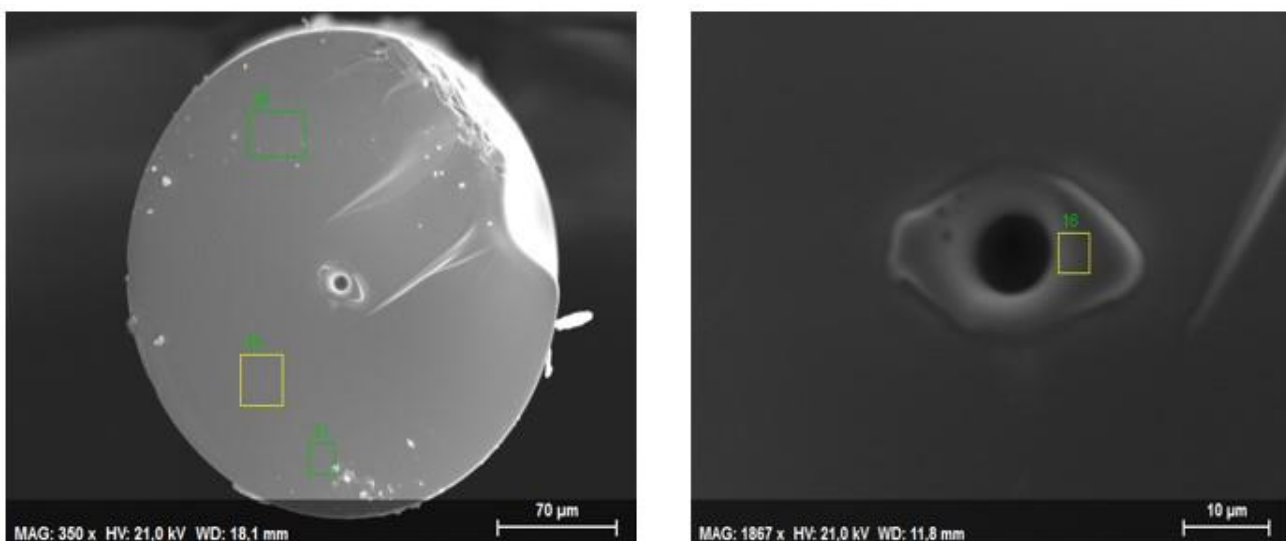


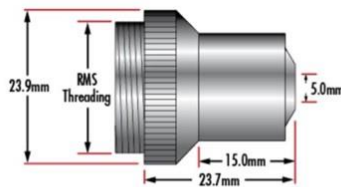
Figure IV 3-8 : Observation de la face d'entrée au MEB de fibres à saut d'indice endommagées suite aux expériences réalisées avec le laser Femtum.

Afin de pallier à ce problème, nous avons investigué plusieurs voies. D'abord, des densités optiques (OD1.0 et OD0.3) ont été intercalées avant l'injection dans la fibre afin de diminuer la puissance crête et donc de limiter l'endommagement. Ensuite, un objectif en *ZnSe* de distance focale plus grande a été employé afin de moins focaliser le faisceau laser à l'entrée de la fibre. Enfin, la cadence du laser étant fixe, l'utilisation d'un chopper avant l'injection a permis de diminuer cette cadence. Malgré tous ces essais, de nombreuses fibres ont été à nouveau détériorées.

Les observations précédentes nous conduisent à chercher à quantifier le seuil d'endommagement de nos fibres. La puissance moyenne avant le couplage divisé par la surface du spot laser permet de calculer la densité de puissance induisant l'endommagement de la fibre. L'observation de l'endommagement est réalisée à partir d'images MEB. Pour estimer la surface du spot, il est nécessaire de déterminer son diamètre. D'un point de vue général, pour estimer la taille du spot laser, il est nécessaire de prendre en compte les aberrations ce qui est une tâche complexe. Nous nous contenterons dans cette approche, des données du tableau 3-1.

Ce tableau indique la taille du spot laser en fonction de l'objectif d'injection et du diamètre du faisceau incident [37]. On remarque qu'à l'exception de l'objectif de focale 6 mm, la taille du spot laser diminue quand le diamètre de faisceau incident augmente. Pour l'objectif de focale 6 mm, cette tendance s'observe jusqu'à un certain point à partir duquel la taille du spot laser augmente.

Tableau 3-1 : Diamètre (en mm) de la tache de focalisation selon l'objectif d'injection utilisé et en fonction du diamètre (en mm) du faisceau incident selon Edmund Optics [37].



Technical Information

| Focal Spot Size (μm) | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|
| Beam Diameter (mm) | 3.75(μm) CWL | | | 4.75(μm) CWL | | | 8.50(μm) CWL | | |
| | 6mm FL | 12mm FL | 18mm FL | 6mm FL | 12mm FL | 18mm FL | 6mm FL | 12mm FL | 18mm FL |
| 2.0 | 15 | 30 | 46 | 23 | 46 | 69 | 30 | 61 | 91 |
| 2.5 | 12 | 24 | 37 | 18 | 37 | 55 | 24 | 49 | 73 |
| 3.0 | 14 | 20 | 30 | 15 | 30 | 46 | 20 | 41 | 61 |
| 4.0 | 32 | 15 | 23 | 32 | 23 | 34 | 32 | 30 | 46 |
| 5.0 | 63 | 16 | 18 | 63 | 18 | 27 | 63 | 24 | 37 |

Le diamètre du spot laser d_0 est calculé avec l'équation suivante [38] :

$$d_0 = M^2 \cdot \frac{4 \cdot \lambda \cdot f}{\pi \cdot D} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

où M^2 est le facteur de qualité du faisceau, λ la longueur d'onde du laser de pompe, f la distance focale de l'objectif d'injection et D le diamètre d'entrée de l'objectif.

Dans notre cas, nous travaillons avec un objectif en *ZnSe* dont la distance focale est 6 mm. De plus, le constructeur du laser Femtum indique que le diamètre du faisceau considéré D est 3 mm [31] et le facteur de qualité M^2 vaut 1,3 [31].

On émet l'hypothèse que la face d'entrée de la fibre se situe au point focal de l'objectif et que la tache de focalisation est circulaire. Les résultats obtenus au COPL ont donc permis de déterminer la cadence et la puissance crête induisant un endommagement de la fibre. Chaque fibre a été observée au MEB et ces observations ont révélé que la fréquence de répétition des impulsions a un fort impact sur l'endommagement.

Nous avons estimé que le seuil de densité de puissance est compris entre 400 et 500 $kW.cm^{-2}$ dans les fibres à cœur suspendu. Un seuil plus faible d'environ 220 $kW.cm^{-2}$ a été évalué pour les fibres à saut d'indice.

Ces problèmes d'endommagements sont très contraignants puisqu'ils limitent l'utilisation de nos fibres pour réaliser de la spectroscopie d'absorption de gaz avec un supercontinuum par exemple.

Afin de disposer d'un temps suffisant pour conserver la fibre sans endommagement lors des expériences de spectroscopie, nous avons pensé explorer les pistes suivantes :

- abaisser la fréquence de répétition du laser afin de diminuer la puissance moyenne et donc de limiter l'échauffement du verre ;
- polir l'extrémité de la fibre afin d'éviter les dommages liés aux absorptions sur la face d'entrée de la fibre ;
- ajouter du gallium dans la composition du verre de façon à rigidifier le réseau vitreux et augmenter sa température de transition vitreuse. Le gallium ne pouvant pas être purifié facilement au laboratoire, le choix d'un autre matériau présentant une plus grande T_g (comme le fait l'arsenic) semble être indiqué ;
- déposer un traitement antireflet à l'entrée de la fibre est une solution pour diminuer les réflexions de Fresnel à l'interface air-verre.

Pour des raisons de temps, nous nous sommes orientés vers la dernière solution, c'est dans cette perspective qu'une collaboration avec l'institut Fresnel de Marseille a été initiée.

3.6 Dépôt antireflet

Parmi les pistes suggérées précédemment, l'application d'un traitement antireflet sur la face d'entrée de la fibre a été retenue, cette solution permettant de diminuer les réflexions de Fresnel à l'interface air-verre de chalcogénure. Le traitement consiste en l'application d'une structure périodique qui augmente la transmission [39, 40] et donc améliore la résistance à l'endommagement. Les techniques permettant de déposer des couches antireflets sur les faces d'entrée et/ou de sortie d'une fibre sont la méthode d'estampage direct [40] et la méthode de nanoimpression thermique directe [39]. Pour ces dépôts, différentes structures avec des motifs variés sont envisageables [41-43].

Nous testons un dépôt multicouche avec des couches alternées de ZnS (couche d'accroche) et de YF_3 appliqué par CVD (Chemical Vapor Deposition). Ce dépôt est formé de 14 couches, son épaisseur totale est 2,8 μm , il est d'abord déposé sur échantillons massifs afin de réaliser des tests préliminaires tels que : accroche du dépôt, transmission de l'échantillon. Dans ce but, les deux faces de trois échantillons massifs correspondant à trois compositions de verre ($Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$, $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ et $GeSe_4$) ont d'abord été polies au quart de micron. Plusieurs étapes de polissages ont été réalisées afin d'éliminer un maximum de pollutions en surface ainsi que les rayures qui peuvent diffuser la lumière aux courtes longueurs d'ondes. Les échantillons sont ensuite lavés à l'acétone. La planéité de ces échantillons a été vérifiée.

Un porte échantillon a été conçu afin de pouvoir y insérer ces verres. Les échantillons ont été envoyés à l'institut Fresnel de Marseille afin de réaliser les dépôts multicouches antireflets.

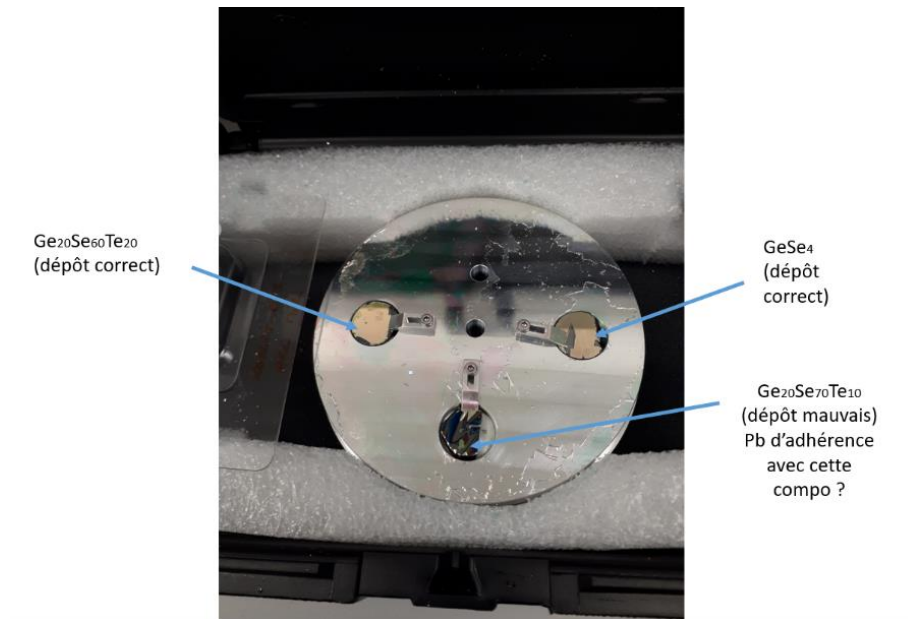


Figure IV 3-9 : Photographie du porte échantillon avec les trois échantillons traités antireflet.

La figure IV 3-9 montre la photographie des échantillons dans leur support après le traitement réalisé sur leur surface.

Il apparaît que seuls les dépôts sur les échantillons de $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ et $GeSe_4$ ont pu être réalisés correctement. Comme le montre la figure IV 3-9, le dépôt sur l'échantillon de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ n'a pas accroché. Une incompatibilité entre la couche d'accroche du dépôt multicouche et cette composition de verre peut expliquer cette observation.

La transmission des échantillons pour lesquels le dépôt antireflet a accroché a été mesurée à l'aide de spectrophotomètres UV-visible et infrarouge (FT-IR). Pour chaque verre, la transmission a été testée en différents endroits de la face. La figure IV 3-10 présente les transmissions en comparant les résultats avant et après le dépôt multicouche. Les résultats de transmission sur les échantillons traités ($Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ et $GeSe_4$) montrent une amélioration de la transmission sur la gamme allant de 2 à 11 μm , qui correspond à la gamme spectrale où les indices des matériaux sont connus.

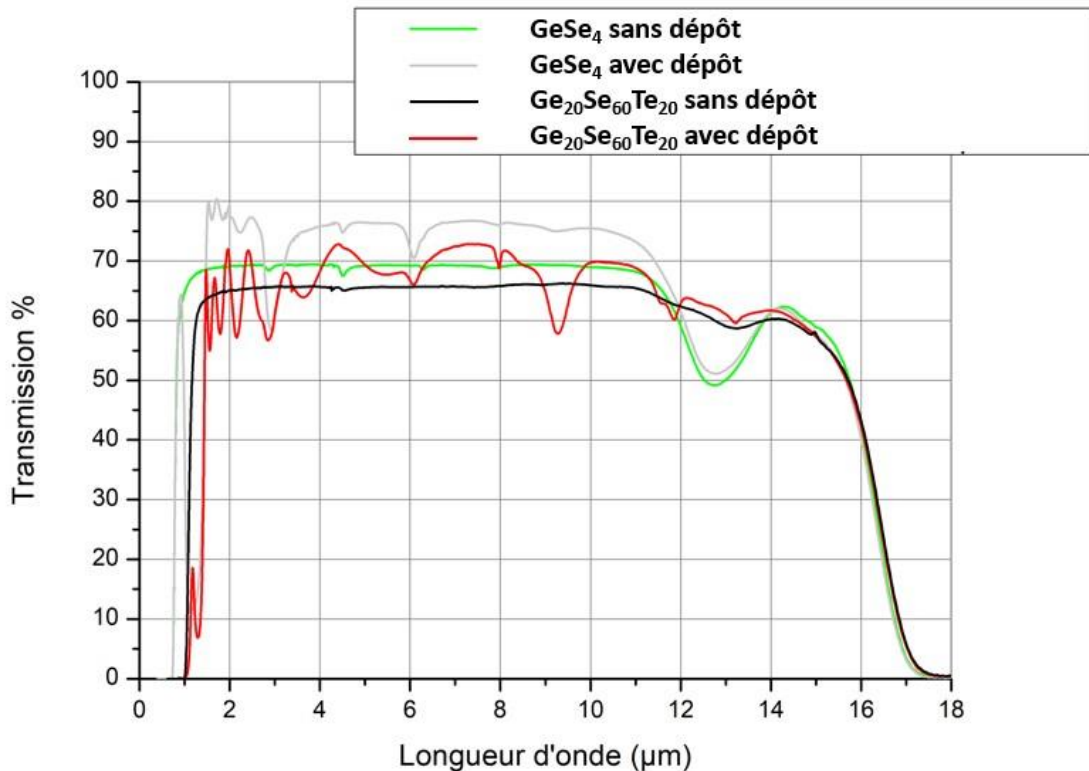


Figure IV 3-10 : Courbes de transmission avant et après dépôt antireflet sur des verres massifs de *GeSe₄* et *Ge₂₀Se₆₀Te₂₀*.

Les oscillations qui apparaissent dans les courbes relatives aux échantillons traités viennent des interférences existant dans les dépôts multicouches.

Au final, le traitement antireflet sur verre massif améliore la transmission optique. Cela est très intéressant car il est alors possible d'injecter autant de puissance dans le cœur en focalisant moins de puissance à l'entrée pour générer un supercontinuum, limitant ainsi l'endommagement des fibres.

Un porte échantillon dédié aux fibres optiques a également été préparé pour réaliser un dépôt à l'extrémité de la fibre. Cependant, suite à certaines difficultés mécaniques rencontrées, seule l'étude sur verre massif a été possible.

4 Pompage femtoseconde à l'aide d'une source Spectra

Physics

Au début de ma thèse, j'ai testé nos fibres *Ge-Se-Te* au laboratoire ICB à Dijon, en utilisant l'OPA de l'équipe Processus Femtoseconde et Lasers Intense (PFL). Le montage expérimental ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans cette partie.

4.1 Principe et dispositif expérimental

Les expériences de SCG décrites ici ont été réalisées dans une fibre optique à saut d'indice à base de verre de chalcogénure purifié. Rappelons que les compositions molaires utilisées sont *Ge₂₀Se₆₀Te₂₀* et *Ge₂₀Se₇₀Te₁₀* pour les verres de cœur et de gaine respectivement. La figure IV 4-1 illustre le montage expérimental.

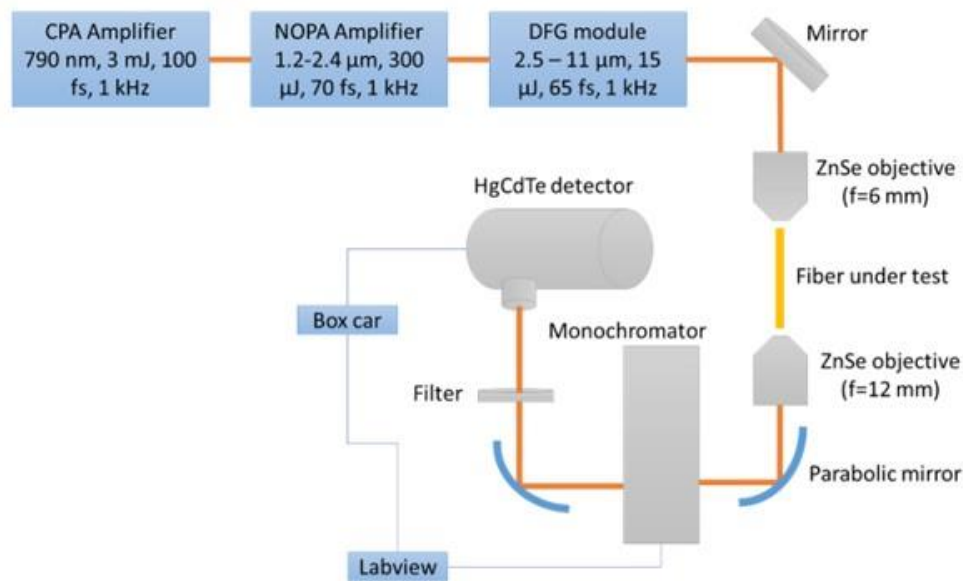


Figure IV 4-1 : : Illustration de l'expérience de SCG dans une fibre optique de chalcogénure [44].

Un CPA (Chirped Pulse Amplifier) constitué d'un laser Ti:saphire avec une fréquence de répétition de 1 kHz a été utilisé. Ce système délivre des impulsions centrées à 790 nm dont la durée et l'énergie sont respectivement 100 fs et 3,2 mJ.

Ces impulsions sont ensuite envoyées dans un NOPA (Non-Collinear Optical Parametric Amplifier) suivi d'un module de génération de différence de fréquence (DFG pour Difference Frequency Generation). Ce module DFG permet de délivrer des impulsions dans le moyen infrarouge, avec une longueur d'onde de pompe accordable entre 2,5 et 11 μm . En sortie de module DFG, le faisceau laser divergent est collimaté à l'aide d'un miroir parabolique traité or. Ce faisceau est ensuite injecté dans la fibre *Ge-Se-Te* avec un objectif de microscope en *ZnSe* dont la distance focale est 6mm. Une platine à trois axes permet d'aligner la fibre optique de façon à injecter le faisceau dans son cœur. En sortie de fibre optique, le faisceau est collimaté à l'aide d'un objectif en *ZnSe* de 12 mm de distance focale puis focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Cornerstone 130 1/8 de chez Newport) à l'aide d'un miroir parabolique traité or de distance focale 88,9 mm. Le monochromateur comporte deux réseaux permettant de couvrir toute la plage de longueur d'onde allant de 1 μm à 22 μm . Le premier réseau est efficace entre 1 et 2,6 μm avec un maximum d'efficacité à 2 μm . Le deuxième réseau présente quant à lui un maximum d'efficacité à 7 μm et permet de couvrir la plage de longueur d'onde allant de 2,5 à 22 μm . Le faisceau issu du monochromateur est focalisé sur un détecteur MCT à l'aide d'un miroir parabolique traité or de distance focale 50,8 mm placé en sortie du monochromateur. La réponse du détecteur MCT est optimale vers 16 μm environ. Une roue contenant différents filtres passe haut est placée devant le détecteur MCT. Ces filtres (Spectrogon) permettent de supprimer les ordres multiples de diffractions.

Le détecteur MCT, refroidi à l'azote liquide, est relié à un « Boxcar Averager » (SRS SR250) de façon à extraire le signal mesuré. Une interface Labview permet d'enregistrer les spectres, un oscilloscope affiche le signal en temps réel.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.2 Résultats expérimentaux

La calibration du système de détection est réalisée à l'aide d'une source blanche ArcOptix (ArLight IR [45]). Le spectre de ce corps noir obéit à une loi de Planck dont la température est 1400 K, ce qui correspond à une émission maximale vers 2,2 μm selon la loi de Wien. Les facteurs correctifs correspondant à tous les éléments de la chaîne de détection (réponse spectrale des réseaux, du détecteur MCT...) sont obtenus en divisant la courbe théorique de la loi de Planck par la courbe expérimentale obtenue avec le corps noir, après normalisation des deux courbes. La figure IV 4-2 présente les facteurs correctifs qui sont appliqués aux SCs générés.

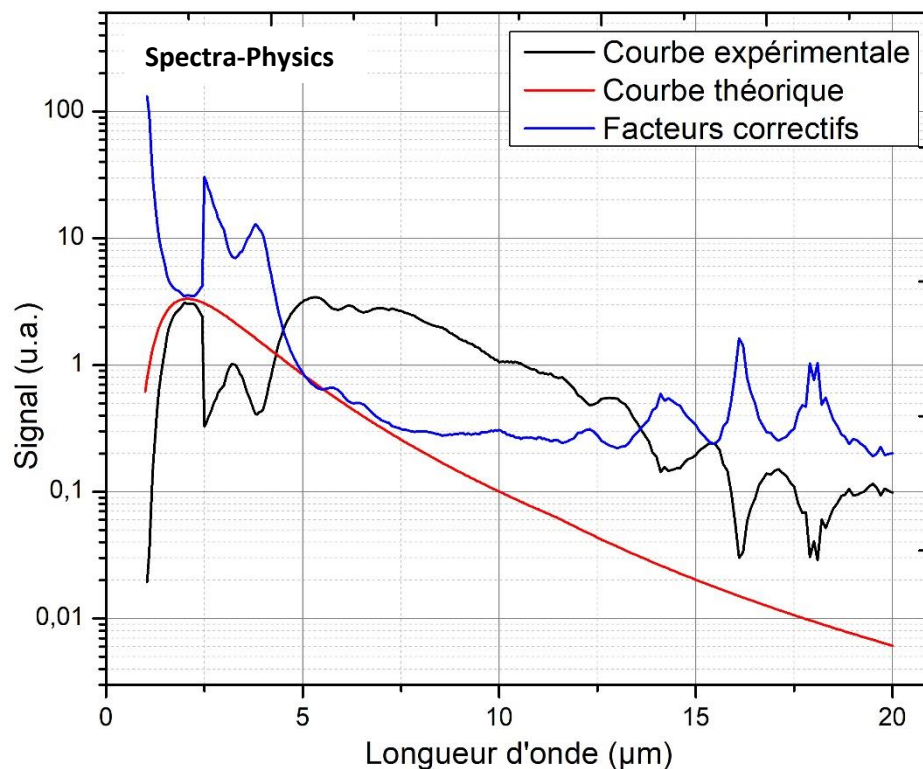


Figure IV 4-2 : Facteurs correctifs obtenus par division de la courbe théorique par la courbe expérimentale.

Dans le chapitre 3, la courbe de dispersion figure III 4-7 indique celle d'une fibre *Ge-Se-Te* à saut d'indice (diamètre de cœur de 10 μm , longueur 4 cm, ZDW \sim 6 μm). Ce cas de figure permet d'optimiser les caractéristiques de dispersion en favorisant la dynamique des solitons et la formation d'ondes dispersives (DW) dans les deux régimes de dispersion loin de la pompe. La figure IV 4-3 présente les résultats de Lemière et al. obtenus en 2019 [46].

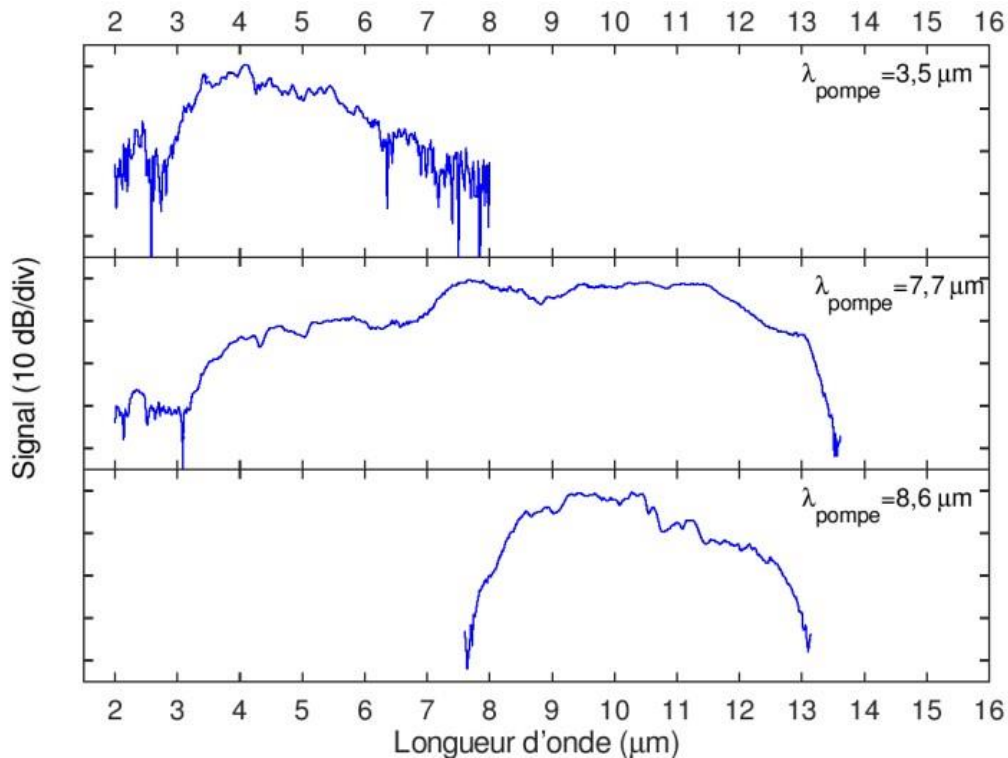


Figure IV 4-3 : Génération de supercontinuum dans une fibre à saut d'indice ($\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$) de 4 cm et avec un cœur de 10 µm de diamètre [46].

Ces résultats montrent clairement que la pompe à 7,7 µm permet bien de générer un SC le plus efficacement possible dans le MIR. Ce supercontinuum s'étend de 2 à 13,5 µm avec une dynamique de 30 dB.

En 2019, la sensibilité du système de détection disponible au laboratoire ne permettait pas de travailler au-delà de 13,5 µm, ce qui conduisait à la coupure du SC aux grandes longueurs d'onde. C'est pourquoi cette expérience a été renouvelée avec le détecteur MCT décrit au début de cette partie 4 et qui fonctionne jusqu'à 22 µm. Pour mener à bien cette expérience, nous avons adopté la démarche suivante.

Les réseaux du monochromateur ont été calibrés en renseignant les paramètres adéquats dans l'interface LabView. Cette calibration a été validée en se basant sur le doublet d'absorption du CO_2 , qui a été détecté à 4,26 µm (contre 4,29 µm en théorie).

L'alignement de la fibre a été vérifié à l'aide d'un laser visible *He-Ne*. D'autres paramètres liés à la chaîne de détection ont été ajustés. C'est le cas de l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur. L'ouverture de la fente d'entrée est la plus faible possible de façon à améliorer la résolution spectrale et permettre de s'assurer que le faisceau laser arrive sous une incidence moyenne la plus proche de la normale à la face d'entrée du monochromateur. En parallèle de l'ouverture des fentes, le temps d'intégration du signal issu du « Boxcar » a été ajusté pour détecter correctement le signal sur toute la plage de longueur d'onde, en évitant les phénomènes de saturation.

Un mélange indium-gallium a été déposé sur la fibre de façon à vider les modes de gaines. Cela permet de s'assurer que la lumière est injectée dans le cœur de la fibre et donc exacerbe les effets non linéaires nécessaires à la génération de supercontinuum. De plus, un pompage dans la gaine entraînerait des pertes et exciterait d'autres modes.

La position de la fibre sur sa platine est optimisée en observant le signal aux hautes longueurs d'ondes et en cherchant à l'optimiser en ajustant l'injection pour maximiser le signal détecté par l'oscilloscope relié au « Boxcar ».

Un supercontinuum s'étendant largement dans l'infrarouge de 1,7 à 18 μm (40 dB de dynamique) a ainsi été obtenu en pompant à 8,15 μm . La puissance crête couplée est estimée à 200 kW environ. Ce résultat, décrit par la figure IV 4-4, a été publié dans la revue « Results in Physics » [46]. Cette figure précise les pertes d'une fibre monoindice ainsi que la courbe de dispersion du mode guidé fondamental calculé pour un cœur de 12 μm de diamètre (figure IV 4-4 a). Les courbes expérimentales (figure IV 4-4 b) et les simulations numériques (figure IV 4-4 c) sont également présentées. On observe un bon accord entre l'expérience et la théorie. L'élargissement spectral résulte de la compression de l'impulsion initiale avec la dispersion anormale et l'apparition d'ondes dispersives en phase dans les deux régions de dispersion normale. Notons également que les sources d'absorption au-delà de 11 μm [47] n'empêchent pas le transfert d'énergie à travers le deuxième ZDW qui se situe vers 12,5 μm environ.

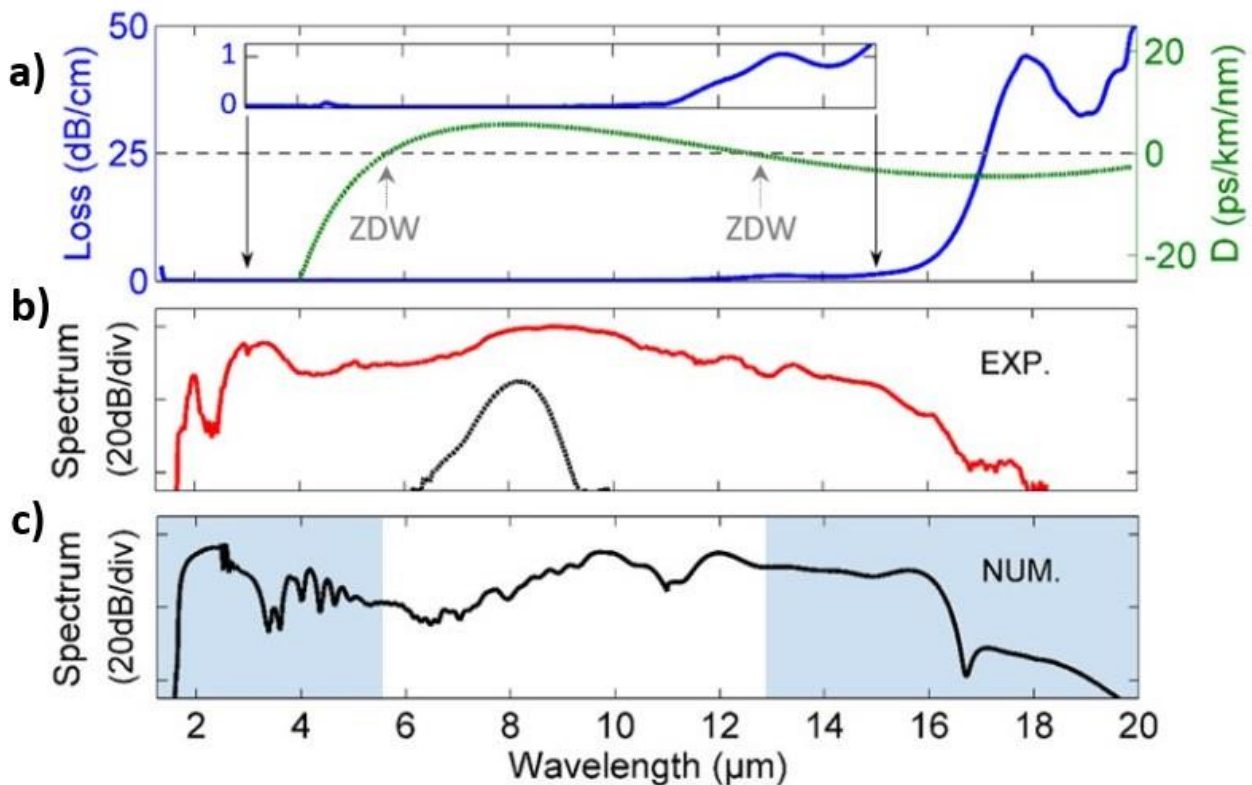


Figure IV 4-4 : Supercontinuum s'étendant de 1,7 à 18 μm généré dans une fibre à saut d'indice de 4 cm avec un cœur de 12 μm de diamètre et pompée à 8,15 μm [46] : Pertes d'une fibre monoindice (bleu) et profil de dispersion du mode guidé fondamental calculé pour une fibre avec un cœur de 12 μm de diamètre (vert) (a), SC mesuré (b) et simulation numérique correspondante (c).

Cet élargissement spectral couvre pour la première fois la totalité de la bande de transmission de la fibre entre 1,7 μm (bandgap optique) et 18 μm (absorption multiphonon). La courbe de transmission du verre de cœur sur un échantillon de 5,88 mm d'épaisseur est reportée figure IV 4-5.

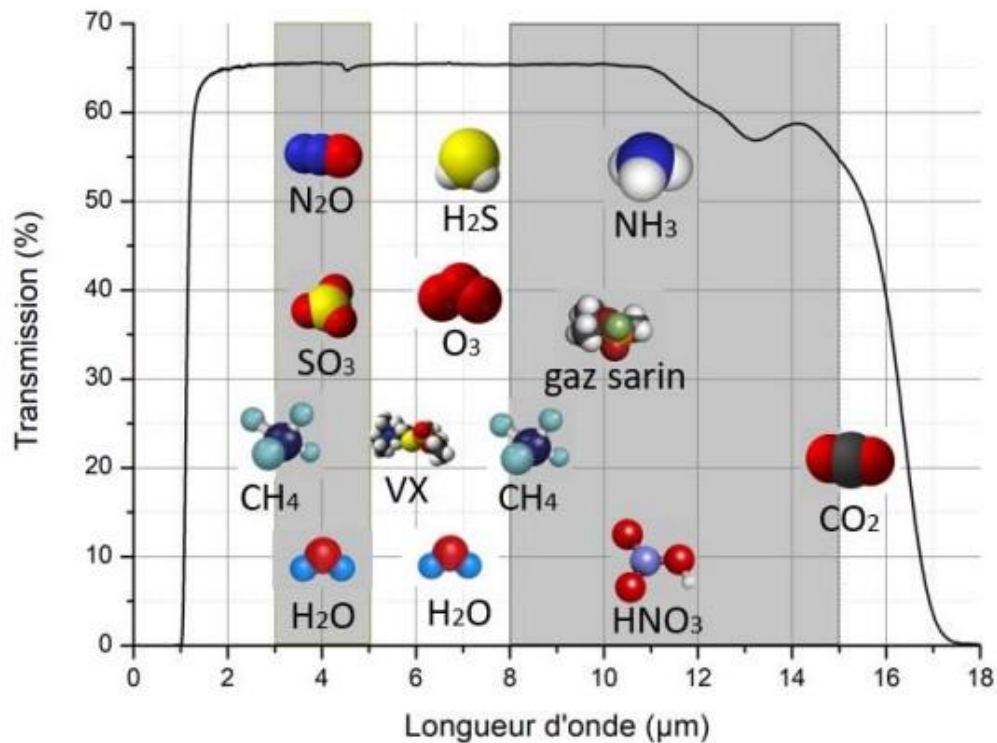


Figure IV 4-5 : Transmission d'un verre massif $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ d'épaisseur 5,88 mm et fenêtres de transparences atmosphériques (3-5 μm et 8-15 μm). Représentation du domaine d'absorption de plusieurs molécules d'intérêts [22].

Le résultat important de SCG obtenu permet d'envisager la réalisation de spectroscopie de gaz dans le MIR. En effet, de nombreux gaz absorbent dans cette gamme de longueur d'onde.

5 Pompage femtoseconde à l'aide d'une source Light

Conversion

La source Spectra Physics utilisée dans la partie précédente possède une forte puissance crête mais sa puissance moyenne est relativement faible. C'est pour cette raison qu'une source laser présentant une forte puissance moyenne a été acquise au laboratoire ICB. Cet équipement permet de gagner en détectabilité, c'est-à-dire améliorer la sensibilité de détection pour réaliser de la spectroscopie d'absorption de gaz, comme ce sera décrit dans le chapitre 5.

Cette nouvelle source (Coherent Monaco + Light conversion Orpheus One HP [48]) est disponible au laboratoire depuis mars 2021. Elle est constituée principalement des éléments suivants :

- Un oscillateur (Monaco de chez Coherent [49]) fibré dopé Ytterbium qui délivre des impulsions centrées à 1030 nm avec une durée d'impulsion de 260 fs. Cet oscillateur permet de délivrer un signal de forte puissance (60 W) avec une impulsion cadencée à 1 MHz, ce qui correspond à une énergie de 60 μJ par impulsion.
- L'oscillateur pompe un OPA, qui permet d'émettre un signal entre 1,5 et 2,1 μm tandis que l'idler est délivré entre 2 μm et 4,5 μm , avec une cadence accordable entre 1 kHz et 1 MHz. Cet OPA est suivi d'un module DFG. Ce module DFG fournit des impulsions dans le moyen infrarouge, avec une longueur d'onde de pompe accordable entre 4 et 16 μm . Le schéma de l'appareil est présenté sur la figure IV 5-1 (a) ci-dessous.

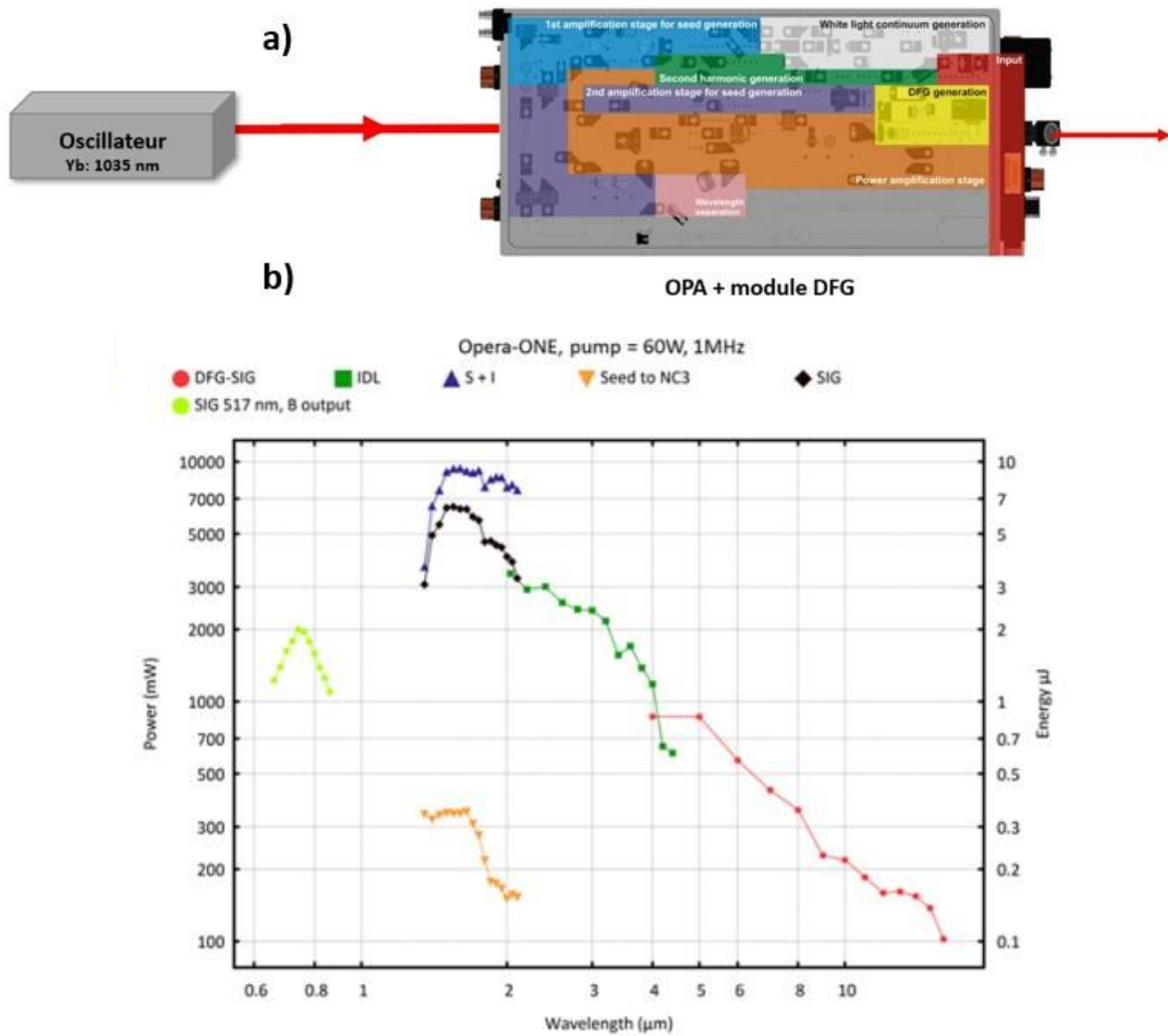


Figure IV 5-1 : Description des sous-unités du dispositif Orpheus-One-HP (a) et évolution de la puissance délivrée à 1 MHz b) [50].

La figure IV 5-1 (b) montre l'évolution de la puissance délivrée par la source en fonction de la longueur d'onde, pour une cadence de 1 MHz. Dans l'intervalle 1,5 à 4,2 μm, le module DFG n'est pas actif. Dans cet intervalle, le signal (SIG) permet d'atteindre au maximum une puissance de 6,5 mW environ à 1,7 μm, correspondant à une énergie de 6,5 μJ par impulsion. L'idler (IDL) permet de générer une impulsion de plus de 3 μJ à 2 μm, puis la puissance de l'idler diminue jusqu'à environ 0,6 μJ à 4,2 μm. Au-delà de 4,2 μm, il est nécessaire d'utiliser le module DFG. Celui-ci permet d'obtenir des impulsions avec une puissance moyenne d'environ 0,8 W à 4 μm, la puissance diminue lors de l'augmentation de la longueur d'onde, jusqu'à 0,1 μJ par impulsion à 16 μm.

L'optimisation du dispositif expérimental nécessaire à l'acquisition de SCs dans le MIR est exposée dans le prochain paragraphe. Les résultats de SCG dans le MIR seront ensuite présentés.

5.1 Mise en place du dispositif expérimental

Le montage expérimental pour la SCG est schématisé sur la figure IV 5-2. La mise au point du montage, le choix des éléments optiques le constituant et leur disposition ont nécessité de nombreux essais car cette source étant nouvelle, nous ignorions certaines de ses caractéristiques telles que la divergence du faisceau et sa répartition transversale d'énergie. La meilleure configuration s'est avérée être celle qui impose de positionner les optiques de mise en forme du faisceau au plus près de la sortie du laser, suivies immédiatement de l'optique de couplage dans la fibre.

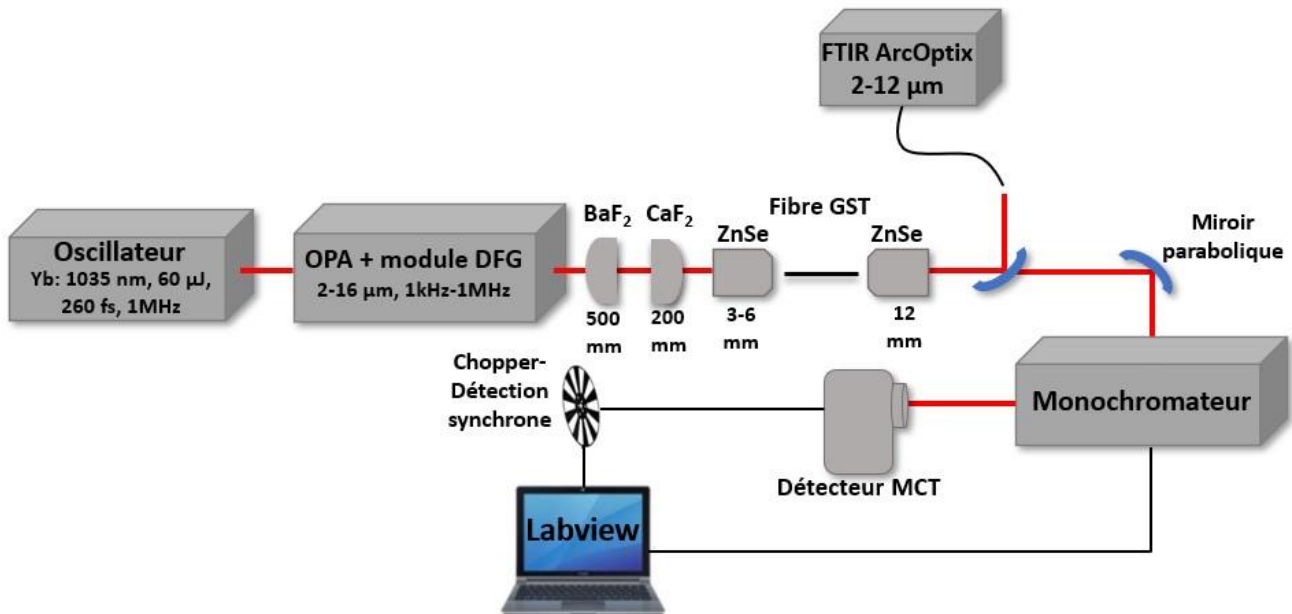


Figure IV 5-2 : Dispositif expérimental permettant la SCG dans le MIR dans une fibre *Ge-Se-Te* à l'aide d'une source OPA suivi d'un module DFG de chez Light Conversion.

Une lentille convergente en BaF_2 (distance focale de 500 mm) est placée en sortie du module DFG afin de limiter la forte divergence du faisceau incident, la mesure de cette divergence est détaillée au sous paragraphe 5.2.1. Une seconde lentille en CaF_2 (distance focale de 200 mm) est ensuite positionnée de façon à collimater le faisceau. Ce faisceau est focalisé dans une fibre *Ge-Se-Te* à l'aide soit d'objectifs en $ZnSe$ (distances focales de 6 mm ou 12 mm) soit de microlentilles en verres de chalcogénure traitées anti reflet (modèle catégorie E [51]) avec des distances focales allant de 3 à 6 mm.

Un objectif en $ZnSe$ (distance focale de 12 mm) est placé en sortie de fibre afin de collecter le faisceau divergent et le collimater.

Le choix des optiques d'injection et de collection représente un travail important dans cette thèse. Le cheminement vers les meilleures optiques pour la SCG dans le MIR est expliqué dans la partie 5.2 relative aux résultats obtenus.

Dans un premier temps, l'alignement du faisceau laser avec les optiques est effectué à basse puissance et en utilisant une fibre mono indice dont le diamètre, supérieur à 200 μm , est bien plus important que celui du cœur d'une fibre à saut d'indice. Les optiques sont d'abord disposées « grossièrement » en utilisant une puissance mètre et une carte photo sensible sur une plage de longueur d'onde allant de 1,5 à 13,2 μm .

Dans un deuxième temps, après l'objectif de collection, un miroir parabolique monté sur un « flip-flop » permet de vérifier en temps réel l'alignement de la fibre optique avec le faisceau incident en envoyant le faisceau issu de cette fibre dans un spectromètre FTIR ArcLight IR de chez ArcOptix lui-même muni d'une fibre polycristalline de collection de 900 μm de diamètre. Ce spectromètre permet

d'acquérir le supercontinuum sur une plage s'étendant de 2 à 12 μm au rythme d'une acquisition par seconde.

Après avoir vérifié grâce au FTIR qu'un élargissement spectral est généré dans la fibre *Ge-Se-Te*, le miroir parabolique précédent est extrait du montage grâce au flip flop. Un autre miroir parabolique, fixe, permet de focaliser le SC sur la face d'entrée d'un monochromateur Horiba iHR320 [52], illustré par la figure IV 5-3.



Figure IV 5-3 : Monochromateur Horiba iHR 320 et détecteur MCT placé en sortie.

Ce nouveau monochromateur, disponible au laboratoire ICB depuis juillet 2021, est composé d'une tourelle comportant trois réseaux (60 l/mm, 150 l/mm et 600 l/mm). Le premier réseau couvre la plage allant de 750 nm à 2100 nm, le second fonctionne entre 2100 nm et 8300 nm tandis que le dernier réseau permet de travailler entre 8300 nm et 22000 nm. Ces réseaux ont été calibrés et une optimisation de la plage de fonctionnement de chacun des réseaux a été effectuée en fonction de leur efficacité spectrale. Ces réseaux, recouverts d'une fine couche d'or en surface, sont caractérisés par des dimensions plus importantes que celles des deux réseaux précédemment utilisés avec la source Spectra Physics (partie 4). En outre, ce monochromateur est caractérisé par une distance focale plus importante que le précédent. L'ouverture numérique du miroir parabolique placé avant l'entrée du monochromateur a été choisie de façon à s'adapter à celle du monochromateur. Ceci nous a amené à sélectionner un miroir parabolique avec une distance focale de 15 cm. L'optimisation dans le choix du miroir parabolique pour l'injection dans le monochromateur a permis d'améliorer la résolution spectrale (en éclairant un grand nombre de traits de réseaux) et d'augmenter l'intensité du signal en sortie de monochromateur. Une roue à filtres est intégrée dans l'enceinte du monochromateur. Elle supporte plusieurs filtres passe haut (LP 1500, LP 3000, LP 5100, LP 6700 et LP 10000), permettant d'éliminer les ordres supérieurs de diffraction.

L'alignement du monochromateur avec le faisceau est réalisé à l'aide d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide placé en sortie du monochromateur, comme le montre la figure IV 5-3. Avant de débiter une série d'acquisitions, pour vérifier l'alignement des éléments, le réseau actif est placé en réflexion spéculaire de façon à réfléchir un maximum d'intensité vers le détecteur MCT. Aucun filtre n'est utilisé lors de cette étape.

Ensuite, nous effectuons l'optimisation des alignements. Pour cela, on oriente les réseaux autour de la longueur d'onde de pompe afin de faciliter la détection du signal. Une détection synchrone (Modèle 5210 de chez Signal Recovery) reliée au détecteur MCT et synchronisée sur la cadence du laser est utilisée. Une interface LabView permet de réaliser des scans sur les plages de longueurs d'ondes désirées.

5.2 Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, comme lors de l'utilisation de la source Spectra Physics, des facteurs ont été calculés pour corriger les données acquises.

Après avoir calibré les trois réseaux sur leur plage de fonctionnement, une calibration de l'efficacité de notre système de détection a été réalisée selon la méthode expliquée dans la partie 4.2. Cela permet de déterminer la correction due à tous les éléments de la chaîne de détection. La figure IV 5-4 montre la courbe du facteur correctif. Les résultats expérimentaux présentés prennent en compte ce facteur correctif.

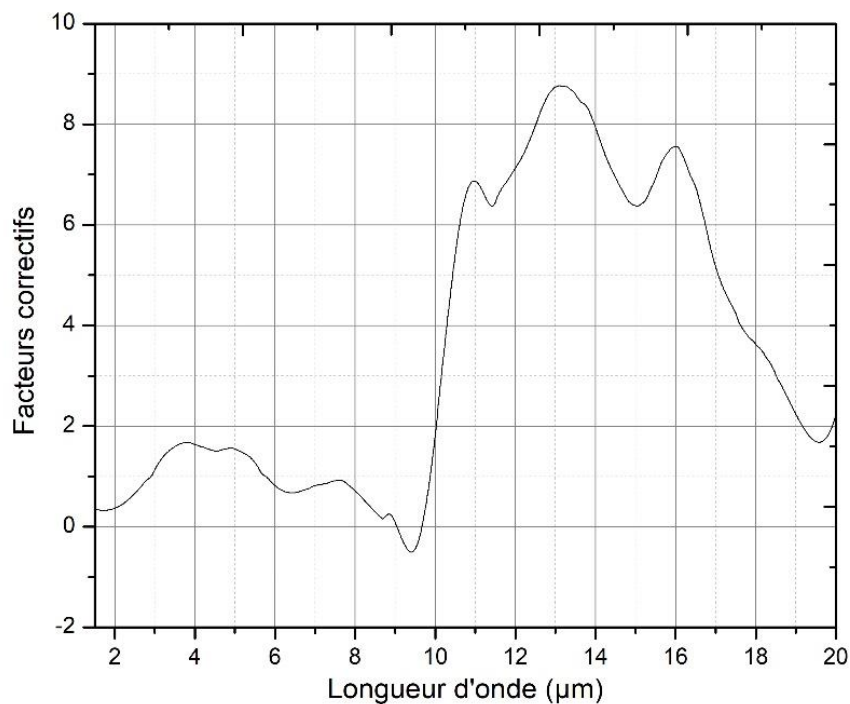


Figure IV 5-4 : Facteur correctif prenant en compte les réponses spectrales du monochromateur et du détecteur MCT.

La réponse spectrale du FTIR ArcOptix a également été considérée. Son facteur correctif à 1400 K a été calculé en tenant compte de la fibre polycristalline de collection (figure IV 5-5). Ceci a amené à la courbe de correction figure IV 5-5.

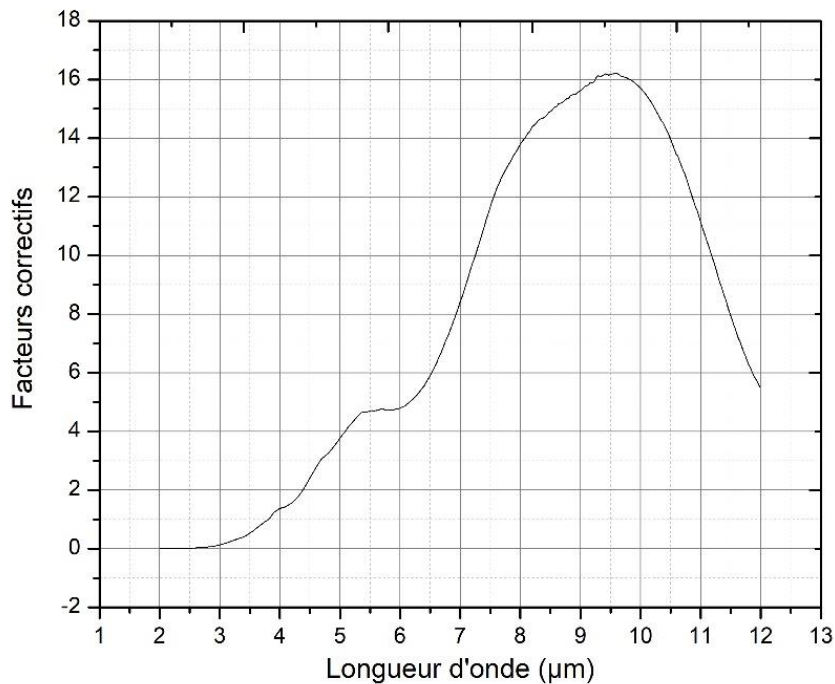


Figure IV 5-5 : Facteur correctifs de l'ensemble FTIR ArcOptix + fibre polycristalline de collection.

5.2.1 Caractérisations géométriques du faisceau

Ce sont des difficultés d'injection du faisceau dans les fibres *Ge-Se-Te* qui nous ont conduit à nous interroger sur les caractéristiques géométriques du faisceau laser. Nous en retraçons ici le cheminement.

Les simulations numériques réalisées par B. Kibler prédisent qu'un cœur d'environ 10 µm de diamètre est optimal pour générer un SC efficacement dans le MIR et qu'une augmentation du diamètre de cœur décale le ZDW vers les grandes longueurs d'onde, entraînant une SCG moins efficace.

Cependant, expérimentalement, comme l'indiquent les figures IV 5-6, les SCs les plus larges sont obtenus avec des diamètres supérieurs à 10 µm, ceci quelle que soit l'optique d'injection.

Pour les courbes de la figure IV 5-6 (a), les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- la longueur d'onde de la pompe est fixée à 5,6 microns,
- la fibre est une fibre à saut d'indice purifiée de longueur 4 cm et dont le diamètre de cœur est 13 microns ou 15 microns,
- l'injection dans la fibre est réalisée avec une micro lentille de focale 3 mm,
- la collection en sortie de fibre s'effectue avec un objectif en ZnSe de focale 12 mm.

Pour les courbes de la figure IV 5-6 (b), les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- la longueur d'onde de la pompe est fixée à 5,6 microns,
- la fibre est une fibre à saut d'indice purifiée de longueur 4 cm et dont le diamètre de cœur est 11 microns ou 13,5 microns,
- l'injection dans la fibre est réalisée avec un objectif en ZnSe de focale 6 mm,
- la collection en sortie de fibre s'effectue avec un objectif en ZnSe de focale 12 mm.

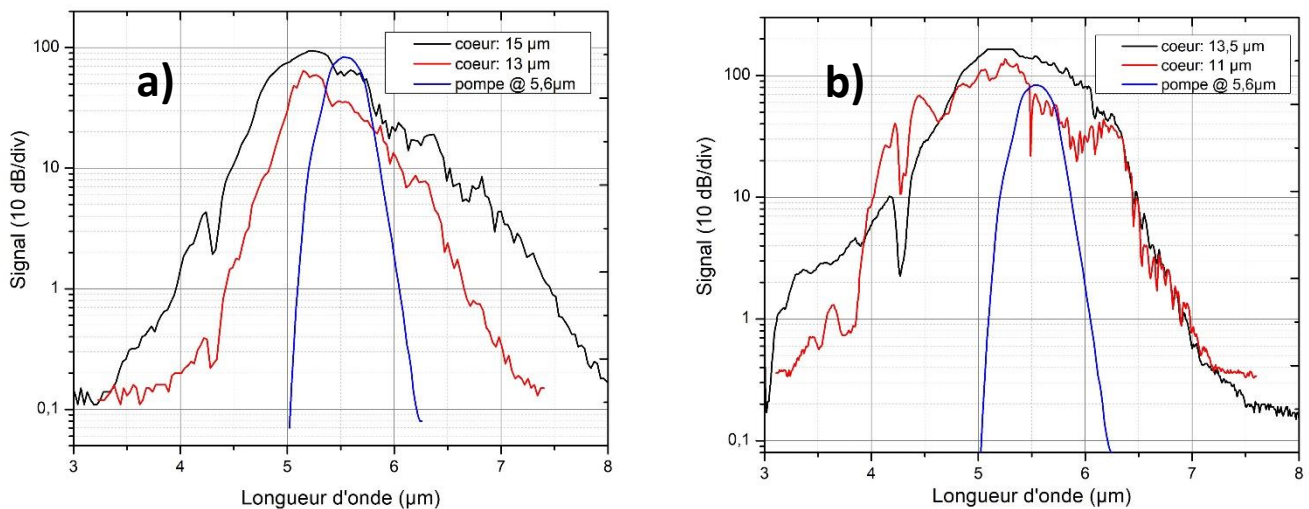


Figure IV 5-6 : Influence du diamètre de cœur sur la génération de supercontinuum avec différentes optiques d'injection : une microlentille de 3 mm de distance focale (a) et un objectif *ZnSe* de distance focale 6 mm (b).

Ces figures montrent des SCs générés dans des fibres à saut d'indice purifiées (longueur de 4 cm) pompées dans les mêmes conditions. Dans le cas d'une injection avec une microlentille (distance focale 3 mm) on observe que la fibre de diamètre de cœur de 15 μm permet de générer un SC plus efficacement que celui obtenu avec une fibre de diamètre de cœur de 13 μm (figure IV 5-6 a). Il y a une meilleure conversion de l'énergie de pompe pour la fibre avec le plus gros cœur puisqu'un SC s'étendant de 3,3 μm à 8 μm avec une dynamique de 30 dB est généré avec la fibre de diamètre de cœur de 15 μm , alors que le SC s'étend de 3,7 μm à 7,3 μm dans le cas de la fibre avec un cœur de 13 μm . Si l'injection utilise un objectif en *ZnSe* (6 mm de focale), la fibre avec un cœur de 13,5 μm de diamètre améliore légèrement l'élargissement spectral par rapport à celui réalisé avec une fibre avec un cœur de 11 μm de diamètre (figure IV 5-6 b).

Au final, malgré le fait qu'un diamètre de cœur de 10-12 μm est théoriquement optimal pour la SCG selon les courbes de dispersion (partie 4 du chapitre 3), une augmentation du diamètre de cœur favorise la SCG dans le MIR lorsqu'on travaille avec cette source. Ceci est consistant avec le fait qu'une augmentation du diamètre de cœur permet d'injecter plus de puissance dans le cœur. Cependant, l'augmentation du diamètre de cœur accentue le caractère multimodal de la fibre, ce qui modifie la SCG.

Ces observations laissent penser que malgré les optiques utilisées en sortie de module DFG, le faisceau laser focalisé possède un diamètre plus important que le diamètre de cœur et donc que les modes de gaine sont eux aussi excités lors du pompage. Cela nous a conduit à estimer le diamètre et la divergence du faisceau laser en sortie de module DFG. Le diamètre du faisceau et sa divergence ont été déterminés avec la méthode dite « du couteau [53]. Nous avons mesuré le diamètre du faisceau selon deux axes perpendiculaires entre eux. La figure IV 5-7 présente le principe de cette méthode. Un obstacle est placé dans le faisceau laser. Un puissance-mètre derrière cet obstacle mesure la puissance en fonction de la position latérale de l'obstacle. Le diamètre du spot est estimé à partir de la différence entre les positions x_1 et x_2 pour lesquelles on mesure respectivement 90% et 10% de la puissance moyenne maximale. La marge de 10 % a été choisie pour déterminer les positions x_1 et x_2 de façon à mesurer le diamètre du faisceau à une intensité correspondant à $\frac{1}{e^2}$ de l'intensité maximale.

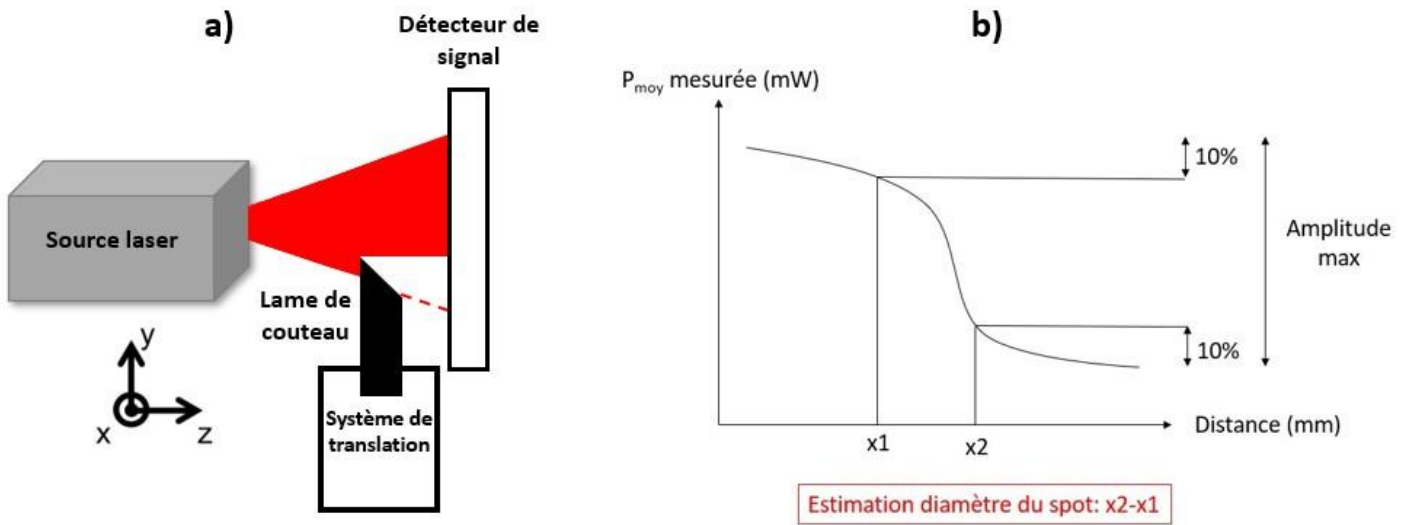


Figure IV 5-7 : Principe de la méthode dit « du couteau » pour estimer le diamètre du faisceau laser.

Cette expérience est réalisée à différentes distances de la sortie du module DFG afin d'estimer la divergence du faisceau, ceci à plusieurs longueurs d'onde. Comme le montre la figure IV 5-8, les mesures ont été réalisées à 9 cm de la sortie du module DFG ainsi qu'à 13 cm. Au-delà de 13 cm, les mesures étaient erronées car la divergence étant trop importante, le diamètre du spot est supérieur à la surface sensible du détecteur.

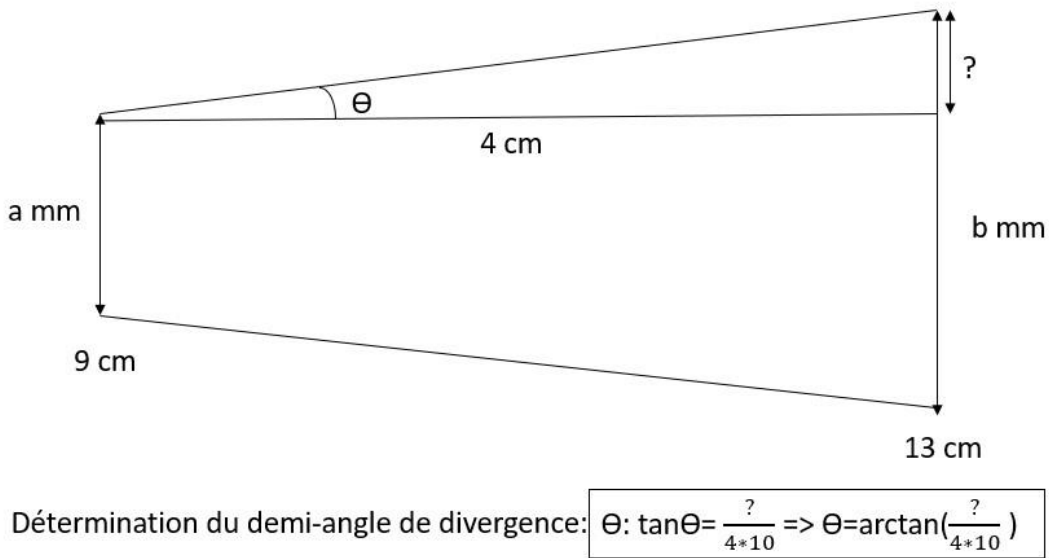


Figure IV 5-8 : Estimation de la divergence du faisceau en sortie de la source.

A $3,5 \mu\text{m}$, la divergence est estimée à 0,21 radian selon les deux axes x et y . A la longueur d'onde de $7 \mu\text{m}$, la divergence est de 0,29 radian selon x et 0,43 radian selon y . La divergence est de plus en plus importante quand la longueur d'onde de pompe augmente et semble être plus importante selon l'axe vertical y .

Notons également que cette mesure a été réalisée juste après l'optique d'injection, à savoir ici l'objectif ZnSe de 6 mm de distance focale. La méthode du couteau donne un diamètre de $20 \mu\text{m}$ pour la tache focale qui correspond au plus petit spot disponible. Cette taille de spot est donc plus élevée

que le diamètre du cœur optimal déduit des simulations. Il est donc nécessaire d'utiliser une fibre avec un plus gros cœur de façon à exciter plus efficacement le mode fondamental. Notons que les simulations numériques prédisent que le diamètre de mode à 3,5 μm est de 5,5 μm .

La répartition en énergie du faisceau a été observée à l'aide d'une caméra IR à différentes distances de la sortie du module DFG et à différentes longueurs d'ondes. Les images ont montré l'existence de points chauds dans le faisceau et que sa structure est loin d'être gaussienne.

Suite à ces observations, la configuration des optiques permettant l'injection dans la fibre a été modifiée. Ainsi, la fibre *Ge-Se-Te* a été placée le plus proche possible de la sortie de la source. L'optique d'injection a été positionnée à quelques centimètres de la sortie du module DFG de façon à travailler avec un faisceau dont le diamètre n'est pas trop important. Par conséquent, le dispositif expérimental décrit dans la figure IV 5-2 a été modifié et les deux lentilles et BaF_2 et CaF_2 ont été remplacées par une seule optique d'injection : une unique lentille CaF_2 .

Différentes configurations d'injection ont été testées dans ces conditions. Les résultats obtenus sont présentés dans la prochaine partie.

5.2.2 Différentes configurations pour la SCG

Notons tout d'abord que les conditions expérimentales ayant permis d'obtenir les résultats de SCG avec la source Femtum au COPL ont été utilisées afin de s'assurer que le couplage avec la source Light Conversion est correct. Le pompage d'une fibre purifiée à saut d'indice a permis d'obtenir un élargissement spectral s'étendant de 2 μm à 5,5 μm en pompant à 3,5 μm , ce qui correspond au résultat obtenu avec la source fibrée du COPL. Ces observations ont permis de s'assurer que le couplage dans la fibre est correct. Le coefficient de couplage a été estimé en mesurant la puissance avant l'objectif d'injection et après la sortie de la fibre : un coefficient de couplage de 7 % prenant en compte les réflexions de Fresnel aux interfaces des dioptries air-*ZnSe* ainsi que les pertes par réflexions à l'entrée et en sortie de fibre est estimé. Ce résultat reste cependant une estimation puisque l'on ne connaît pas exactement la répartition en énergie du faisceau laser qui est focalisé sur le cœur de la fibre.

Les résultats dans cette partie ont été obtenus avec le module DFG en travaillant avec un taux de répétition inférieur à 75 kHz. En général, une cadence supérieure entraîne des endommagements. C'est pour cette raison qu'un taux de répétition compris entre 20 kHz et 50 kHz a été utilisé dans ces travaux, permettant de générer des SCs avec une dynamique assez importante sans pour autant endommager la fibre. Une diminution de la puissance moyenne n'impacte pas la génération d'effets non linéaires contribuant à la SCG, hormis le fait que cela induit une diminution du rapport signal sur bruit. L'expérience montre que la puissance moyenne ne doit pas excéder 30 mW avant l'objectif d'injection si l'on veut éviter d'endommager la fibre.

Les largeurs spectrales de la pompe ont été mesurées à différentes longueurs d'onde entre 5 μm et 8,5 μm en l'injectant dans la gaine de la fibre *Ge-Se-Te*.

Cette partie présente et compare les différents résultats obtenus avec la source Light Conversion. La logique permettant de converger vers la configuration optimale pour une SCG la plus efficace possible dans le MIR avec le matériel à disposition est présentée. La distance de travail entre l'optique d'injection et la face d'entrée de la fibre peut être différente de la distance focale de l'objectif. Il faut donc la déterminer expérimentalement afin de pouvoir générer efficacement des effets non-linéaires au sein de la fibre. De nombreux paramètres interviennent lors de ces expériences de SCG : les qualités des clivages d'entrée et de sortie des fibres, la circularité du cœur, la présence de défauts à l'interface entre le cœur et la gaine, l'utilisation de fibres *Ge-Se-Te* issues de différents étirages etc... Tous ces paramètres ne peuvent être parfaitement contrôlés et peuvent expliquer pourquoi certains résultats n'ont pas été reproductibles.

Pour commencer, la figure IV 5-9 montre l'influence des optiques utilisées pour injecter et collecter le signal après la fibre.

Pour les courbes de la figure IV 5-9 (a), les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- la longueur d'onde de la pompe est fixée à 5,8 microns,
- la fibre est une fibre à saut d'indice purifiée de longueur 4 cm et dont le diamètre de cœur est 13,5 microns ,
- l'injection dans la fibre est réalisée soit avec une micro lentille de focale 4 mm, soit avec un objectif en ZnSe de focale 6 mm,
- la collection en sortie de fibre s'effectue avec un objectif en ZnSe de focale 12 mm.

Pour les courbes de la figure IV 5-9 (b), les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- la longueur d'onde de la pompe est fixée à 4,8 microns,
- la fibre est une fibre à saut d'indice purifiée de longueur 4 cm et dont le diamètre de cœur est 20 microns ,
- l'injection dans la fibre est réalisée avec une micro lentille de focale 3 mm,
- la collection en sortie de fibre s'effectue soit avec un objectif en ZnSe de focale 6 mm, soit avec un objectif en ZnSe de focale 12 mm.

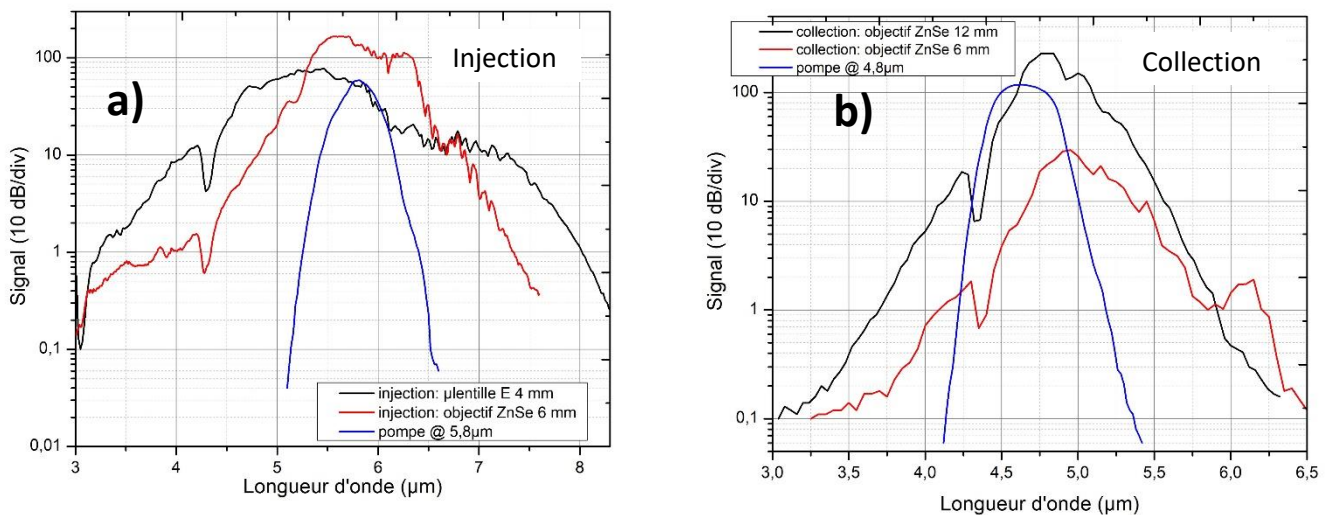


Figure IV 5-9 : **Influence des optiques d'injection et de collection** sur la génération de supercontinuum : influence de l'optique d'injection (a) et influence de l'optique de collection (b).

Ces résultats montrent que pour une optique de collection donnée, l'injection dans le cœur de la fibre est favorisée par l'utilisation d'une micro-lentille traitée antireflet dans l'IR (revêtement E) plutôt qu'avec un objectif en ZnSe. Cette micro-lentille semble plus adaptée puisqu'un SC s'étendant de 3 μm à plus de 8 μm avec une dynamique de 20 dB a été généré à l'aide d'une micro-lentille de 4 mm de distance focale, alors qu'un SC entre 3 μm et 7,7 μm environ est réalisé avec un objectif ZnSe de 6 mm de distance focale, pour les mêmes conditions de collections (figure IV 5-9 a). Cette amélioration peut s'expliquer par la distance focale plus faible de la micro-lentille qui permet de focaliser plus efficacement le faisceau dans le cœur. Le traitement anti-reflet de cette micro-lentille peut également y contribuer. Une puissance crête (équation 2-1) plus importante est alors disponible avec la micro-lentille, ce qui favorise la génération d'effets non linéaires.

Concernant la collection, un objectif en ZnSe de grande distance focale (12 mm) semble être approprié, comme le montre la figure IV 5-9 (b). Sur cette figure, un signal plus intense sur la plage de longueur d'onde étudiée a été collecté avec un objectif en ZnSe de 12 mm comparé à la même expérience en utilisant un objectif ZnSe de plus petite distance focale, à savoir 6 mm.

Une étude en fonction de la longueur de la fibre a également été réalisée. La figure IV 5-10 montre les élargissements spectraux obtenus en pompant à $5,4 \mu\text{m}$ trois fibres à saut d'indice de différentes longueurs. Une longueur de 4 cm est optimale pour la SCG puisqu'elle a permis d'élargir spectralement la pompe entre $3 \mu\text{m}$ et $8 \mu\text{m}$ avec un peu moins de 30 dB de dynamique. Une plus petite longueur ne semble pas suffisante pour générer la cascade d'effets non linéaires dans la fibre, la longueur d'interaction effective entre l'onde pompe et la fibre semblant être supérieure à 3 cm. Une longueur plus importante de 8 cm ne permet pas non plus de générer un SC de façon efficace, ce qui peut s'expliquer par les pertes relativement élevées des fibres.

Pour les courbes de la figure IV 5-10, les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- la longueur d'onde de la pompe est fixée à 5,4 microns,
- la fibre est une fibre à saut d'indice purifiée, son diamètre de coeur est 13,5 microns, la longueur de cette fibre vaut successivement 3 cm, 4 cm ou 8 cm,
- l'injection dans la fibre est réalisée avec une micro lentille de focale 3 mm,
- la collection en sortie de fibre s'effectue avec un objectif en ZnSe de focale 12 mm.

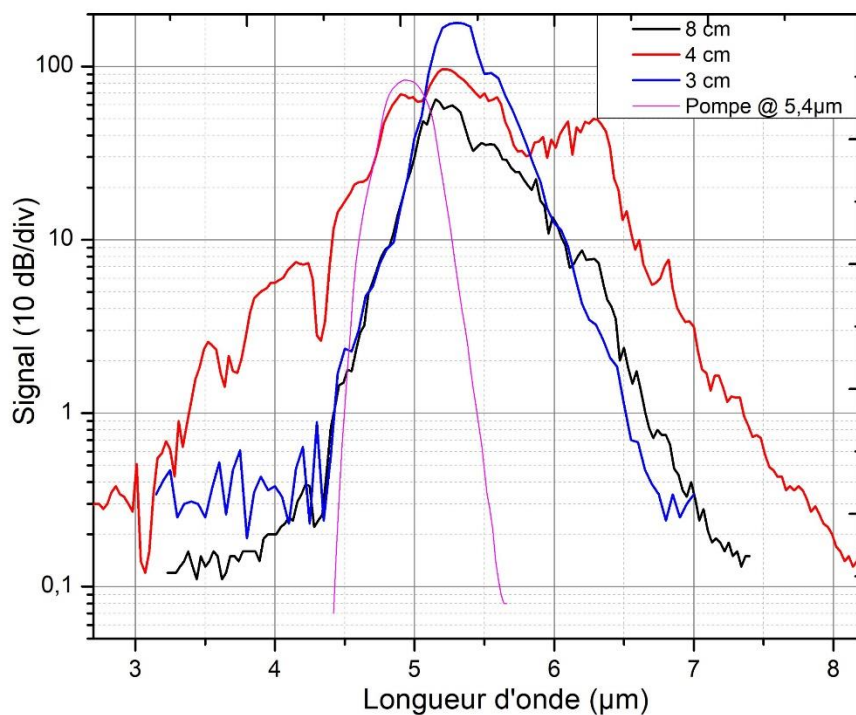


Figure IV 5-10 : **Influence de la longueur de fibre *Ge-Se-Te*** sur la génération de supercontinuum.

La prochaine figure (figure IV 5-11) présente l'influence de la longueur d'onde de pompe sur l'élargissement spectral généré. L'alignement de la fibre a été réalisé à chaque changement de longueur d'onde car le pointé du faisceau varie avec la longueur d'onde.

Pour les courbes de la figure IV 5-11, les paramètres expérimentaux valent :

- la longueur d'onde de la pompe est égale à 5,6 microns, puis 5,8 microns et enfin 6 microns,
- la fibre est une fibre à saut d'indice purifiée, son diamètre de coeur est 15 microns, la longueur de cette fibre vaut 4 cm,
- l'injection dans la fibre est réalisée avec une micro lentille de focale 3 mm,
- la collection en sortie de fibre s'effectue avec un objectif en ZnSe de focale 12 mm.

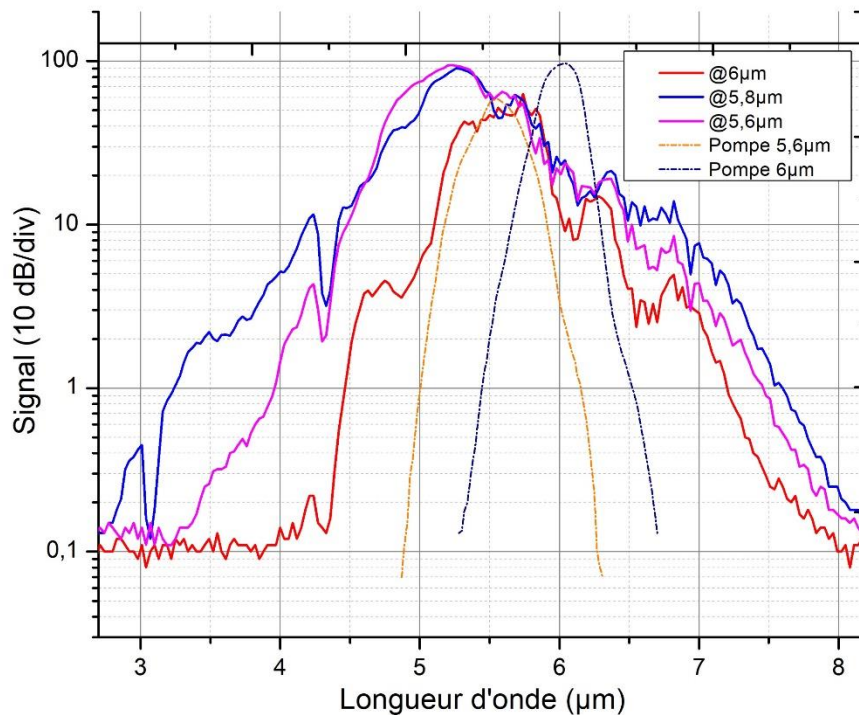


Figure IV 5-11 : **Influence de la longueur d'onde** de pompe pour une fibre à saut d'indice avec un coeur de 15 μm de diamètre.

Le plus grand élargissement spectral a été obtenu en pompant la fibre à 5,8 μm : le SC s'étend alors de 2,5 μm à plus de 8 μm avec 30 dB de dynamique. Une plus petite longueur d'onde de pompe de 5,6 μm ne permet pas d'obtenir un aussi bon résultat. Malgré le fait que la puissance crête augmente lorsque la longueur d'onde de pompe diminue, il est probable que le ZDW de la fibre devienne trop éloigné de 5,6 μm , expliquant pourquoi le SC généré n'est pas aussi spectralement large qu'à 5,8 μm . La figure III 4-7 indique que le ZDW d'une fibre à saut d'indice présentant un coeur de 14 μm de diamètre est situé autour de 6 μm . Dans le cas d'une fibre présentant un coeur de 15 μm , une pompe à 5,8 μm semble permettre de pomper la fibre dans son régime de dispersion anormale tout en étant proche de son ZDW. Cette situation permet de générer efficacement le SC dans le MIR.

A l'inverse, une augmentation de la longueur d'onde de pompe à 6 μm permet toujours de pomper la fibre dans son régime de dispersion anormale mais la puissance crête délivrée est moins importante que dans les deux cas précédents. L'éloignement du ZDW de la fibre peut également expliquer pourquoi une pompe centrée à 6 μm n'est pas optimale lors de cette expérience.

Toutes ces expériences ont permis de définir les paramètres expérimentaux optimaux pour la SCG dans le MIR avec cette source. Cependant, la figure IV 5-6 montre qu'il est intéressant de travailler avec des fibres à saut d'indice avec des diamètres de coeur plus importants que ce que les simulations prédisent.

La figure IV 5-12 montre que l'utilisation d'une fibre mono indice de 320 μm de diamètre permet de générer un SC allant d'environ 3 μm à plus de 9,5 μm avec un peu moins de 30 dB de dynamique. Ce résultat montre qu'il est possible d'obtenir un élargissement spectral large dans une fibre mono indice. La répartition d'énergie du faisceau à l'entrée de la fibre *Ge-Se-Te* peut expliquer l'élargissement obtenu dans une fibre mono indice.

Suite à de nombreux essais portant sur l'influence du diamètre de cœur, un SC s'étendant de 3 μm à plus de 12 μm (dynamique de moins de 30 dB) a été généré dans une fibre purifiée à saut d'indice avec un cœur de 20,5 μm de diamètre, pompée à 6,6 μm (figure IV 5-12). Dans ce cas, un transfert d'énergie efficace de la pompe a permis d'obtenir ce large SC, laissant suggérer que le mode fondamental de la fibre a été excité.

Pour les SCs optimisés de la figure IV 5-12, la collection est réalisée par un objectif en ZnSe de focale 12 mm et la longueur de la fibre est fixée à 4 cm. Pour le SC obtenu en pompant à 6,6 microns, la fibre est une fibre à saut d'indice purifiée de diamètre de cœur 20,5 microns, la pompe est injectée avec une micro lentille de focale 6 mm. En ce qui concerne le SC obtenu en pompant à 4,9 microns, la fibre est une mono indice purifiée de diamètre 320 microns, la pompe est injectée avec un objectif en ZnSe de focale 6 mm.

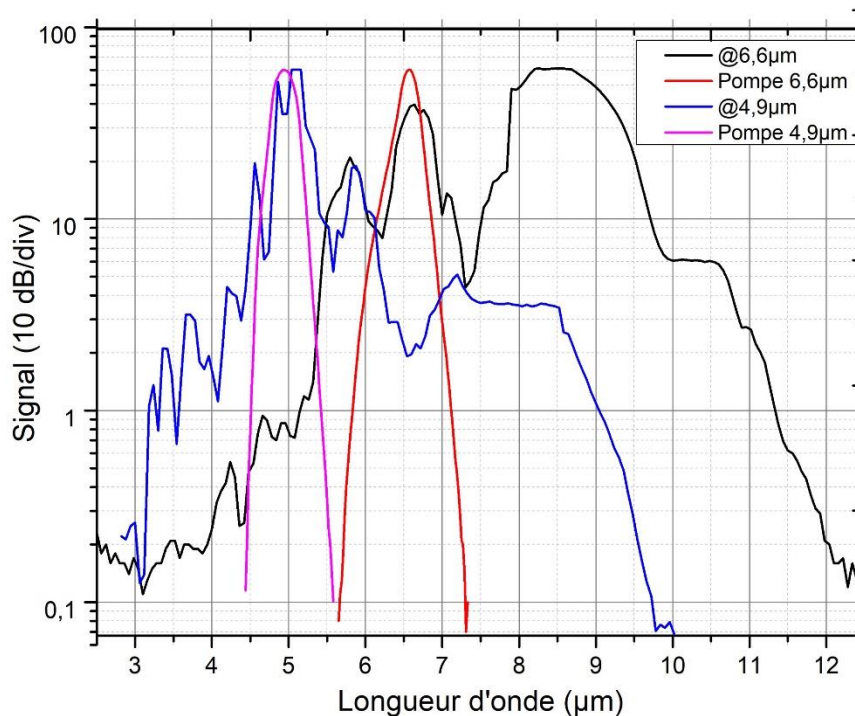


Figure IV 5-12 : Meilleur SC généré dans une fibre à saut d'indice avec un cœur de 20,5 μm de diamètre (en noir) et SC généré dans une fibre mono indice de 320 μm de diamètre (en bleu).

La comparaison entre les SCs représentés figure IV 5-12 montrent que l'utilisation d'une fibre à saut d'indice est plus adaptée. En effet, on observe l'effet du guidage dans la fibre à saut d'indice avec l'apparition des solitons aux grandes longueurs d'onde vers 8-9 μm . Une augmentation du diamètre de cœur ne permet pas d'obtenir des tels résultats car le caractère multimode de la fibre à saut d'indice devient trop important.

6 Conclusion

Après avoir souligné l'intérêt des sources IR pour la génération de SCs et en particulier les avantages de sources IR compactes, nous avons présenté les résultats obtenus avec plusieurs sources. Les sources fibrées ont permis de pomper nos fibres *Ge-Se-Te* à saut d'indice et à cœur suspendu trois trous pour générer des SCs dans le MIR s'étendant, d'une part jusqu'à 9 μm dans une fibre à saut d'indice pompée à 4,1 μm , d'autre part jusqu'à 6 μm dans une fibre à cœur suspendu pompée à 3,375 μm .

Deux autres sources femtosecondes non fibrées ont également été utilisées. L'une, caractérisée par une importante puissance crête, a permis de générer dans une fibre à saut d'indice un SC s'étendant de 1,7 à 18 μm , c'est à dire couvrant pour la première fois la totalité de la bande de transmission de la fibre. Ce résultat très prometteur démontre le fort potentiel du verre de séléniure employé lors de cette thèse. Une autre source femtoseconde, de puissance moyenne plus importante que la précédente, a permis de pomper nos fibres purifiées. Après avoir déterminé les meilleurs paramètres pour la SCG dans le MIR, un SC a été généré entre 3 μm et 12 μm dans une fibre à saut d'indice en la pompant à 6,6 μm .

Durant ces expériences, les faces d'entrée de nos fibres ayant été endommagées par le flux laser, nous avons été conduits à estimer le seuil d'endommagement de nos fibres *Ge-Se-Te*. Des traitements antireflet ont ainsi été appliqués à titre d'essai sur les verres massifs correspondants à ceux des fibres. Leur caractérisation a été initiée et a montré une amélioration de la transmission du matériau.

Ces résultats permettent d'envisager des expériences de détection de gaz loin dans l'IR, notamment grâce à la SCG dans nos fibres exemptes d'éléments toxiques et respectant la réglementation REACH.

Annexe

Annexe 1 : Etat de l'art de la SCG expérimentale dans une fibre de chalcogénure.

| | Elargissement spectral (μm) | λ (μm) | Régime temporel | Composition (cœur/gaine) | Profil de fibre | ZDW (μm) | Régime de dispersion | Ref |
|------|--|--|-----------------|--|-----------------|-----------------------|----------------------|------|
| 2022 | 2-10 | 5,5 | fs | <i>As₂Se₃, AsSe₂ et As₂S₅</i> | PCF | 5,3 | An | [54] |
| | 1,4-9,3 | 5 | fs | <i>Ge₁₁As₂₁S₃₄Se₃₄ / Ge₁₁As₂₁S₃₆Se₃₂</i> | SIF | | | [55] |
| | 1,6-12 | 5 | fs | <i>GeAsSeI</i> | FCS | 2,6 | An | [56] |
| 2021 | 1,7-18,0 | 8,15 | fs | <i>Ge₂₀Se₆₀Te₂₀ / Ge₂₀Se₇₀Te₁₀</i> | SIF | 5,7 et 12,6 | An | [28] |
| | 2-6,5 | Cascade ZBLAN 1,55 | ns | <i>As₂S₃</i> | SIF | | ANDi | [57] |
| | 1,1-4,8 | Cascade ZBLAN 2,8 | fs | <i>As₂S₃-SiO₂</i> | SIF-T | 2,1 | An | [58] |
| | 1,5-10,5 | Cascade silice Tm-silice Ge/Tm-ZBLAN 1,55 | ns | <i>As₂S₃ puis As₂Se₃</i> | SIF | >5 | N | [13] |
| | 1,06-8,57 | 4 | fs | <i>As₄₀S₁₀Se₅₀ / As₄₀S₁₁Se₄₉</i> | SIF | 7,8 | N | [59] |
| | 1,97-5,1 | Cascade fibre Tm ³⁺ -InF ₃ 0,790 | ps | <i>As₂S₃</i> | SIF | 4,8 | N | [60] |
| | 1,56-7,59 | 4 | fs | <i>Ge₁₅Sb_{20,5}S_{64,5} / Ge₁₅Sb₁₈S₆₇</i> | SIF | 8,7 | N | [61] |
| 2020 | 1,6-3,7 | 2,6 | fs | <i>AsSe₂ / As₂S₅</i> | SIF-T | - | ANDi | [62] |
| | 2-10 | Cascade silice-ZBLAN 1,55 | ps | <i>As₃₈Se₆₂</i> | PCF | 4,84 | N | [16] |

Chapitre 4 : Génération de supercontinuum IR dans des fibres Ge-Se-Te

| | Élargissement spectral (μm) | λ (μm) | Régime temporel | Composition (cœur/gaine) | Profil de fibre | ZDW (μm) | Régime de dispersion | Ref |
|------|--|-----------------------------|-----------------|--|------------------------------------|-------------------------|----------------------|------|
| | 2,5-5 | Cascade fibre Er 2,8 | fs | As_2Se_3/As_2S_3 | SIF | 5,7 | D | [63] |
| | 2-13,5 | | | $Ge_{20}As_{20}Se_{20}Te_{40}$ et As_2S_3 | PCF | | ANDi | [64] |
| | 1,4-13,7 | | | $Ge_xAs_ySe_z$ | | | | [65] |
| | 1,3-13 | 5 | fs | $As_2Se_3/$ $Ge_7As_{23}S_{70}/$ $Ge_{10}As_{23}Se_{67}$ | PCF | 2,95 et 11,7 7 | An | [66] |
| | 1,66-11,40 | 5 | fs | $Ge_{33}As_{12,5}Se_{54,5}/$ $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ | SIF | - | ANDi | [67] |
| 2019 | 2,0-14,0 | 5 | fs | $Ge_{20}As_{20}Se_{15}Te_{45}$ / $Ge_{19}As_{16}Se_{25}Te_{40}$ / $Ge_{20}As_{20}Se_{17}Te_{43}$ | SIF | - | ANDi | [26] |
| | 2-14 | 7,7 | fs | $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/$ $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ | SIF | 6 et 10 | An | [44] |
| | 2,1-11,5 | 4,65 | fs | $Ge_{16}As_{24}Se_{15,5}Te_4$ / $Ge_{10}As_{23,4}Se_{66,6}$ | SIF | 4,36 et 8,34 | An | [68] |
| | 3,1-6,02 | 4 | fs | $As_{38}Se_{62}$ | PCF | 4,56 et 4,68 | N | [69] |
| | 1,7-12,7 | 5,5 | fs | $Ge_{20}As_{20}Se_{15}Te_{45}$ / $Ge_{20}As_{20}Se_{20}Te_{40}$ | SIF-T | - | ANDi | [27] |
| | 1,2-15,2 | Cascade ZBLAN | fs | As_2S_3 puis As_2Se_3 | | 4,03 | An | [70] |
| | 2,2-9,5 | 4 | fs | $Ge_{12}As_{24}Se_{64}/$ $Ge_{10}As_{24}S_{66}$ | SIF (cœur rectang ulaire) | 3,2 et 6 | An | [71] |
| | 2-10 | Cascade silice-ZBLAN 1,55 | ps | $As_{38}Se_{62}$ | PCF | 4,84 | N | [72] |
| | 1,3-8,1 | 4,5 | fs | $Ge_{12}As_{24}Se_{64}/$ $Ge_{18}As_{10}S_{72}$ | SIF | 3,6 | An | [73] |
| | 3,25-13 | 8,6 | fs | $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ | FCS | 4,6 | An | [47] |

| | Elargissement spectral (μm) | λ (μm) | Régime temporel | Composition (cœur/gaine) | Profil de fibre | ZDW (μm) | Régime de dispersion | Ref |
|------|--|--|-----------------|---|-----------------|-----------------------|----------------------|------|
| | 1,07-7,94 | Cascade ZBLAN | ns | $Ge_{10}As_{22}Se_{68}$ | PCF-T | 4 | | [39] |
| | 1,8-15 | 5 | fs | $Ge_{20}As_{20}Se_{15}Te_{45}$ / $Ge_{20}As_{20}Se_{17}Te_{43}$ | SIF | 8,3 | N | [74] |
| | 1,7-12,7 | 5,5 | fs | $Ge_{20}As_{20}Se_{15}Te_{45}$ / $Ge_{20}As_{20}Se_{20}Te_{40}$ | SIF-T | - | ANDi | [27] |
| | 2,3-15,5 | 7 | fs | $AsSe_2$ / As_2S_5 | SIF | - | ANDi | [75] |
| | 1,5-13,3 | 6,3 | fs | $As_{39}Se_{61}$ / $As_{38}Se_{62}$ | SIF | 7 | N | [76] |
| | 1,8-13 | 5 | fs (146 MW) | $As_{40}Se_{40}Te_{20}$ / $As_{40}Se_{42}Te_{18}$ | SIF | 9,4 | N | [77] |
| | 1,5-12 | 3,5 | fs (153 MW) | $Ge_{15}Sb_{15}Se_{70}$ | FCS | 3 | | [78] |
| 2018 | 1,7-11,3 | 5 | fs | $Ge_{20}As_{20}Se_{15}Te_{45}$ / $Ge_{20}Sb_5Se_{75}$ | FCS-T | 4,9 | An | [79] |
| | 1,5-8,3 | 3,75 | fs | As_2S_3 / $As_{38}S_{62}$ | SIF-T | - | ANDi | [80] |
| | 1,5-9,5 | 3,0 | fs | As_2S_3 / $Ge_{15}Sb_{10}Se_{75}$ | FCS | 2,57 | An | [81] |
| | 2,1-7,0 | 4,5 | fs | As_2S_3 / $Ge_{20}As_{20}Se_{15}Te_{45}$ | FCS | 3,93 | N | [82] |
| | 1,0-4,8 | 3,0 | fs | As_2S_3 | FCS | 2,59 | An | [83] |
| | 1,6-11 | Cascade silice-ZBLAN 1,55 | ns | As_2S_3 puis As_2Se_3 | monoin dice | 6 | N | [7] |
| | 1,57-12 | Cascade ZBLAN | | As_2S_3 / As_2Se_3 | SIF | 6 | N | [84] |
| | 1,6-11 | 3 | fs | $As_{35}Se_{65}$ | monoin dice | 6,2 | D | [85] |
| | 2-12,7 | 6,5 | fs | As_2Se_3/As_2Se_2S | SIF | 6,25 | An | [86] |
| | 1,4-6,4 | Cascade Fibre Er/Yb-Fibre Tm-InF ₃ 1,55 | ps | As_2Se_3 | SIF | 8,7 | N | [8] |

| | Elargissement spectral (μm) | λ (μm) | Régime temporel | Composition (cœur/gaine) | Profil de fibre | ZDW (μm) | Régime de dispersion | Ref |
|------|--|---|-----------------|--|-----------------|-----------------------|----------------------|------|
| 2017 | 2,0-16,0 | 7 | fs | $(\text{Ge}_{10}\text{Te}_{43})_{90} - \text{Ag} - \text{I}_{10}/(\text{Ge}_{10}\text{Te}_{40})_{90} - \text{AgI}_{10}/\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{80}$ | SIF | 10,5 | N | [22] |
| | 1,8-9,5 | 2,9 | fs | $\text{As}_2\text{Se}_3/\text{As}_2\text{S}_3$ | SIF-T | - | ANDi | [1] |
| | 1,4-7,2 | 3,25 | fs | $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{Se}_3$ | SIF | - | ANDi | [87] |
| | 2-5 | Cascade ZBLAN | | As_2Se_3 | SIF | | N | [88] |
| | 1-11,5 | 4,4 | fs | $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ | PCF-T | 4 | An | [89] |
| 2016 | 1,5-14,0 | 4,5 | fs | $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{15}\text{Te}_{45} / \text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{17}\text{Te}_{43}$ | SIF | 10,5 | N | [90] |
| | 2,0-15,1 | 9,8 | fs | $\text{As}_2\text{Se}_3/\text{AsSe}_2$ | SIF | 5,5 | An | [21] |
| | 3,2-7,2 | Cascade silice-ZBLAN 1,55 | ns | $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ | PCF | 4,5 | N | [4] |
| | 2,8-7,1 | Cascade silice-ZBLAN 1,55 | ns | $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ | FCS | 3,5 | An | [2] |
| | 1,8-14 | 6 | fs | $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{65}$ | SIF | 5,5 | An | [91] |
| | 2,2-12 | 4,48 | fs | $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{70}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ | SIF | 4,2 et 7,3 | An | [92] |
| | 3-8 | Cascade ZrF ₄ Er- ZrF ₄ 2,8 | ps | As_2Se_3 | SIF | 8,9 | ANDi | [93] |
| 2015 | 1,7-7,5 | 4,4 | fs | $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ | FCS | 3,5 | An | [94] |
| | 1,8-10 | 4 | fs | $\text{Ge}_{12}\text{As}_{24}\text{Se}_{64}/\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{Se}_{66}$ | SIF | 3,2 | An | [95] |
| | 2,3-4,9 | 3,83 | fs | As_2S_3 | SIF | 6,9 | N | [96] |
| 2014 | 1,4-13,3 | 6,3 | fs | $\text{As}_2\text{Se}_3/\text{Ge}_{10}\text{As}_{23,4}\text{Se}_{66,6}$ | SIF | 5,83 | An | [20] |
| | 1,3-5,4 | 3,39 | fs | $\text{AsSe}_2/\text{As}_2\text{S}_5$ | FCS | 3,38 | An | [97] |
| | | | | | | | | |

Chapitre 4 : Génération de supercontinuum IR dans des fibres *Ge-Se-Te*

| | Elargissement spectral (μm) | λ (μm) | Régime temporel | Composition (cœur/gaine) | Profil de fibre | ZDW (μm) | Régime de dispersion | Ref |
|------|--|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------|----------------------|-------|
| | 1-2 | 1,55 | fs | $As_2Se_{1,5}S_{1,5}/As_2S_3$ | SIF-T | Entre 1,55 et 2 | N | [98] |
| 2013 | 1,5-4,5 | 2,5 | fs | As_2S_3 | FCS | 2,52 | N | [99] |
| | 2-4 | 2 | fs | $As_2S_3/silice$ | SIF-nanospike | 5 | N | [100] |
| 2012 | 1,9-4,8 | Cascade Silice 1,55 | ps | As_2S_3 | SIF | | N | [101] |
| | 2,2-5 | 3,1 | fs | As_2S_3 | SIF-T | 1,8 | An | [23] |
| | 0,85-2,35 | 1,55 | ps | $As_2Se_{1,5}S_{1,5}$ | SIF-T | | N | [102] |
| | 1,3-2,6 | 1,96 | ps | $As_{38}Se_{62}$ | FCS-T | <2 | An | [103] |
| | 1-3,2 | 2,35 | fs | As_2S_3 | FCS | 2,33 | An | [104] |
| 2011 | 1,5-5,5 | 2,5 | fs | As_2S_3 | SIF | | N | [105] |
| | 1-2 | 1,55 | fs | As_2S_3 | T | 1,4 | An | [106] |
| | 1,2-2,4 | 1,53 | ns | As_2S_3 | FCS-T | 1,9 | N | [107] |
| | 2,0-2,5 | 2,0 | ns | $As_{38}Se_{62}$ | FCS | 3,15 | N | [108] |
| 2010 | 1,5-1,7 | 1,55 | ps | As_2S_3 | FCS | 2 | N | [109] |
| | 2,0-2,4 | 2,0 | ns | $As_{38}Se_{62}$ | FCS | | N | [24] |
| 2008 | 1,12-1,75 | 1,55 | fs | As_2Se_3 | nanofil | 1,25 | N | [110] |
| 2005 | 2,1-3,2 | 2,5 | fs | <i>As-Se</i> | PCF | 4 | An | [111] |

Bibliographie

- [1] D. D. Hudson *et al.*, « Toward all-fiber supercontinuum spanning the mid-infrared », *Optica*, vol. 4, n° 10, p. 1163-1166, 2017.
- [2] C. R. Petersen, P. M. Moselund, C. Petersen, U. Møller, et O. Bang, « Spectral-temporal composition matters when cascading supercontinua into the mid-infrared », *Opt. Express*, vol. 24, n° 2, p. 749-758, 2016.
- [3] 姚金妹, 张斌, 殷科, et 侯静, « The 2- μm to 6- μm mid-infrared supercontinuum generation in cascaded ZBLAN and As₂Se₃ step-index fibers », *Chin. Phys. B*, vol. 8, 2019.
- [4] C. R. Petersen, P. M. Moselund, C. Petersen, U. Møller, et O. Bang, « Mid-IR supercontinuum generation beyond 7 μm using a silica-fluoride-chalcogenide fiber cascade », présenté à SPIE BiOS, San Francisco, California, United States, mars 2016, p. 97030A. doi: 10.1117/12.2209253.
- [5] I. Kubat *et al.*, « Thulium pumped mid-infrared 09–9 μm supercontinuum generation in concatenated fluoride and chalcogenide glass fibers », *Opt. Express*, vol. 22, n° 4, p. 3959, févr. 2014, doi: 10.1364/OE.22.003959.
- [6] R. A. Martinez *et al.*, « Active mid-wave to long-wave supercontinuum FTIR sensor for standoff chemical detection », *J. Light. Technol.*, vol. 37, n° 14, p. 3626-3636, 2019.
- [7] R. A. Martinez *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation from 16 to >11 μm using concatenated step-index fluoride and chalcogenide fibers », *Opt. Lett.*, vol. 43, n° 2, p. 296, janv. 2018, doi: 10.1364/OL.43.000296.
- [8] F. Théberge *et al.*, « Infrared supercontinuum generated in concatenated InF₃ and As₂Se₃ fibers », *Opt. Express*, vol. 26, n° 11, p. 13952, mai 2018, doi: 10.1364/OE.26.013952.
- [9] C. Xia *et al.*, « Power scalable mid-infrared supercontinuum generation in ZBLAN fluoride fibers with up to 1.3 watts time-averaged power », *Opt. Express*, vol. 15, n° 3, p. 865, 2007, doi: 10.1364/OE.15.000865.
- [10] C. L. Hagen, J. W. Walewski, et S. T. Sanders, « Generation of a continuum extending to the midinfrared by pumping ZBLAN fiber with an ultrafast 1550-nm source », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 18, n° 1, p. 91-93, janv. 2006, doi: 10.1109/LPT.2005.860390.
- [11] « Mid IR supercontinuum laser », *Le Verre Fluoré*. <https://leverrefluore.com/applications/industry/mid-ir-supercontinuum-laser/> (consulté le 9 septembre 2022).
- [12] « SuperK FIANIUM », *NKT Photonics*. <https://www.nktphotonics.com/products/supercontinuum-white-light-lasers/superk-fianium/> (consulté le 9 septembre 2022).
- [13] G. Woyessa *et al.*, « Power stable 1.5–10.5 μm cascaded mid-infrared supercontinuum laser without thulium amplifier », *Opt. Lett.*, vol. 46, n° 5, p. 1129-1132, 2021.
- [14] « Norblis - Aurora - Long-Wave Mid-Infrared Supercontinuum Laser ». <https://norblis.com/index.php/products/aurora-supercontinuum-laser> (consulté le 10 août 2022).
- [15] « Coverage », *Novae Laser*. <https://www.novae-laser.com/coverage/> (consulté le 11 septembre 2022).
- [16] S. Venck *et al.*, « 2-10 μm mid-infrared supercontinuum generation in cascaded optical fibers: experiment and modelling », in *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices XIX*, San Francisco, United States, mars 2020, p. 8. doi: 10.1117/12.2543753.
- [17] I. Tiliouine *et al.*, « Two-octave mid-infrared supercontinuum pumped by a 4.5 μm femtosecond fiber source », in *CLEO: QELS Fundamental Science*, 2022, p. JM3E-5.
- [18] I. Tiliouine, G. Granger, H. Delahaye, Y. Leventoux, V. Couderc, et S. Février, « All-fiber format source of 50 nJ 9 cycle pulses at 2.95 μm », in *The European Conference on Lasers and Electro-Optics*, 2021, p. cj_2_1.

- [19] S. Février *et al.*, « Ultrafast All-Fiber Mid-Infrared Laser Sources », in *CLEO: Applications and Technology*, 2022, p. JM3E-4.
- [20] C. R. Petersen *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre », *Nat. Photonics*, vol. 8, n° 11, p. 830-834, nov. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.213.
- [21] T. Cheng *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation spanning 2.0 to 15.1 μm in a chalcogenide step-index fiber », *Opt. Lett.*, vol. 41, n° 9, p. 2117-2120, 2016.
- [22] Z. Zhao *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber », *Laser Photonics Rev.*, vol. 11, n° 2, p. 1700005, 2017, doi: 10.1002/lpor.201700005.
- [23] A. Marandi, C. W. Rudy, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov, K. L. Vodopyanov, et R. L. Byer, « Mid-infrared supercontinuum generation in tapered chalcogenide fiber for producing octave-spanning frequency comb around 3 μm », *Opt. Express*, vol. 20, n° 22, p. 24218-24225, 2012.
- [24] J. Troles *et al.*, « Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm », *Opt. Express*, vol. 18, n° 25, p. 26647-26654, 2010.
- [25] J. Troles *et al.*, « GeSe4 glass fibres with low optical losses in the mid-IR », *Opt. Mater.*, vol. 32, n° 1, p. 212-215, 2009.
- [26] K. Jiao *et al.*, « Mid-infrared flattened supercontinuum generation in all-normal dispersion tellurium chalcogenide fiber », *Opt. Express*, vol. 27, n° 3, p. 2036-2043, 2019.
- [27] N. Zhang *et al.*, « Ultrabroadband and coherent mid-infrared supercontinuum generation in Te-based chalcogenide tapered fiber with all-normal dispersion », *Opt. Express*, vol. 27, n° 7, p. 10311-10319, 2019.
- [28] A. Lemièrre *et al.*, « 1.7–18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber », *Results Phys.*, vol. 26, p. 104397, juill. 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104397.
- [29] « Brevity », *Novae Laser*. <https://www.novae-laser.com/brevity/> (consulté le 10 octobre 2022).
- [30] « FT-IR Infrared Spectrometer ». http://arcoptix.com/IR_infrared_spectrometer.htm (consulté le 10 octobre 2022).
- [31] « Femtum UltraTune 3400 », *Femtum*. <https://femtum.com/ultratune3400/> (consulté le 11 septembre 2022).
- [32] S. Duval *et al.*, « Watt-level fiber-based femtosecond laser source tunable from 2.8 to 3.6 μm », *Opt. Lett.*, vol. 41, n° 22, p. 5294-5297, 2016.
- [33] J. M. Dudley, G. Genty, et S. Coen, « Supercontinuum generation in photonic crystal fiber », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, n° 4, p. 1135, 2006.
- [34] C. You *et al.*, « Mid-infrared femtosecond laser-induced damages in As₂S₃ and As₂Se₃ chalcogenide glasses », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 6497, 2017.
- [35] M. Zhang *et al.*, « Femtosecond laser induced damage on Ge-As-S chalcogenide glasses », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 2, p. 555-561, 2019.
- [36] L. GALLAIS, « Métrologie de l'endommagement laser », *Ref: TIP673WEB - « Mesures mécaniques et dimensionnelles »*. juin 2010. Consulté le: 26 novembre 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www-techniques-ingenieur-fr.proxy-scd.u-bourgogne.fr/base-documentaire/42143210-metrologie-optique-et-photonique/download/r6738/metrologie-de-l-endommagement-laser.html>
- [37] « Broadband, 6mm FL ZnSe Focusing Objective | Edmund Optics ». <https://www.edmundoptics.com/p/broadband-6mm-fl-znse-focusing-objective/30697/> (consulté le 11 octobre 2022).
- [38] F. Mayinger, *Optical Measurements: Techniques and Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [39] C. R. Petersen, M. B. Lotz, G. Woyessa, T. Sylvestre, L. Brilland, et J. Troles, « Nanoimprinting and Tapering of Chalcogenide Photonic Crystal Fibers for Cascaded Supercontinuum Generation », p. 6, 2019.

- [40] M. R. Lotz, C. R. Petersen, C. Markos, O. Bang, M. H. Jakobsen, et R. Taboryski, « Direct nanoimprinting of moth-eye structures in chalcogenide glass for broadband antireflection in the mid-infrared », *Optica*, vol. 5, n° 5, p. 557-563, 2018.
- [41] C. Florea, J. Sanghera, L. Busse, B. Shaw, F. Miklos, et I. Aggarwal, « Reduced Fresnel losses in chalcogenide fibers obtained through fiber-end microstructuring », *Appl. Opt.*, vol. 50, n° 1, p. 17-21, 2011.
- [42] R. J. Weiblen, C. R. Menyuk, L. E. Busse, L. B. Shaw, J. S. Sanghera, et I. D. Aggarwal, « Optimized moth-eye anti-reflective structures for as₂s₃ chalcogenide optical fibers », *Opt. Express*, vol. 24, n° 10, p. 10172-10187, 2016.
- [43] W. H. Southwell, « Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces », *JOSA A*, vol. 8, n° 3, p. 549-553, 1991.
- [44] A. Lemièrè *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation from 2 to 14 μm in arsenic-and antimony-free chalcogenide glass fibers », *JOSA B*, vol. 36, n° 2, p. A183-A192, 2019.
- [45] « ARCLight NIR and IR light sources ». http://arcoptix.com/nir_ir_lamp.htm (consulté le 12 octobre 2022).
- [46] A. Lemièrè *et al.*, « Mid-infrared two-octave spanning supercontinuum generation in a Ge–Se–Te glass suspended core fiber », *Laser Phys. Lett.*, vol. 16, n° 7, p. 075402, juill. 2019, doi: 10.1088/1612-202X/ab2053.
- [47] M. Montesinos-Ballester *et al.*, « On-Chip Mid-Infrared Supercontinuum Generation from 3 to 13 μm Wavelength », *ACS Photonics*, vol. 7, n° 12, p. 3423-3429, déc. 2020, doi: 10.1021/acsphotonics.0c01232.
- [48] « Tunable Wavelength Sources Archives », *LIGHT CONVERSION*. <https://lightcon.com/products/tunable-wavelength-sources/> (consulté le 13 octobre 2022).
- [49] « Monaco - Industrial-Grade Femtosecond Lasers | Coherent ». <https://www.coherent.com/lasers/ultrashort-pulse/monaco> (consulté le 13 octobre 2022).
- [50] « ORPHEUS », *LIGHT CONVERSION*. <https://lightcon.com/product/orpheus-opa/> (consulté le 11 septembre 2022).
- [51] « Molded IR Aspheric Lenses ». https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=4791 (consulté le 13 octobre 2022).
- [52] « iHR Series ». <https://www.horiba.com/int/scientific/products/detail/action/show/Product/ihr-series-1590/> (consulté le 13 octobre 2022).
- [53] Y. Suzaki et A. Tachibana, « Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge », *Appl. Opt.*, vol. 14, n° 12, p. 2809-2810, 1975.
- [54] H. T. Tong *et al.*, « Chalcogenide all-solid hybrid microstructured optical fiber with polarization maintaining properties and its mid-infrared supercontinuum generation », *Opt. Express*, vol. 30, n° 14, p. 25433, juill. 2022, doi: 10.1364/OE.459745.
- [55] Z. Feng *et al.*, « Low-loss single-mode Ge–As–S–Se glass fiber and its supercontinuum generation for mid-infrared », *Opt. Commun.*, vol. 515, p. 128189, 2022.
- [56] K. Jiao *et al.*, « Single-mode suspended large-core chalcogenide fiber with a low zero-dispersion wavelength for supercontinuum generation », *Opt. Express*, vol. 30, n° 1, p. 641, janv. 2022, doi: 10.1364/OE.447571.
- [57] B. Yan *et al.*, « Generation of watt-level supercontinuum covering 2-65 μm in an all-fiber structured infrared nonlinear transmission system », *Opt. Express*, vol. 29, n° 3, p. 4048, févr. 2021, doi: 10.1364/OE.415534.
- [58] P. Wang, J. Huang, S. Xie, J. Troles, et P. St.J. Russell, « Broadband mid-infrared supercontinuum generation in dispersion-engineered As₂S₃-silica nanopike waveguides pumped by 28 μm femtosecond laser », *Photonics Res.*, vol. 9, n° 4, p. 630, avr. 2021, doi: 10.1364/PRJ.415339.
- [59] Z. Feng *et al.*, « Mid-infrared single-Mode As-S-Se glass fiber and its supercontinuum generation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 567, p. 120925, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120925.

- [60] J. Swiderski et P. Grzes, « High-power mid-IR supercontinuum generation in fluoroindate and arsenic sulfide fibers pumped by a broadband 1.9–2.7 μm all-fiber laser source », *Opt. Laser Technol.*, vol. 141, p. 107178, sept. 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2021.107178.
- [61] Z. Feng *et al.*, « Arsenic-free low-loss sulfide glass fiber for mid-infrared supercontinuum generation », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 113, p. 103618, mars 2021, doi: 10.1016/j.infrared.2020.103618.
- [62] T. S. Saini, T. H. Tuan, T. Suzuki, et Y. Ohishi, « Coherent Mid-IR Supercontinuum Generation using Tapered Chalcogenide Step-Index Optical Fiber: Experiment and modelling », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 2236, déc. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-59288-6.
- [63] L.-R. Robichaud *et al.*, « High-power supercontinuum generation in the mid-infrared pumped by a soliton self-frequency shifted source », *Opt. Express*, vol. 28, n° 1, p. 107, janv. 2020, doi: 10.1364/OE.380737.
- [64] Y. Yuan *et al.*, « Ultrabroadband and coherent mid-infrared supercontinuum generation in all-normal dispersion Te-based chalcogenide all-solid microstructured fiber », *JOSA B*, vol. 37, n° 2, p. 227-232, 2020.
- [65] M. Zhong *et al.*, « Low-loss chalcogenide fiber prepared by double peeled-off extrusion », *J. Light. Technol.*, vol. 38, n° 16, p. 4533-4539, 2020.
- [66] J. Wang *et al.*, « Dispersion tuning and supercontinuum generating in novel W-typed chalcogenide fiber », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 111, p. 103538, déc. 2020, doi: 10.1016/j.infrared.2020.103538.
- [67] X. Liang *et al.*, « Ultra-high germanium-contained Se-chalcogenide glass fiber for mid-infrared », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 104, p. 103112, janv. 2020, doi: 10.1016/j.infrared.2019.103112.
- [68] D. Jayasuriya *et al.*, « Mid-IR supercontinuum generation in birefringent, low loss, ultra-high numerical aperture Ge-As-Se-Te chalcogenide step-index fiber », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 6, p. 2617, juin 2019, doi: 10.1364/OME.9.002617.
- [69] A. N. Ghosh *et al.*, « Chalcogenide-glass polarization-maintaining photonic crystal fiber for mid-infrared supercontinuum generation », *J. Phys. Photonics*, vol. 1, n° 4, p. 044003, oct. 2019, doi: 10.1088/2515-7647/ab3b1e.
- [70] K. Jiao *et al.*, « 1.2–15.2 μm supercontinuum generation in a low-loss chalcogenide fiber pumped at a deep anomalous-dispersion region », *Opt. Lett.*, vol. 44, n° 22, p. 5545-5548, 2019.
- [71] H. Ren *et al.*, « Chalcogenide glass fibers with a rectangular core for polarized mid-infrared supercontinuum generation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 517, p. 57-60, 2019.
- [72] J. Troles *et al.*, « Cascaded Mid-IR Supercontinuum generation in chalcogenide microstructured optical fibers from 2 to 10 μm », in *AOS Australian Conference on Optical Fibre Technology (ACOFT) and Australian Conference on Optics, Lasers, and Spectroscopy (ACOLS) 2019*, 2019, vol. 11200, p. 130-131.
- [73] M. Zhang *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide fibers with high laser damage threshold », *Opt. Express*, vol. 27, n° 20, p. 29287-29296, 2019.
- [74] X. Wang *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in low-loss single-mode Te-rich chalcogenide fiber », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 8, p. 3487, août 2019, doi: 10.1364/OME.9.003487.
- [75] T. S. Saini, H. P. T. Nguyen, X. Luo, T. H. Tuan, T. Suzuki, et Y. Ohishi, « Broadband high-power mid-IR supercontinuum generation in tapered chalcogenide step-index optical fiber », *OSA Contin.*, vol. 2, n° 5, p. 1652-1666, 2019.
- [76] Z. Xue *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum in well-structured AsSe fibers based on peeled-extrusion », *Opt. Mater.*, vol. 89, p. 402-407, 2019.
- [77] Z. Wu, L. Yang, Y. Xu, P. Zhang, Q. Nie, et X. Wang, « 1.8–13 μm supercontinuum generation by pumping at normal dispersion regime of As–Se–Te glass fiber », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, n° 9, p. 5025-5032, 2019.
- [78] Y. Yuan *et al.*, « Precision fabrication of a four-hole Ge 15 Sb 15 Se 70 chalcogenide suspended-core fiber for generation of a 1.5–12 μm ultrabroad mid-infrared supercontinuum », *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n° 5, p. 2196-2205, 2019.

- [79] B. Wu *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in a suspended-core tellurium-based chalcogenide fiber », *Opt. Mater. Express*, vol. 8, n° 5, p. 1341-1348, 2018.
- [80] G. Li *et al.*, « Highly Coherent 1.5–8.3 μm Broadband Supercontinuum Generation in Tapered As–S Chalcogenide Fibers », *J. Light. Technol.*, vol. 37, n° 9, p. 1847-1852, 2018.
- [81] Y. Tian *et al.*, « Fabrication and Characterization of Three-hole As₂S₃ Suspended-Core Fibers Based on Robust Extrusion », *IEEE Access*, vol. 6, p. 41093-41098, 2018.
- [82] Z. Xue *et al.*, « Infrared suspended-core fiber fabrication based on stacked chalcogenide glass extrusion », *J. Light. Technol.*, vol. 36, n° 12, p. 2416-2421, 2018.
- [83] N. Si *et al.*, « Supercontinuum generation and analysis in extruded suspended-core As₂S₃ chalcogenide fibers », *Appl. Phys. A*, vol. 124, n° 2, p. 171, 2018.
- [84] K. Guo *et al.*, « Generation of near-diffraction-limited, high-power supercontinuum from 1.57 μm to 12 μm with cascaded fluoride and chalcogenide fibers », *Appl. Opt.*, vol. 57, n° 10, p. 2519-2532, 2018.
- [85] L. Yang *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation by pumping at normal dispersion regime of As-Se glass fiber », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 484, p. 26-29, mars 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.013.
- [86] Y. Wang *et al.*, « Broadband mid-infrared supercontinuum generation in novel As₂Se₃ - As₂Se₂S step-index fibers », *Opt. Commun.*, vol. 410, p. 410-415, mars 2018, doi: 10.1016/j.optcom.2017.10.056.
- [87] Y. Wang *et al.*, « 1.4–7.2 μm broadband supercontinuum generation in an As-S chalcogenide tapered fiber pumped in the normal dispersion regime », *Opt. Lett.*, vol. 42, n° 17, p. 3458-3461, 2017.
- [88] K. Yin, B. Zhang, J. Yao, Z. Cai, G. Liu, et J. Hou, « Toward high-power all-fiber 2–5 μm supercontinuum generation in chalcogenide step-index fiber », *J. Light. Technol.*, vol. 35, n° 20, p. 4535-4539, 2017.
- [89] C. R. Petersen *et al.*, « Increased mid-infrared supercontinuum bandwidth and average power by tapering large-mode-area chalcogenide photonic crystal fibers », *Opt. Express*, vol. 25, n° 13, p. 15336-15348, 2017.
- [90] Z. Zhao *et al.*, « 1.5–14 μm midinfrared supercontinuum generation in a low-loss Te-based chalcogenide step-index fiber », *Opt. Lett.*, vol. 41, n° 22, p. 5222-5225, 2016.
- [91] H. Ou *et al.*, « Ultrabroad supercontinuum generated from a highly nonlinear Ge–Sb–Se fiber », *Opt. Lett.*, vol. 41, n° 14, p. 3201-3204, 2016.
- [92] B. Zhang *et al.*, « High brightness 2.2–12 μm mid-infrared supercontinuum generation in a nontoxic chalcogenide step-index fiber », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, n° 8, p. 2565-2568, 2016.
- [93] L.-R. Robichaud *et al.*, « Compact 3–8 μm supercontinuum generation in a low-loss As₂Se₃ step-index fiber », *Opt. Lett.*, vol. 41, n° 20, p. 4605-4608, 2016.
- [94] U. Møller *et al.*, « Multi-milliwatt mid-infrared supercontinuum generation in a suspended core chalcogenide fiber », *Opt. Express*, vol. 23, n° 3, p. 3282-3291, 2015.
- [95] Y. Yu *et al.*, « 18-10 μm mid-infrared supercontinuum generated in a step-index chalcogenide fiber using low peak pump power », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 6, p. 1081, mars 2015, doi: 10.1364/OL.40.001081.
- [96] S. Kedenburg, T. Steinle, F. Mörz, A. Steinmann, et H. Giessen, « High-power mid-infrared high repetition-rate supercontinuum source based on a chalcogenide step-index fiber », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 11, p. 2668, juin 2015, doi: 10.1364/OL.40.002668.
- [97] T. Cheng *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in a novel AsSe₂-As₂S₅ hybrid microstructured optical fiber », *Opt. Express*, vol. 22, n° 19, p. 23019-23025, 2014.
- [98] S. Shabahang *et al.*, « Nonlinear characterization of robust multimaterial chalcogenide nanotapers for infrared supercontinuum generation », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 31, n° 3, p. 450, mars 2014, doi: 10.1364/JOSAB.31.000450.
- [99] W. Gao *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in a suspended-core As₂S₃ chalcogenide microstructured optical fiber », *Opt. Express*, vol. 21, n° 8, p. 9573-9583, 2013.

- [100] N. Granzow *et al.*, « Mid-infrared supercontinuum generation in As₂S₃-silica “nano-spike” step-index waveguide », *Opt. Express*, vol. 21, n° 9, p. 10969, mai 2013, doi: 10.1364/OE.21.010969.
- [101] R. R. Gattass, L. B. Shaw, V. Q. Nguyen, P. C. Pureza, I. D. Aggarwal, et J. S. Sanghera, « All-fiber chalcogenide-based mid-infrared supercontinuum source », *Opt. Fiber Technol.*, vol. 18, n° 5, p. 345-348, 2012.
- [102] S. Shabahang *et al.*, « Octave-spanning infrared supercontinuum generation in robust chalcogenide nanotapers using picosecond pulses », *Opt. Lett.*, vol. 37, n° 22, p. 4639-4641, 2012.
- [103] M. Duhant *et al.*, « Mid-infrared strong spectral broadening in microstructured tapered chalcogenide AsSe fiber », in *Fiber Lasers IX: Technology, Systems, and Applications*, 2012, vol. 8237, p. 823735.
- [104] I. Savelli *et al.*, « Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured Sulfide and Tellurite optical fibers », *Opt. Express*, vol. 20, n° 24, p. 27083-27093, 2012.
- [105] L. B. Shaw, R. R. Gattass, J. Sanghera, et I. Aggarwal, « All-fiber mid-IR supercontinuum source from 1.5 to 5 μm », in *Fiber Lasers VIII: Technology, Systems, and Applications*, 2011, vol. 7914, p. 79140P.
- [106] D. D. Hudson *et al.*, « Octave spanning supercontinuum in an As₂S₃ taper using ultralow pump pulse energy », *Opt. Lett.*, vol. 36, n° 7, p. 1122-1124, 2011.
- [107] J. Fatome *et al.*, « Mid-infrared extension of supercontinuum in chalcogenide suspended core fibre through soliton gas pumping », *Electron. Lett.*, vol. 47, n° 6, p. 398-400, 2011.
- [108] M. Duhant *et al.*, « Fourth-order cascaded Raman shift in AsSe chalcogenide suspended-core fiber pumped at 2 μm », *Opt. Lett.*, vol. 36, n° 15, p. 2859-2861, 2011.
- [109] M. El-Amraoui *et al.*, « Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers », *Opt. Express*, vol. 18, n° 5, p. 4547-4556, 2010.
- [110] D.-I. Yeom, E. C. Mägi, M. R. Lamont, M. A. Roelens, L. Fu, et B. J. Eggleton, « Low-threshold supercontinuum generation in highly nonlinear chalcogenide nanowires », *Opt. Lett.*, vol. 33, n° 7, p. 660-662, 2008.
- [111] L. B. Shaw, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, P. A. Thielen, et F. H. Kung, « IR supercontinuum generation in As-Se photonic crystal fiber », in *Advanced Solid-State Photonics*, 2005, p. 864.

Table des figures

Figure IV 2-1 : Diagramme illustrant l'évolution du nombre de publications et de citations depuis 2006 (mots clés utilisés : « supercontinuum » et « chalcogénure »). 144

Figure IV 3-1 : Montage expérimental entièrement fibré pour la génération de supercontinuum dans le MIR à XLIM..... 144

Figure IV 3-2 : Montage expérimental entièrement fibré pour la génération de supercontinuum dans le MIR. 144

Figure IV 4-1 : Illustration de l'expérience de SCG dans une fibre optique de chalcogénure [43]. .. 144

Figure IV 4-2 : Facteurs correctifs obtenus par division de la courbe théorique par la courbe expérimentale. 144

Figure IV 4-3 : Génération de supercontinuum dans une fibre à saut d'indice ($Ge_{20}Se_{60}Te_{20}/Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$) de 4 cm et avec un cœur de 10 μm de diamètre [45]. 144

Figure IV 4-4 : Supercontinuum s'étendant de 1,7 à 18 μm généré dans une fibre à saut d'indice de 4 cm avec un cœur de 12 μm de diamètre et pompée à 8,15 μm [46] : Pertes d'une fibre monoindice (bleu) et profil de dispersion du mode guidé fondamental calculé pour une fibre avec un cœur de 12 μm de diamètre (vert) (a), SC mesuré (b) et simulation numérique correspondante (c)..... 144

Figure IV 4-5 : Transmission d'un verre massif $Ge_{20}Se_{60}Te_{20}$ d'épaisseur 5,88 mm et fenêtres de transparences atmosphériques (3-5 μm et 8-15 μm). Représentation du domaine d'absorption de plusieurs molécules d'intérêts [22]. 144

Figure IV 5-1 : Description des sous-unités du dispositif Orpheus-One-HP (a) et évolution de la puissance délivrée à 1 MHz b) [51]. 144

Figure IV 5-2 : Dispositif expérimental permettant la SCG dans le MIR dans une fibre Ge-Se-Te à l'aide d'une source OPA suivi d'un module DFG de chez Light Conversion..... 144

Figure IV 5-3 : Monochromateur Horiba iHR 320 et détecteur MCT placé en sortie. 144

Figure IV 5-4 : Facteur correctif prenant en compte les réponses spectrales du monochromateur et du détecteur MCT..... 144

Figure IV 5-5 : Facteur correctifs de l'ensemble FTIR ArcOptix + fibre polycristalline de collection. . 144

Figure IV 5-6 : Influence du diamètre de cœur sur la génération de supercontinuum avec différentes optiques d'injection : une microlentille de 3 mm de distance focale (a) et un objectif ZnSe de distance focale 6 mm (b). 144

Figure IV 5-7 : Principe de la méthode dit « du couteau » pour estimer le diamètre du faisceau laser. 144

Figure IV 5-8 : Estimation de la divergence du faisceau en sortie de la source. 144

Figure IV 5-9 : Influence des optiques d'injection et de collection sur la génération de supercontinuum : influence de l'optique d'injection (a) et influence de l'optique de collection (b)..... 144

Figure IV 5-10 : Influence de la longueur de fibre Ge-Se-Te sur la génération de supercontinuum. . 144

Figure IV 5-11 : Influence de la longueur d'onde de pompe pour une fibre à saut d'indice avec un cœur de 15 μm de diamètre. 144

Figure IV 5-12 : Meilleur SC généré dans une fibre à saut d'indice avec un cœur de 20,5 μm de diamètre (en noir) et SC généré dans une fibre mono indice de 320 μm de diamètre (en bleu). 144

Chapitre 5

Spectroscopie d'absorption de gaz par
supercontinuum

Chapitre 5 : Spectroscopie d'absorption de gaz par supercontinuum

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Spectroscopie infrarouge | 158 |
| 1.1 | Principe de la méthode | 158 |
| 1.2 | Sources laser IR..... | 159 |
| 2 | Supercontinuum Absorption Spectroscopy (SAS) | 161 |
| 2.1 | Introduction..... | 161 |
| 2.2 | Dispositifs expérimentaux et résultats..... | 162 |
| 2.2.1 | Laser femtoseconde Spectra Physics..... | 163 |
| 2.2.2 | Laser femtoseconde Light Conversion | 166 |
| 2.2.3 | Laser femtoseconde Novae (XLIM) | 174 |
| 3 | Conclusion | 180 |

1 Spectroscopie infrarouge

La concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère n'a cessé de croître depuis la révolution industrielle, contribuant largement au réchauffement climatique [1]. Le domaine de l'environnement étant directement impliqué, le contrôle et la mesure des rejets atmosphériques de composés carbonés, soufrés ou nitrurés sont devenus essentiels. Aujourd'hui, la détection de molécules s'effectue par des techniques spectroscopiques comme par exemple la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, gamma, ultraviolet-visible (UV-Vis) ou encore infrarouge (IR).

Les travaux présentés ici se concentrent sur la spectroscopie dans le domaine de l'IR et utilisent le rayonnement d'un SC généré à l'aide d'une fibre de chalcogénure. Un tel rayonnement permet d'atteindre la fenêtre de transparence atmosphérique III entre 8 μm et 14 μm .

Nous avons réalisé, loin dans le MIR, la détection du méthane (CH_4) qui est un gaz à effet de serre très répandu dans l'atmosphère. La détection s'est effectuée au-delà de 7,5 μm , à l'aide de la technique du SAS (Supercontinuum Absorption Spectroscopy).

1.1 Principe de la méthode

Dans l'IR, l'énergie d'absorption d'un rayonnement est bien plus faible que dans l'UV-VIS. Les transitions énergétiques s'effectuent entre le niveau fondamental et les niveaux vibrationnels des molécules. On modélise les vibrations des liaisons à l'aide d'oscillateurs harmoniques. La figure V 1-1 représente une molécule diatomique composée de deux masses réunies par un ressort de raideur k . La loi de Hooke permet de déterminer la fréquence de vibration ν en Hz :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Eq. 1-1})$$

avec k la constante de raideur du ressort en N.m^{-1} , μ représente la masse réduite du système en kg et m_1 et m_2 sont les masses des atomes.

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)} \quad (\text{Eq. 1-2})$$

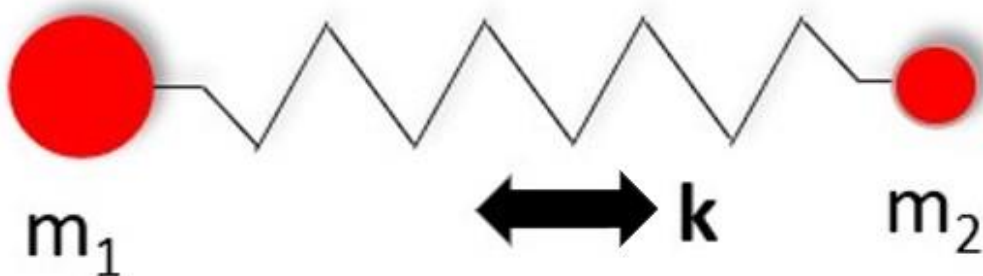


Figure V 1-1 : Modélisation d'une molécule diatomique.

Il est donc possible d'identifier un grand nombre de molécules en connaissant leurs fréquences de vibration.

Un rayonnement de fréquence ν_0 est absorbé si sa fréquence correspond à celle d'un des modes de vibration de la molécule. Cette condition s'exprime par :

$$h \cdot \nu_0 = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (\text{Eq. 1-3})$$

Avec h la constante de Planck et ΔE la différence d'énergie entre deux niveaux de la molécule.

De plus, on peut déterminer la concentration d'espèces présentes à l'aide de la loi de Beer-Lambert. En effet, la concentration d'une espèce chimique est reliée à l'absorbance du milieu par les relations :

$$I_t = I_i e^{-\alpha \cdot l} \quad (\text{Eq. 1-4})$$

avec :

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C \quad (\text{Eq. 1-5})$$

où I_i et I_t sont respectivement les intensités incidentes et transmises, C est la concentration de l'espèce chimique étudiée en mol.L^{-1} , l est la longueur de la cuve (en cm) contenant l'échantillon à analyser, $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption en cm^{-1} .

1.2 Sources laser IR

Les travaux dans le MIR étant plus récents que ceux réalisés dans le visible et le proche IR, peu de sources lasers sont disponibles dans ce domaine spectral. La commercialisation de capteurs compacts et robustes dans ce domaine nécessite donc le développement de nouvelles sources lasers adaptées à cette gamme spectrale.

La figure V 1-2 présente et compare la brillance de différentes sources émettant du visible au MIR.

Parmi elles, les sources synchrotrons nécessitent des coûts très importants, de l'ordre de plusieurs millions d'euros, pour assurer leur fonctionnement ainsi que leur maintenance.

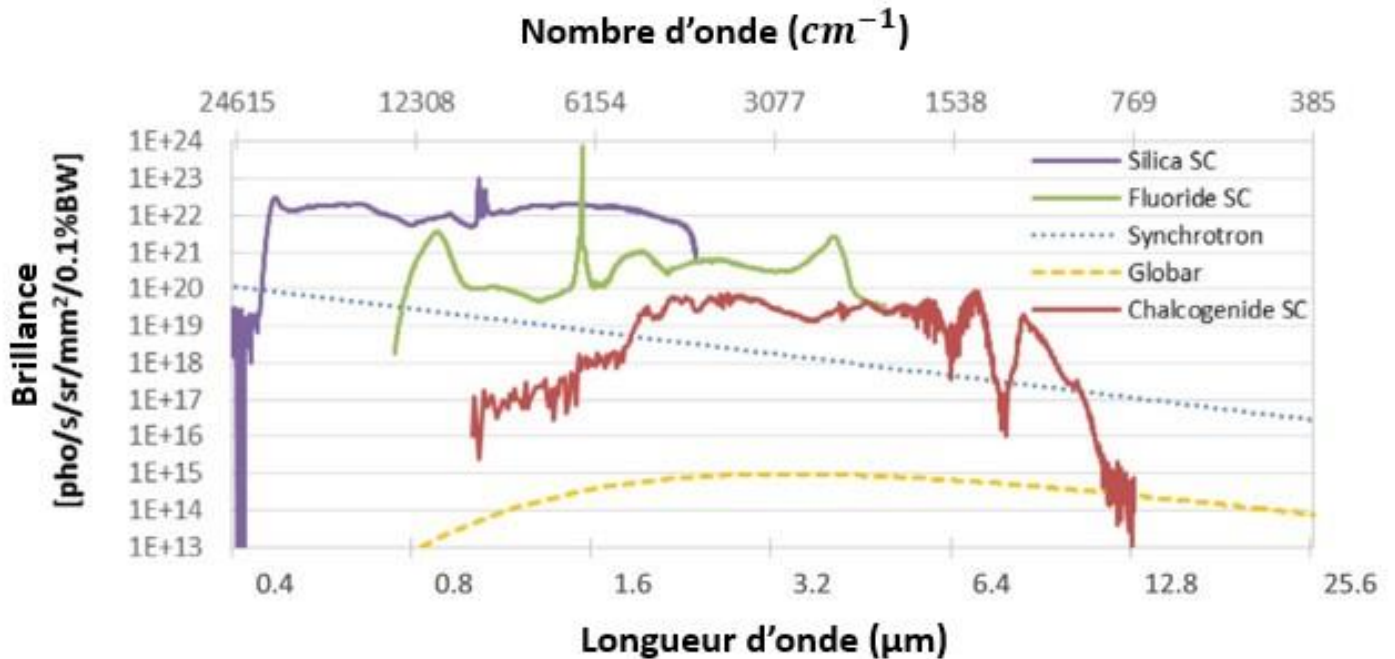


Figure V 1-2 : Comparaison de la brillance de différentes sources IR [2].

La lumière émise par des supercontinua (SC) couvre différents domaines : pour les lasers à base de fibre silice [3], l'émission va du visible au proche IR, l'utilisation d'une fibre de fluorure [4] permet d'étendre la gamme plus loin dans l'IR. Les sources à base de fibre chalcogénure trouvent leur intérêt dans le domaine du MIR [5–8].

Les sources SC couvrent un domaine allant du visible à l'IR [9]. Elles sont plus brillantes et possèdent au moins le même niveau de bruit que les sources large bandes traditionnelles que sont les corps noirs (également appelés sources thermiques ou Globars) qui ne permettent pas de réaliser des mesures à haute résolution.

La brillance offerte par les sources SC est supérieure de 2 à 6 ordres de grandeurs par rapport à celle des émetteurs thermiques. De plus, ces derniers étant très divergents, la longueur d'interaction avec les espèces gazeuses est limitée.

Une étude récente montre que le bruit est plus faible dans le proche infrarouge lorsqu'on pompe une fibre à cristaux photonique dans un régime de dispersion all-normal [10].

Parmi les autres sources émettant dans l'IR, on trouve les lasers à cascades quantiques (QCL pour Quantum Cascade Laser) [11–14], les diodes lasers accordables [15], les OPO, les lasers à fibres à réseaux de Bragg [16–19], les lasers en cascade interbande (ICL pour Interband Cascade Laser) [20] ainsi que les peignes de fréquences optiques [21–23]. Les peignes de fréquences permettent d'obtenir une très haute résolution (jusqu'au GHz) dans certaines configurations et il est possible d'atteindre des sensibilités très faibles (inférieures au ppm) en fonction du rapport signal sur bruit. Il existe également des lasers à émission de surface à cavité verticale [24] et des lasers à gaz à fibre creuse [25]. Les lasers CO_2 sont très présents dans l'industrie [26].

Enfin, il existe les lasers supercontinuum MIR à base de verres de chalcogénures [27–28]. Ces lasers sont aujourd'hui en plein développement du fait de leurs avantages, notamment leurs domaines d'émission qui couvrent les bandes II (3-5 μm) et III (8-14 μm), ce qui autorise la spectroscopie d'absorption [15, 29–30]. De plus, ces sources peuvent être entièrement fibrées.

2 Supercontinuum Absorption Spectroscopy (SAS)

2.1 Introduction

Certaines techniques de spectroscopie dans l'IR utilisent des fibres optiques. C'est le cas de la technique FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy) basée sur l'existence des ondes évanescentes (figure V 2-1) et leur interaction avec le milieu environnant (liquide ou gaz).

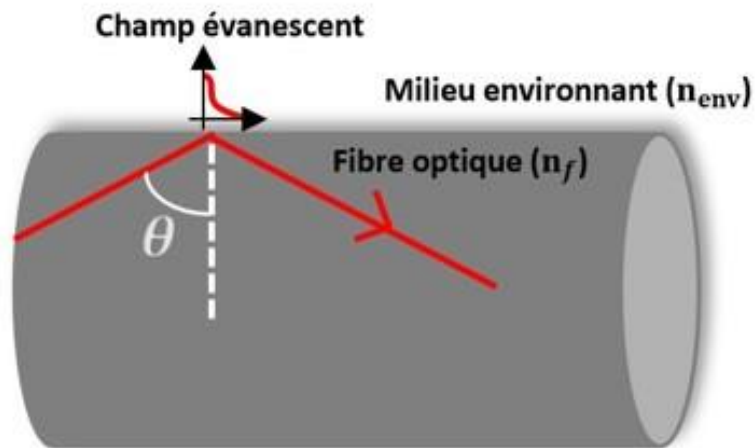


Figure V 2-1 : Schéma représentant le principe de la méthode de spectroscopie FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy).

La spectroscopie avec peigne de fréquence (figure V 2-2) nécessite de disposer d'un spectre composé de fines bandes étroites équidistantes entre elles. Initialement destinés à la métrologie des fréquences, ces peignes permettent aujourd'hui de détecter des molécules avec une résolution très fine, y compris dans l'IR [31].

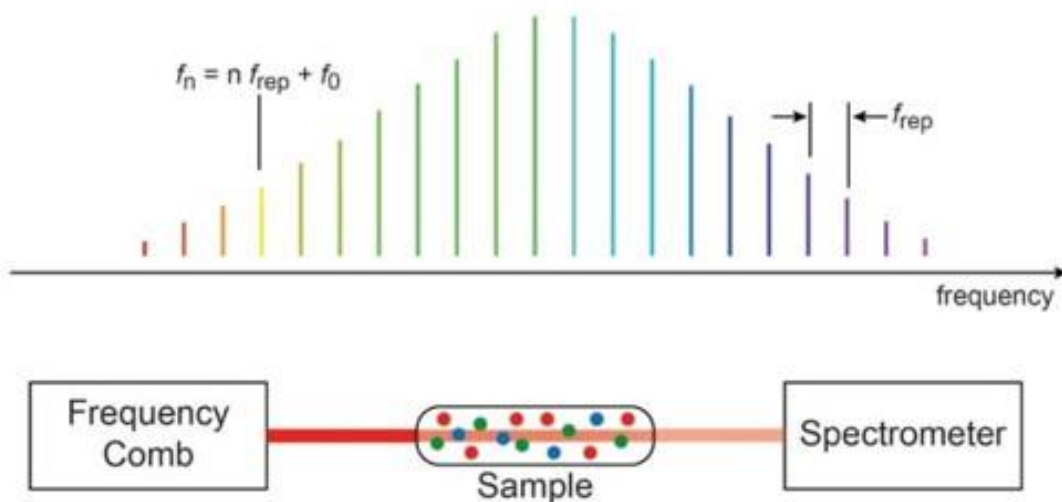


Figure V 2-2 : Principe d'un peigne de fréquence.

Il est également possible d'analyser des gaz dans le MIR avec des spectromètres d'absorption laser par le biais d'un supercontinuum : cette solution porte l'acronyme de SAS pour Supercontinuum Absorption Spectroscopy. Cette méthode permet de détecter des gaz avec une résolution d'autant meilleure que la longueur d'interaction entre le gaz et la lumière est importante. Cette voie a été choisie dans ce travail de thèse et est décrite dans la suite.

2.2 Dispositifs expérimentaux et résultats

De façon générale, tous les dispositifs utilisés possèdent une enceinte contenant le gaz à analyser et dans laquelle se propage la lumière. La sensibilité atteinte est d'autant meilleure que la longueur d'interaction lumière-gaz est grande. C'est pour cette raison que des cellules multi-passage (par exemple cellule de Herriott [32]) ou une fibre creuse de longueur suffisante (1 m ou 2 m) sont employées. Le schéma général de ce genre de dispositif est représenté figure V 2-3.

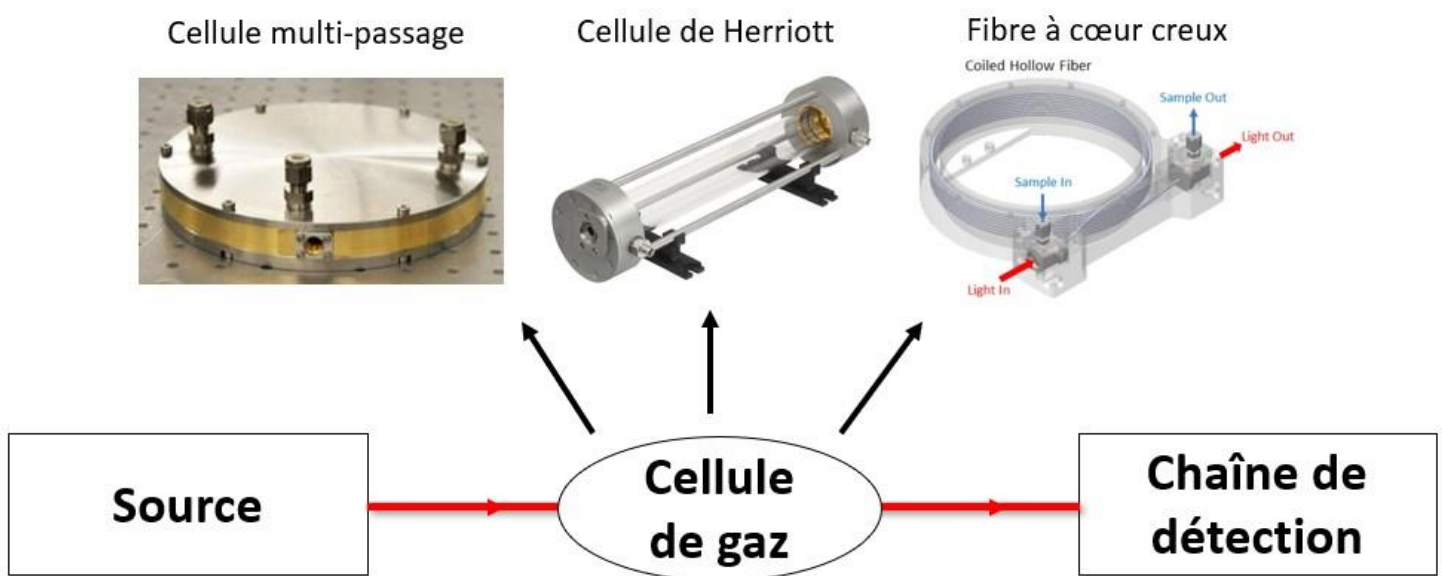
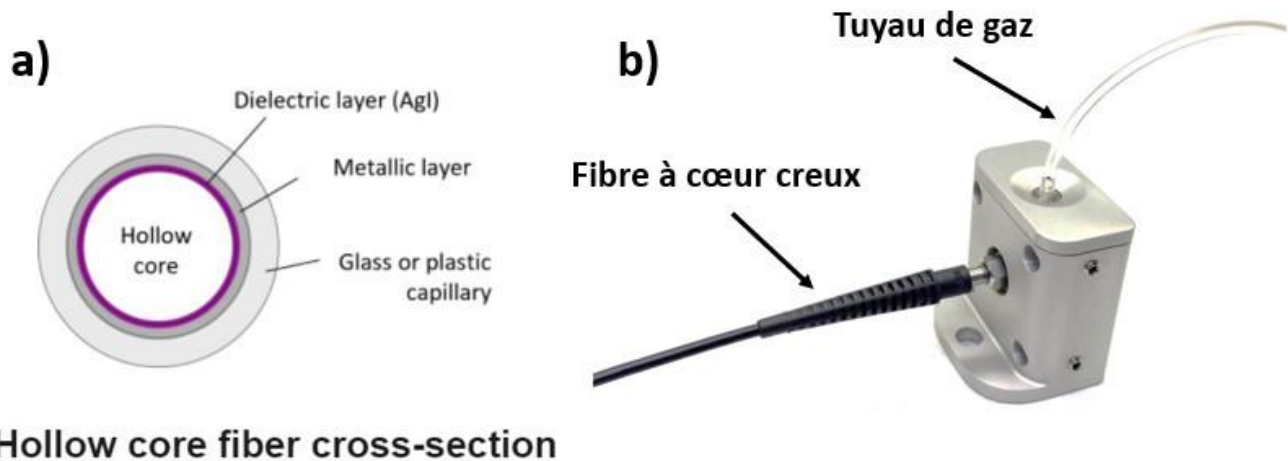


Figure V 2-3 : Principe du dispositif expérimental permettant l'interaction d'un signal lumineux avec un gaz. La cellule contenant le gaz est soit une cellule multi-passage soit une fibre creuse.

De plus en plus d'études de spectroscopie infrarouge sont réalisées à l'aide d'une fibre creuse remplie du gaz étudié [25, 32–37]. Tout comme les cellules multipassage, les fibres creuses mènent à des systèmes compacts [38]. De plus, l'émergence de fibres creuses présentant de faibles pertes optiques dans l'IR offre de nouvelles possibilités en termes de spectroscopie infrarouge [39].

Nous avons choisi d'utiliser une fibre creuse pour des raisons pratiques en particulier pour injecter efficacement le supercontinuum dans cette fibre. La fibre employée dans ces travaux provient de chez Guiding Photonics [40], elle est représentée figure V 2-4. Elle se compose d'un capillaire de plastique recouvert intérieurement d'une couche d'acier inoxydable sur laquelle est déposée une couche de *AgI*, formant un revêtement intérieur réfléchissant. Chaque extrémité de la fibre est connectée à un bloc possédant une fenêtre optique. Le bloc d'entrée comporte une entrée pour le gaz.



Hollow core fiber cross-section

Figure V 2-4 : Section transverse de la fibre creuse (a), photographie de son bloc de maintien (b) [40].

Les caractéristiques des fibres creuses utilisées sont les suivantes : longueur de 1 mètre et 2 mètres ; plage de longueur d'onde d'utilisation de 3 μm à 12 μm ; diamètre interne de 1,5 mm ; pression maximale autorisée dans la fibre creuse : 1 atm.

Nos expériences ont été menées avec différentes sources. Chacune émettant un faisceau dont les caractéristiques (taille, divergence, position du waist...) sont très différentes, chaque montage a été conçu et réalisé selon la source utilisée. Cet aspect concerne l'injection du laser de pompe dans la fibre de chalcogénure qui génère le SC. C'est pour cette raison que nous décrivons successivement, pour chaque source, le montage afférent puis nous présentons les résultats atteints.

2.2.1 Laser femtoseconde Spectra Physics

La source femtoseconde Spectra Physics a été décrite au chapitre 4 (figure V 4-1). Avec ce laser, nous avons réalisé une étude préliminaire de détection de protoxyde d'azote N_2O dans le MIR. Ce gaz a été choisi en raison de sa forte bande d'absorption autour de 7,7 μm .

Une cellule monopassage, dont les fenêtres d'entrée et de sortie sont en *ZnSe*, a été placée le long du trajet du laser, après le deuxième objectif *ZnSe*. La figure V 2-5 décrit le montage expérimental avec la cellule de gaz.

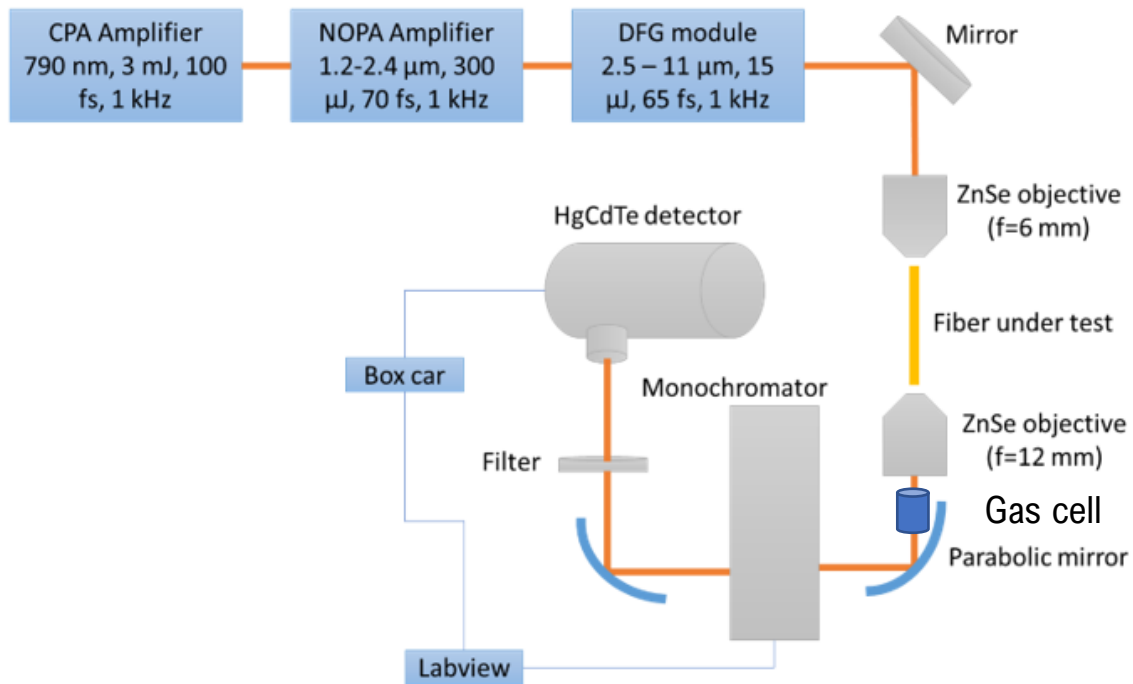


Figure V 2-5 : Illustration du montage expérimental avec la cellule de gaz le long du trajet optique.

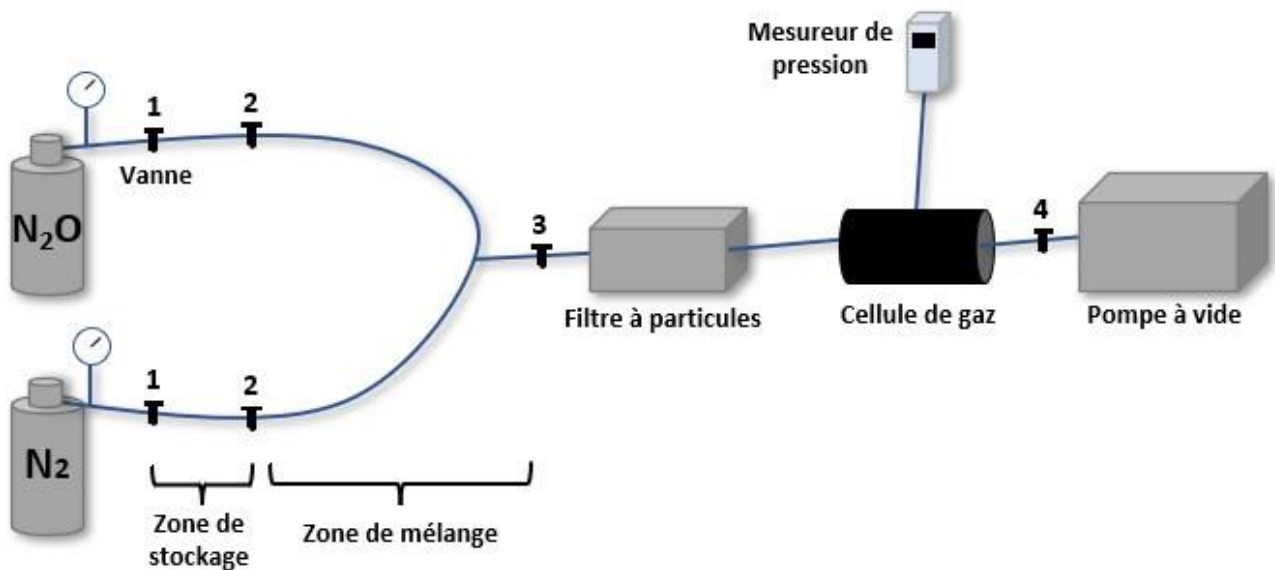


Figure V 2-6 : Dispositif de gestion du gaz et de son injection dans la cellule.

La figure V 2-6 présente le dispositif de gestion de gaz installé sur le montage expérimental. Nous réalisons dans la cellule des mélanges N_2O/N_2 à partir de deux bouteilles contenant individuellement ces gaz. Pour amener le gaz vers la zone de mélange, deux bras (tubes) de mêmes longueurs sont utilisés afin de s'affranchir du volume de gaz dans les calculs. Une première zone dite "de stockage" est séparée d'une deuxième zone dite "de mélange" par une vanne. Un filtre antiparticules est placé avant la cellule de gaz pour filtrer les poussières. La sonde de pression permet de suivre la pression du protoxyde d'azote dans le montage. La pompe à vide sert à atteindre un vide de quelques millibars dans la cellule avant d'introduire le N_2O dans la cellule.

Un supercontinuum s'étendant de 2 μm à 15,5 μm avec une dynamique de plus de 30 dB a été mesuré en présence de la cellule vide de gaz, comme le montre la figure V 2-7. Ce SC a été obtenu dans les mêmes conditions que celles qui ont mené au SC de la figure IV 4-4 (chapitre 4) : injection du laser de pompe à 8 μm avec un objectif *ZnSe* (focale de 6 mm) dans une fibre à saut d'indice *Ge-Se-Te* purifiée de 4 cm de longueur et de diamètre de cœur de 12 μm .

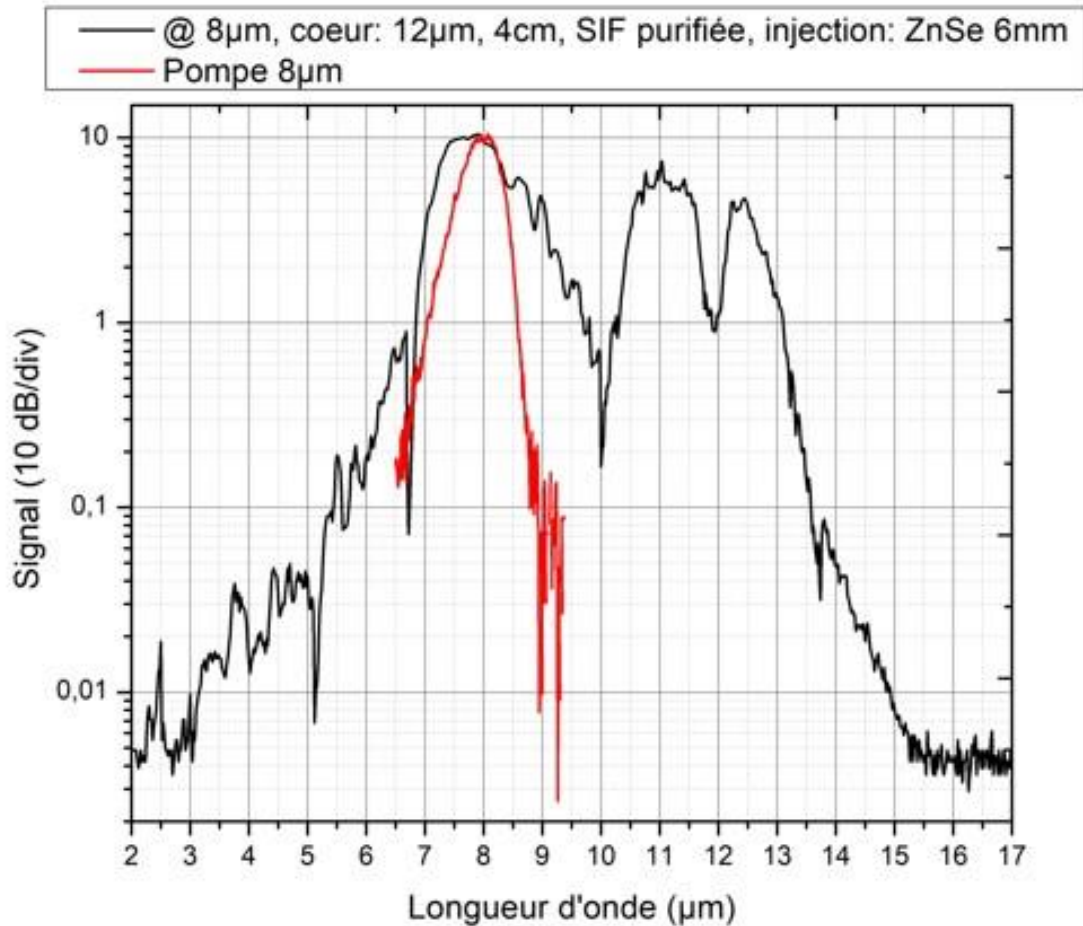


Figure V 2-7 : Elargissement spectral mesuré après la cellule, celle-ci ne contenant pas de gaz.

Ensuite, après avoir purgé à plusieurs reprises le montage avec de l'azote (transparent entre 1 et 20 μm), un spectre d'absorption (figure V 2-8) a été enregistré après avoir rempli la cellule avec du N_2O à 990 mbar. Ce résultat montre que la présence de ce gaz a été détectée à 3,8 μm , 4,5 μm et vers 8 μm qui sont des longueurs d'ondes correspondant à l'absorption de ce gaz analyte. Cependant, une concentration élevée en N_2O a été nécessaire. Par conséquent, ce résultat constitue un préliminaire permettant de vérifier que la détection de gaz loin dans le MIR est réalisable avec la technique SAS.

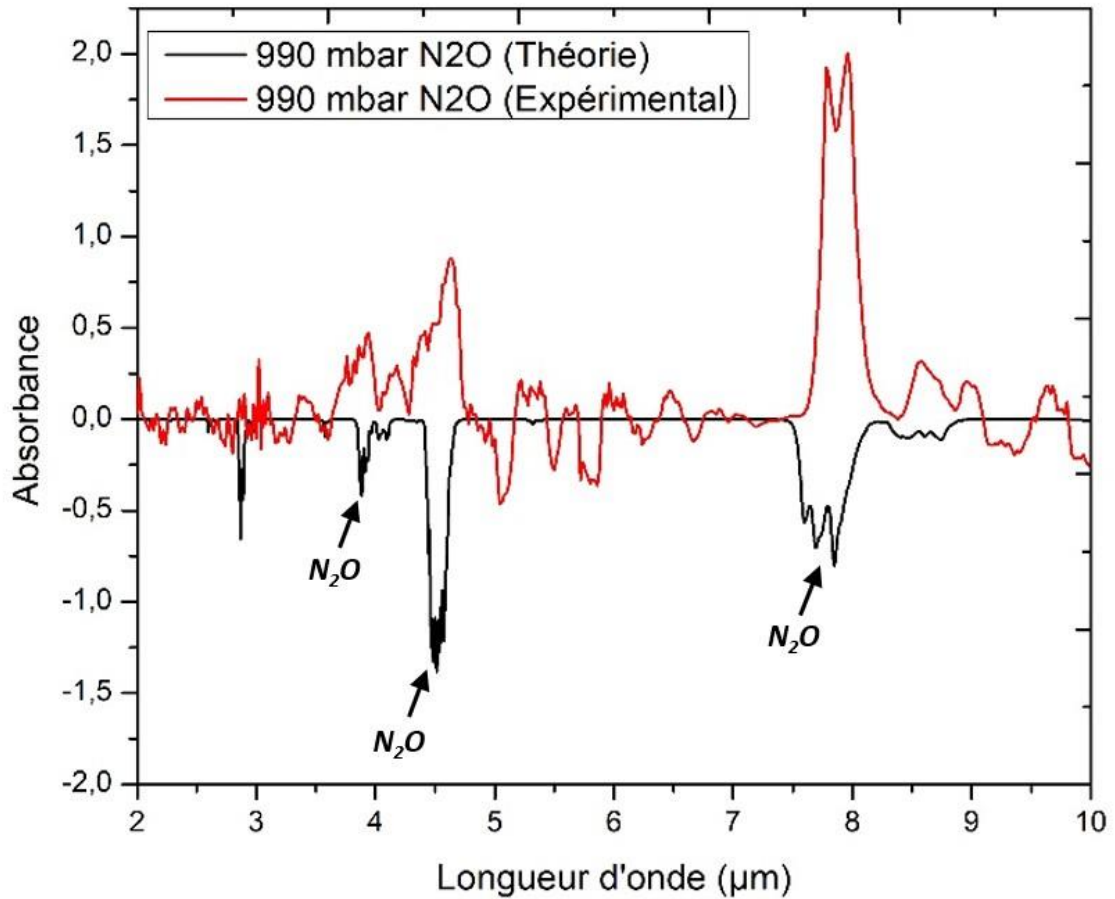


Figure V 2-8 : Spectroscopie d'absorption du N_2O à l'aide d'un supercontinuum. La courbe théorique en noir a été calculée avec le logiciel Spectracalc [41], qui se réfère à la base de données HITRAN.

2.2.2 Laser femtoseconde Light Conversion

La source Light Conversion décrite dans la partie 5 du chapitre 4 a été utilisée lors de nos expériences de détection de méthane. La figure V 2-9 décrit le montage expérimental. L'optique d'injection du laser de pompe dans la fibre *Ge-Se-Te* est une microlentille de focale 4 mm. Cette fibre purifiée est à saut d'indice, son diamètre de cœur est de 21 μm , sa longueur vaut 5 cm. Elle est pompée à 5,4 μm , à une cadence de 77 kHz choisie afin de ne pas l'endommager.

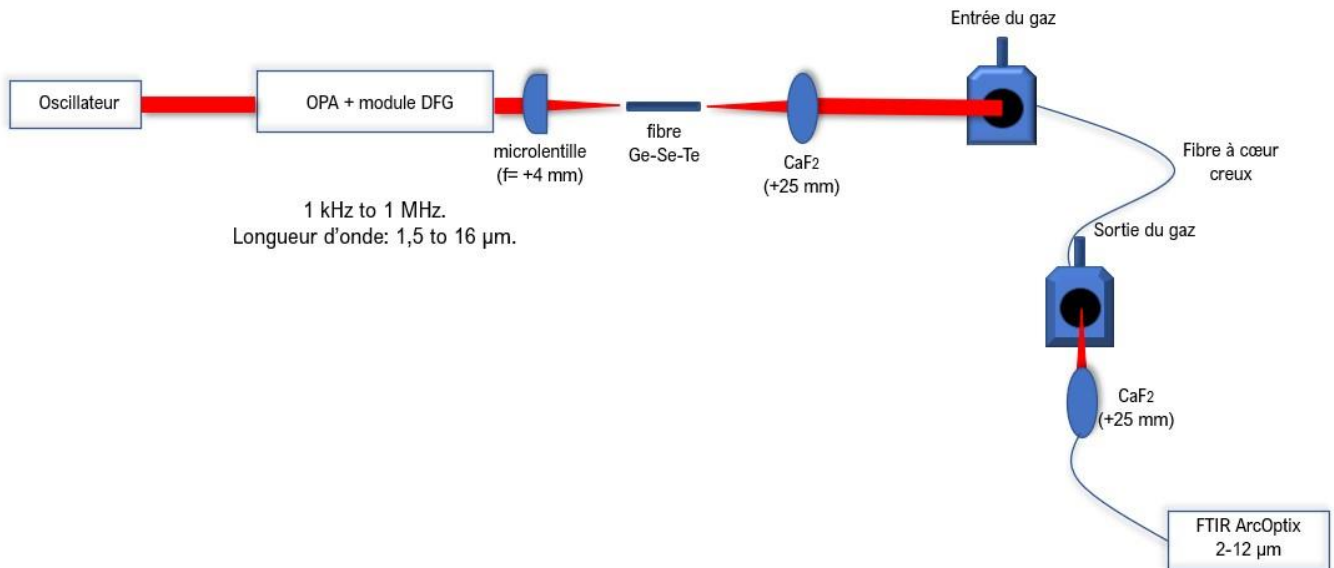


Figure V 2-9 : Montage avec la source Light Conversion.

Le faisceau en sortie de fibre *Ge-Se-Te* étant très divergent, une lentille en CaF_2 de + 25 mm de distance focale collimate le faisceau pour l'injecter dans la fibre creuse. A l'issue de nombreux tests, cette lentille a été placée à 2,5 cm après la fibre *Ge-Se-Te* et à 17,5 cm avant le bloc d'entrée dans la fibre creuse. Afin d'optimiser le signal détecté, une lentille en CaF_2 de focale +25 mm est placée après le kit de collection (bloc de sortie) de la fibre creuse pour focaliser le signal dans une fibre polycristalline de collection reliée au FTIR.

Avec ce montage, comme le montre la figure V 2-10, un élargissement spectral s'étendant de 5 μm jusqu'à plus de 8 μm avec une dynamique de 10 dB a été mesuré en sortie de la fibre creuse après avoir purgé celle-ci avec de l'air sec afin d'éliminer les molécules gazeuses susceptibles d'absorber sur la plage de longueur d'onde étudiée. On observe que l'intensité du signal vers 7,7 μm est suffisante pour envisager de détecter le CH_4 à cette longueur d'onde.

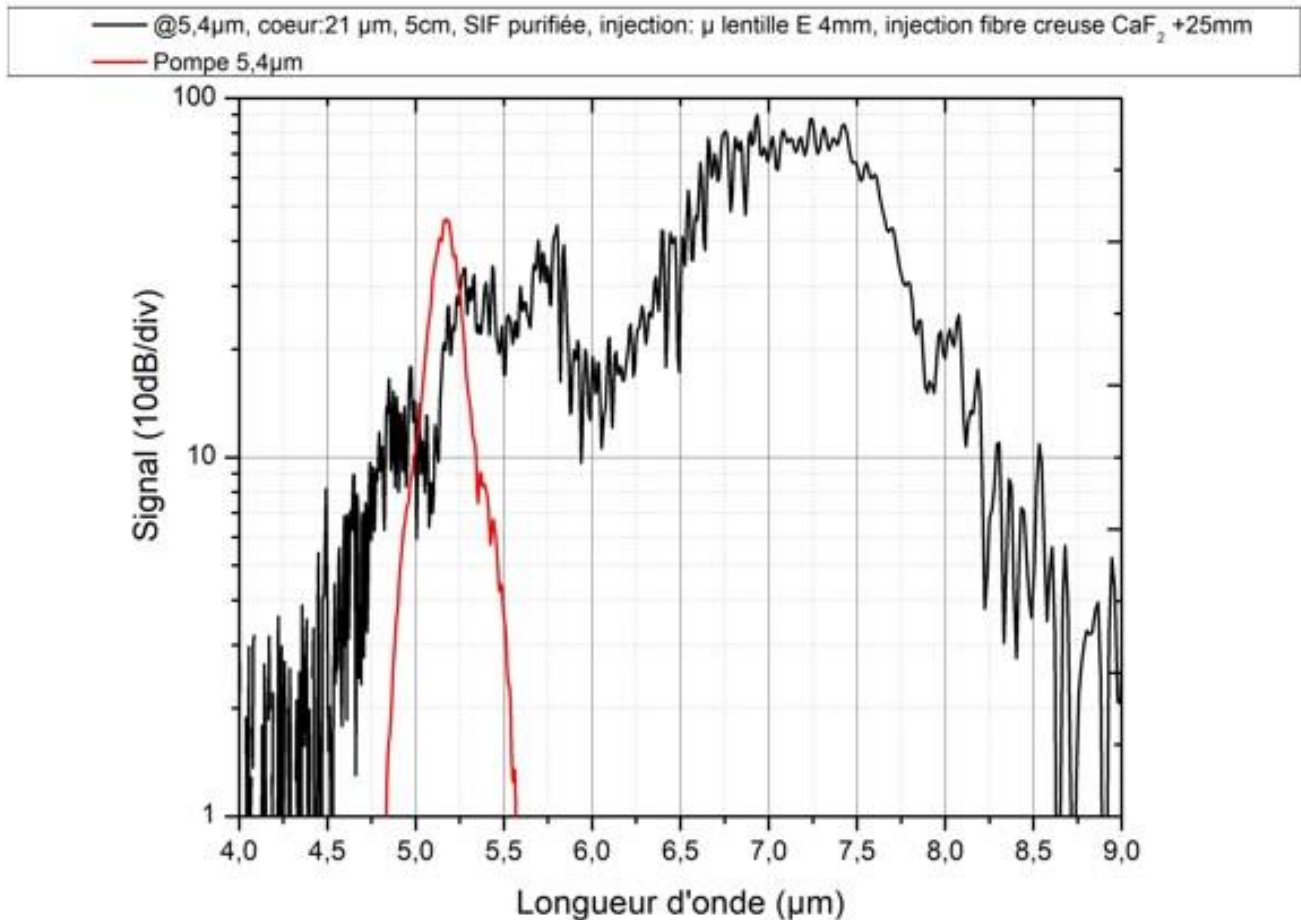


Figure V 2-10 : Elargissement spectral en sortie de fibre creuse (sans gaz).

2.2.2.1 Dispositif de gestion du gaz

Dans les expériences, deux configurations ont été employées :

-la première se déroule en circuit fermé, ce qui signifie que le mélange de gaz ne communique pas avec l'environnement extérieur. Dans ce cas, une pompe permet de faire le vide jusqu'à quelques millibars dans la cellule avant d'y injecter le gaz. Le protocole consiste à injecter du CH_4 dans le montage et à contrôler sa pression avec la pompe à vide. Nous effectuons les mesures en partant des hautes pressions pour aller vers les basses pressions. Une sonde de pression contrôle la pression totale de gaz dans le circuit.

-la seconde est en circuit ouvert c'est-à-dire qu'un flux de gaz traverse en permanence le montage. Cette configuration nécessite l'utilisation de débitmètres massiques après chaque bouteille pour contrôler les débits de gaz. La pompe à vide permet de purger le montage avant de procéder aux acquisitions.

La figure V 2-11 présente le dispositif de gestion du gaz dans les deux configurations précédemment décrites. Deux bouteilles de gaz sont nécessaires : la bouteille de gaz analyte (CH_4) et une bouteille d'air sec permettant d'effectuer des dilutions.

La vanne 1 joue le rôle de soupape au cas où la pression dans le montage deviendrait trop importante, la vanne 2 permet de contrôler le vide dans le montage.

Dans les deux configurations, un temps assez long (quelques minutes) est respecté pour s'assurer de l'homogénéité du mélange entre les deux gaz au sein du circuit.

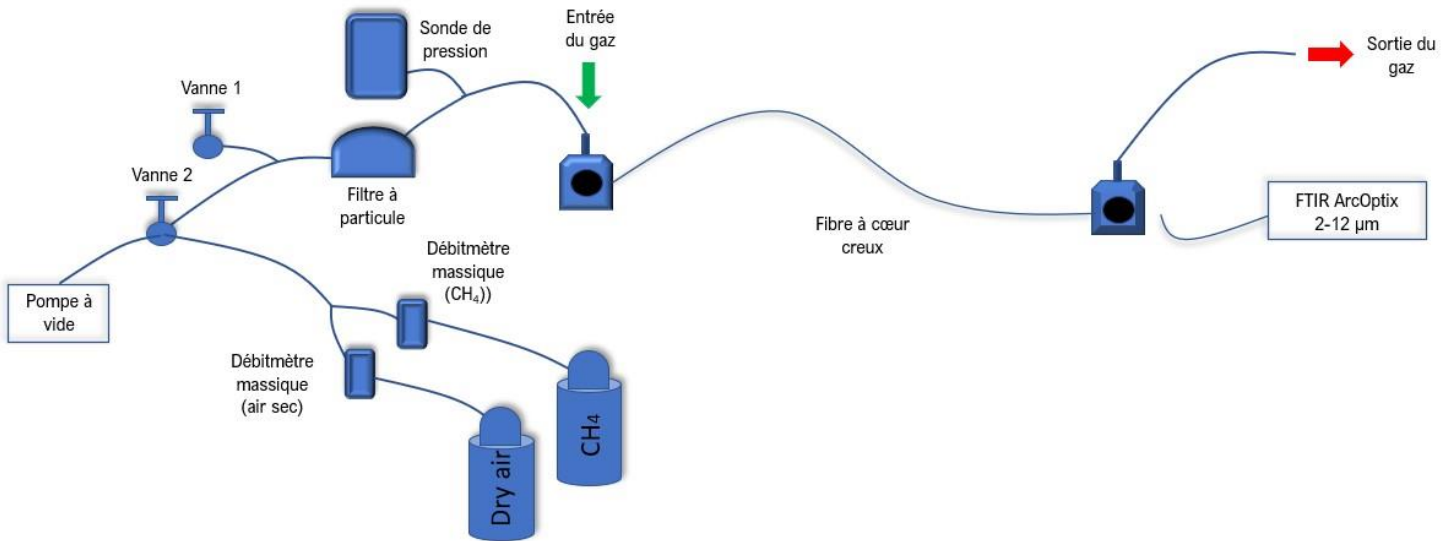


Figure V 2-11 : Dispositif permettant de gérer le gaz lors de l'expérience de spectroscopie de CH_4 .

2.2.2.2 Résultats expérimentaux

La résolution du spectromètre FTIR est de 4 cm^{-1} et un moyennage sur 40 acquisitions a été effectué.

La figure V 2-12 montre l'acquisition du bruit pour une cadence laser de 77 kHz et un moyennage sur 40 acquisitions. Nous estimons ainsi que la variabilité sur nos résultats est d'environ plus ou moins 5 % dans le domaine spectral investigué.

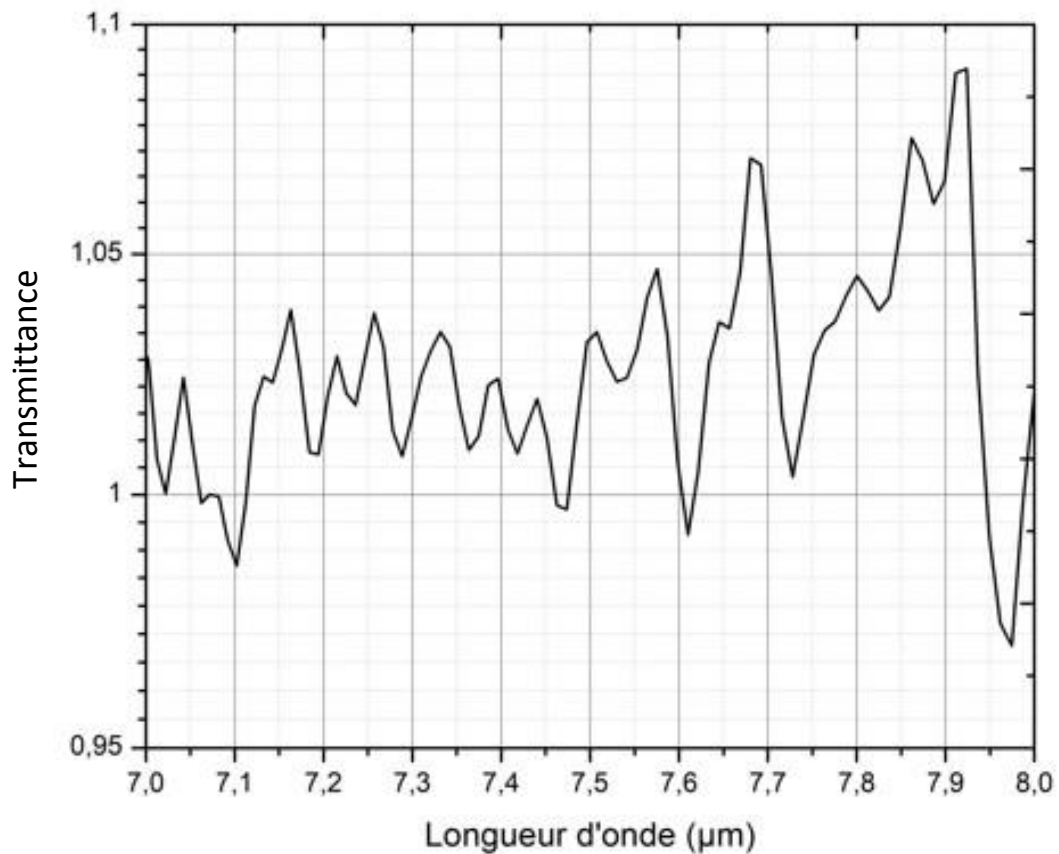


Figure V 2-12 : Estimation du bruit.

Les résultats obtenus dans la configuration du circuit fermé sont présentés figure V 2-13.

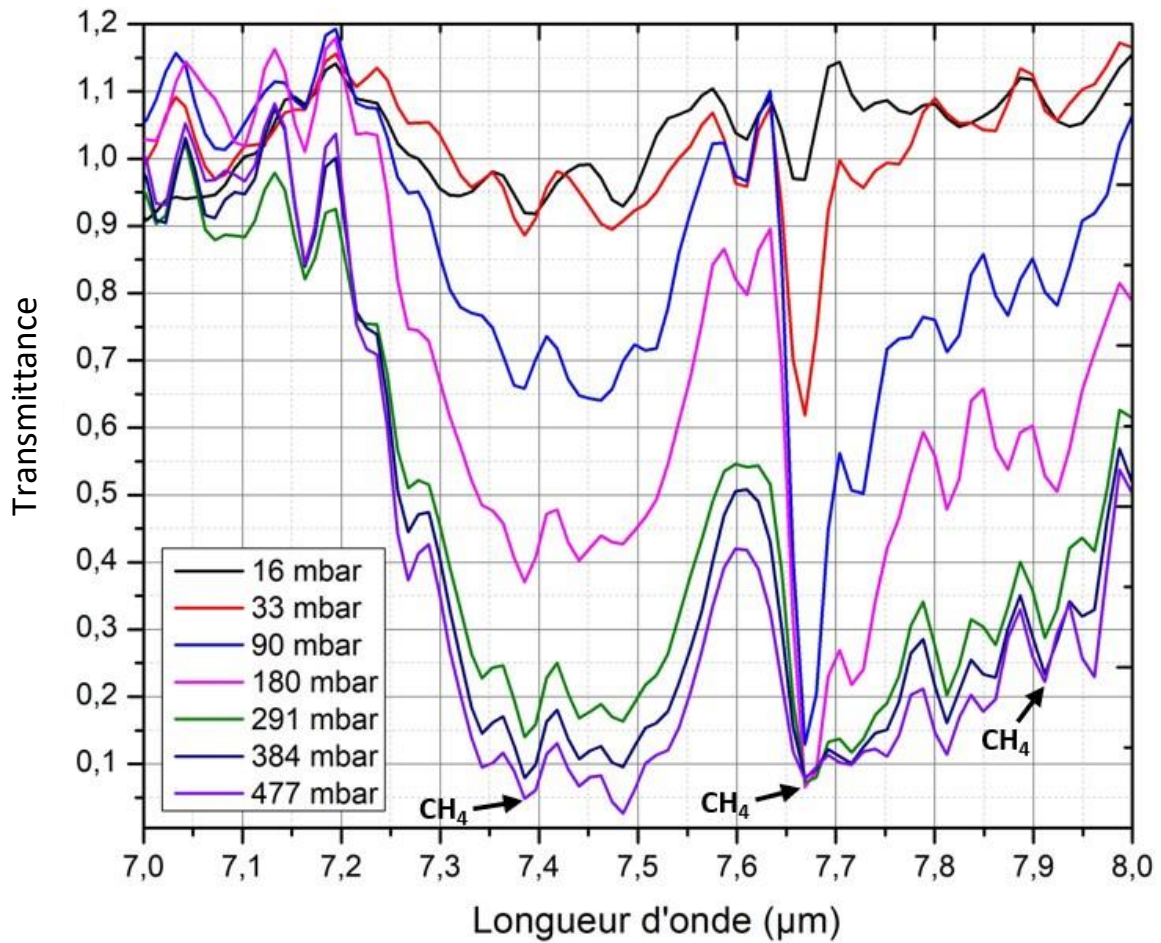


Figure V 2-13 : Spectres de transmission du CH_4 dans la configuration du circuit fermé. La cadence du laser est 77 kHz, le moyennage est réalisé sur 40 spectres et la fibre creuse utilisée possède une longueur d'un mètre.

Différentes pressions de CH_4 , allant de 16 mbar à 477 mbar, ont été détectées. Les différentes absorptions liées à la présence de la molécule de CH_4 sont observées à 7,38 μm , 7,66 μm et à 7,92 μm . Une pression de 33 mbar dans le montage semble être la limite inférieure observable avec notre dispositif.

La figure V 2-14 compare les courbes expérimentales et théoriques pour deux pressions de CH_4 . Le logiciel XTDS [42], qui intègre la base de données HITRAN, permet de calculer la transmittance théorique. Une résolution théorique de 3 cm^{-1} , équivalente à celle du FTIR aux longueurs d'ondes étudiées, a été imposée dans les calculs. Un trajet optique de 1 mètre, correspondant à la longueur de la fibre creuse a également été pris en compte dans le calcul.

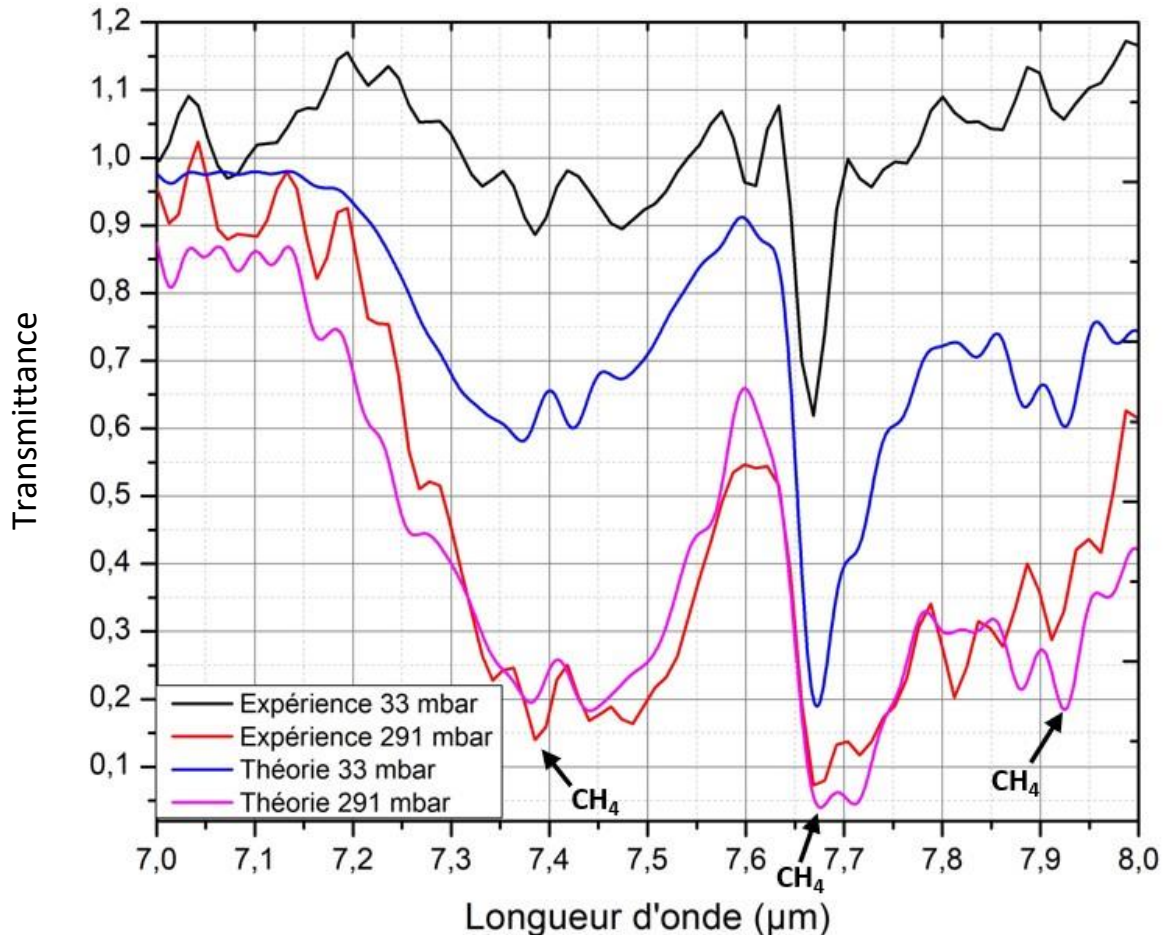


Figure V 2-14 : Courbes expérimentales et théoriques (XTDS [42]) dans la configuration du circuit fermé, pour deux pressions de méthane.

L'accord en longueur d'onde entre l'expérience et la théorie est bon car on observe les signatures du CH_4 à $7,38\text{ }\mu\text{m}$, $7,66\text{ }\mu\text{m}$ et à $7,92\text{ }\mu\text{m}$.

En ce qui concerne l'intensité des pics d'absorptions, l'accord entre expérience et théorie est moins satisfaisant aux faibles pressions. En effet, l'erreur relative est d'autant plus grande que les pressions sont petites. Dans le cas du circuit fermé, l'erreur peut être expliquée par le fait que la sonde de pression est placée en amont de la fibre creuse. La fermeture de la vanne 2 n'étant pas instantanée, il y a un délai entre la lecture de la pression sur la sonde et la fermeture de cette vanne. Cette erreur est prépondérante aux faibles pressions et s'explique par le fait qu'une quantité plus importante que prévu de gaz rentre dans le montage.

Des courbes de calibrations ont été tracées à partir des spectres expérimentaux et théoriques précédents (figure V 2-15). Nous avons sélectionné pour cela le pic d'absorption le plus marqué, c'est-à-dire celui à $7,669\text{ }\mu\text{m}$. L'amplitude de ce pic est tracée en fonction de la pression en CH_4 . La courbe de calibration théorique est proche d'une dépendance linéaire depuis 16 mbar jusqu'à 477 mbar. La courbe expérimentale ne suit pas la même dépendance.

La configuration en circuit fermé n'est donc pas adaptée pour déterminer la pression d'un échantillon inconnu. C'est pour cette raison que nous avons poursuivi avec des mesures en circuit ouvert.

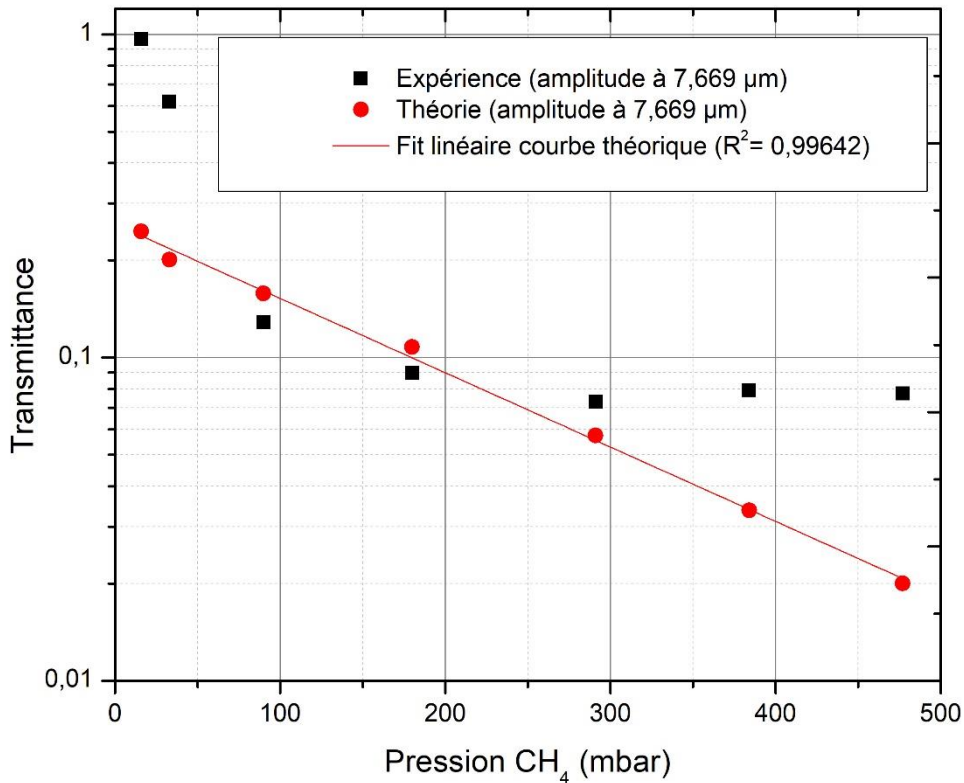


Figure V 2-15 : Courbe de calibration : transmission de l'amplitude maximale de l'absorption du CH_4 à 7,669 μm (expérience et théorie).

Pour les expériences réalisées en circuit ouvert, une bouteille de CH_4 dilué avec de l'air sec (9000 ppm de CH_4) a été utilisée. La fibre creuse de longueur 1 mètre est à nouveau utilisée dans cette manipulation. Le méthane est injecté avec un débit de 5 L/min d'air sec. Dans nos expériences, le débit de méthane est ajusté par le débitmètre massique entre 8 et 500 mL/min.

La figure V 2-16 présente les résultats expérimentaux de détection de différentes concentrations de CH_4 dans le cas du circuit ouvert. Les faibles concentrations en CH_4 sont présentées dans la figure V 2-16 (a) tandis que les concentrations plus importantes sont indiquées par la figure V 2-16 (b).

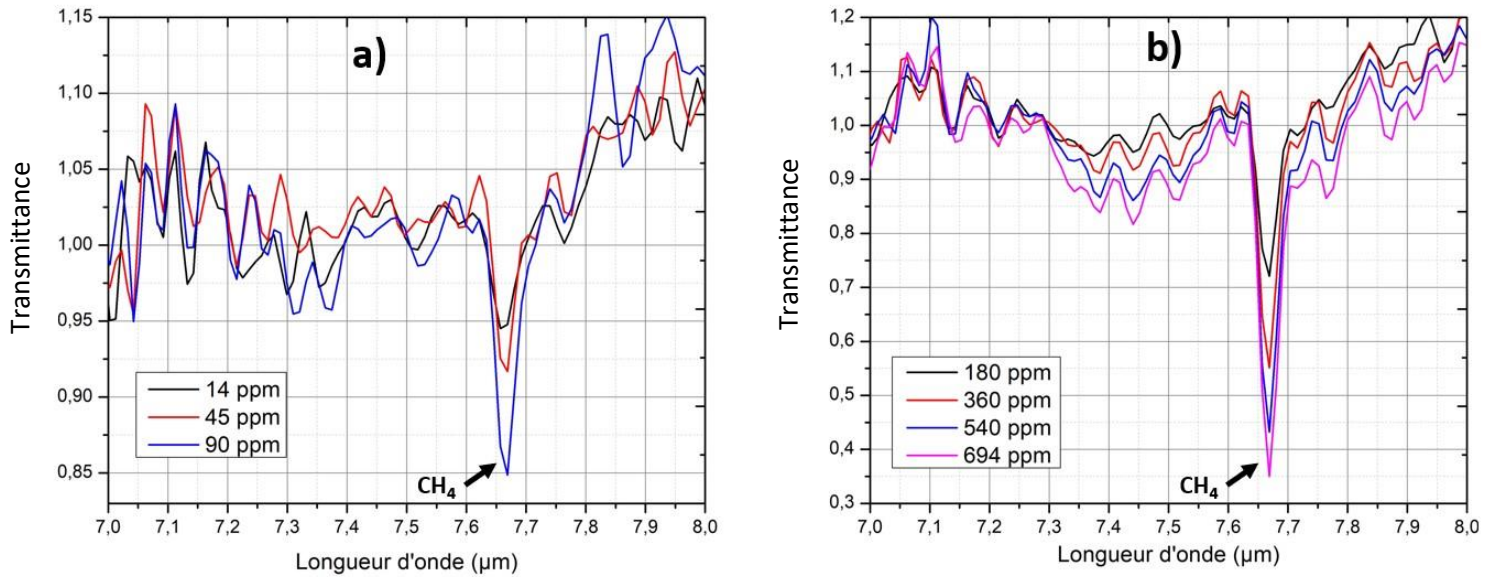


Figure V 2-16 : Spectres de transmission du CH_4 dans la configuration du circuit ouvert : faibles concentrations (a) et concentrations plus importantes (b).

Cette étude est basée sur l'absorption du CH_4 se trouvant à $7,66 \mu\text{m}$. Elle a permis de détecter une faible concentration de 14 ppm, en dessous de laquelle la signature du CH_4 à $7,66 \mu\text{m}$ n'a plus été observée. Nous avons également mené des simulations numériques pour obtenir les spectres d'absorption. Elles ont montré que l'accord avec l'expérience est meilleur pour les grandes concentrations en CH_4 . L'accentuation du désaccord aux faibles pressions peut s'expliquer par le fait que le débitmètre massique du CH_4 est en limite de fonctionnement en dessous de 100 mL/min. La quantité de CH_4 injectée n'est donc pas, dans le cas des faibles pressions, réellement celle indiquée par le débitmètre.

La figure V 2-17 présente les courbes de calibration obtenues à l'aide des spectres expérimentaux et théoriques. La transmission au maximum d'absorption en fonction de la concentration en CH_4 a été tracée (figure V 2-17 a), révélant une pente expérimentale plus importante que la pente théorique. Cette courbe de calibration est linéaire entre 14 ppm et 180 ppm (figure V 2-17 (b)).

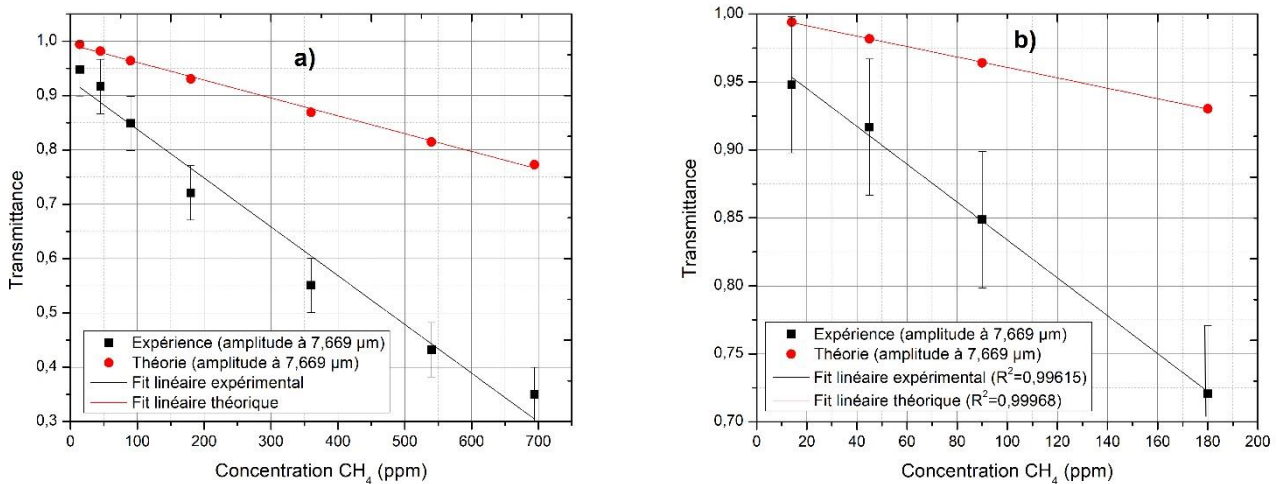


Figure V 2-17 : Courbe de calibration : transmission maximale due à l'absorption du CH_4 à $7,669 \mu m$ (expérience et théorie) (a) et zoom sur la partie linéaire (b).

La courbe expérimentale de calibration est linéaire en particulier entre 0 et 180 ppm de CH_4 , ce qui n'était pas le cas pour la courbe de calibration présentée précédemment dans le cas du circuit fermé (figure V 2-15).

En conclusion, la configuration sous flux s'est avérée la plus satisfaisante car, tout en conduisant à une meilleure courbe de calibration, elle permet de détecter une faible concentration de CH_4 .

Dans le chapitre 4, nous avons vu que l'emploi d'une source fibrée conduit à un supercontinuum avec un fort taux de répétition (1 MHz contre 50 kHz pour les résultats qui viennent d'être présentés) tout en limitant l'endommagement de la fibre *Ge-Se-Te*. L'augmentation de la cadence, et donc de la puissance moyenne va permettre d'améliorer la détectabilité des molécules. Les résultats obtenus avec une source fibrée sont présentés dans la prochaine partie.

2.2.3 Laser femtoseconde Novae (XLIM)

La source fibrée Novae à XLIM, décrite dans la partie 3.1.1 du chapitre 4, est utilisée dans ces expériences pour détecter de faibles concentrations en CH_4 . La figure V 2-18 illustre le montage expérimental. Le CPA fibré est injecté dans une fibre slice puis une fibre ZBLAN de longueur 1 mètre et de diamètre de cœur de $26 \mu m$. Afin d'optimiser le couplage dans la fibre *Ge-Se-Te*, nous employons une fibre InF_3 avec un diamètre de cœur de $12 \mu m$.

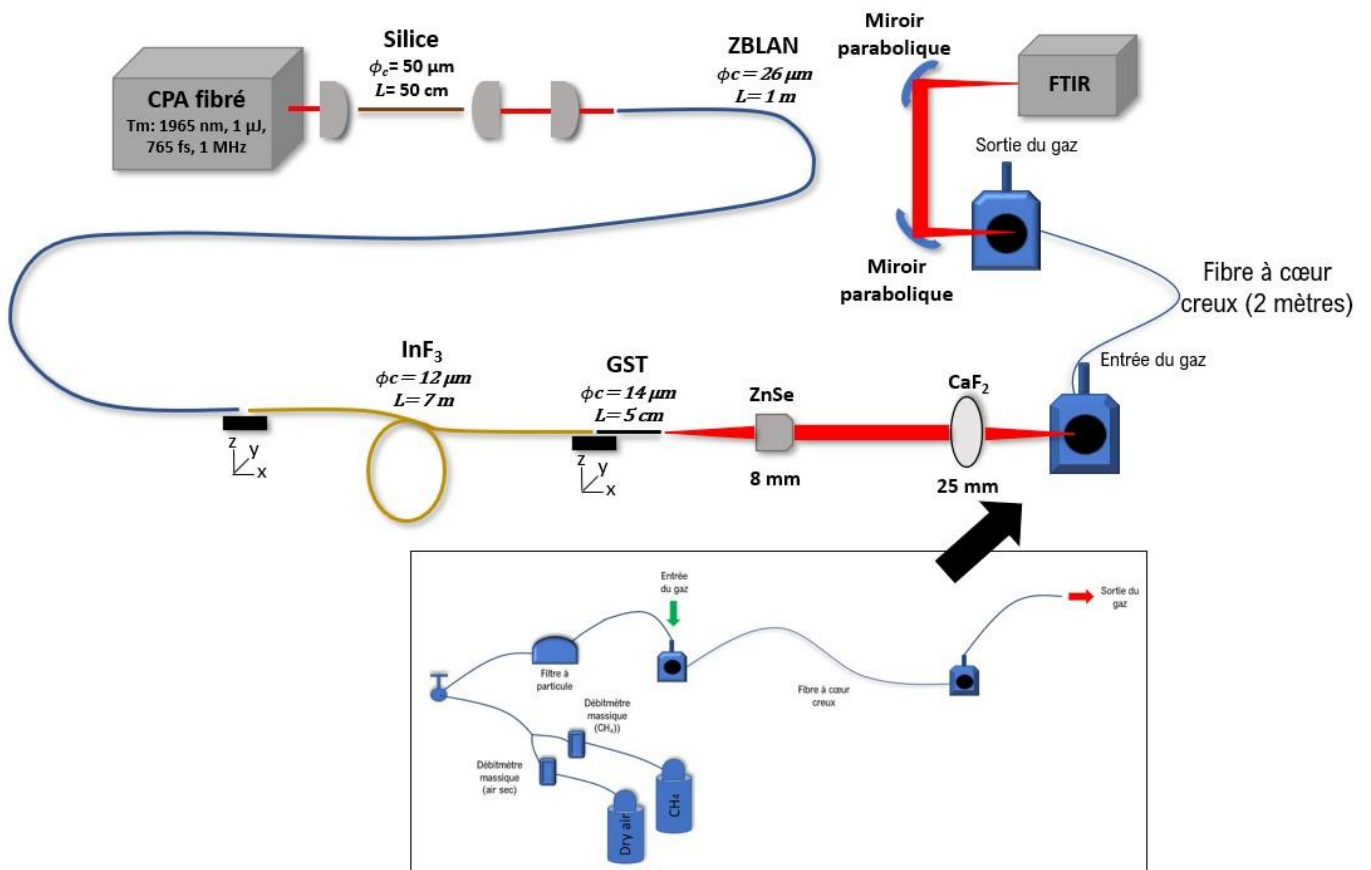


Figure V 2-18 : Montage expérimental permettant de collecter le SC généré en sortie de fibre creuse et de réaliser la détection de CH_4 avec la source fibrée Novae à XLIM.

Après la fibre *Ge-Se-Te*, un objectif en *ZnSe* avec une distance focale de 8 mm permet de collimater le faisceau. L'injection dans la fibre creuse de deux mètres de longueur est réalisée à l'aide d'une lentille en *CaF₂* de 25 mm de distance focale. Le faisceau divergent en sortie de la fibre creuse est collimaté à l'aide d'un miroir parabolique. Un second miroir parabolique permet de focaliser le faisceau dans le FTIR (Nicolet iS50 [43]).

Seul le dispositif de gestion du gaz en configuration circuit ouvert (figure V 2-11) a été mis en place après la fibre *Ge-Se-Te* car nous avons vu précédemment que la configuration en circuit fermé ne donne pas les meilleurs résultats.

La fibre *Ge-Se-Te* est une fibre purifiée à saut d'indice, son diamètre de cœur est 14 μm , sa longueur 5 cm. Elle est pompée à 4,1 μm à la cadence de 1 MHz afin d'avoir une meilleure dynamique du SC (20 dB) comparée à celle avec la source Light Conversion (77 kHz, dynamique de 10 dB).

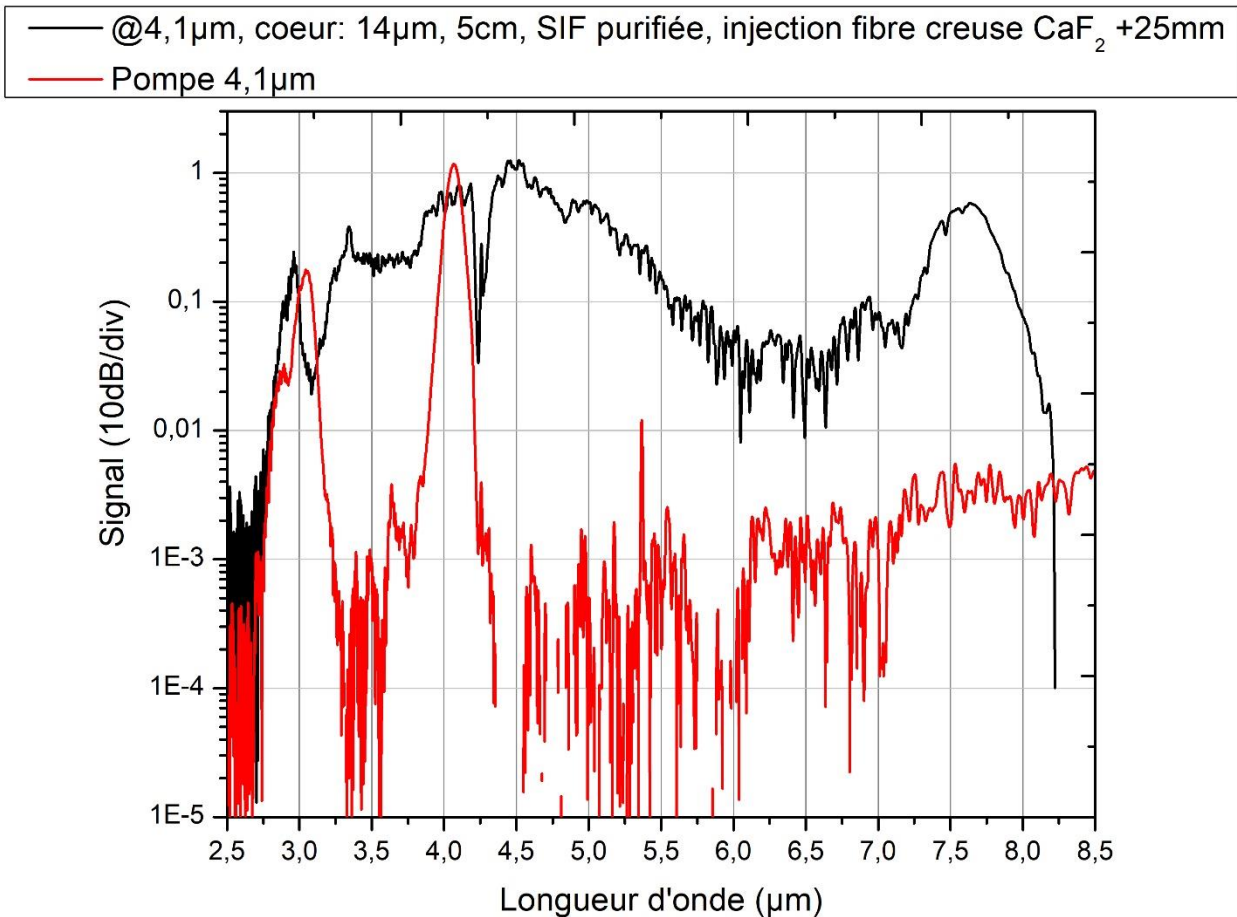


Figure V 2-19 : Elargissement spectral mesuré en sortie de fibre creuse (vide de gaz).

Ainsi, un élargissement spectral s'étendant de 2,7 μm jusqu'à plus de 8 μm avec une dynamique de 20 dB a été mesuré en sortie de fibre creuse après l'avoir purgé avec de l'air sec afin d'éliminer les molécules susceptibles d'absorber sur la plage de longueur d'onde étudiée. On observe que l'intensité du signal vers 7,7 μm est suffisante pour détecter le CH_4 à cette longueur d'onde.

2.2.3.1 Résultats expérimentaux

La résolution du spectromètre FTIR est de 4 cm^{-1} et un moyennage sur 32 acquisitions a été réalisé.

Une bouteille de CH_4 dilué avec de l'air sec (2250 ppm de CH_4) a été utilisée, le débit d'air sec dans la fibre creuse est à nouveau fixé à 5L/min.

La figure V 2-20 montre l'acquisition du bruit pour la configuration expérimentale à XLIM. Nous estimons ainsi que la variabilité sur nos résultats est d'environ plus ou moins 2 % dans le domaine spectral investigué, c'est-à-dire inférieure à la variabilité obtenue avec le laser Light Conversion (incertitude de 5 %).

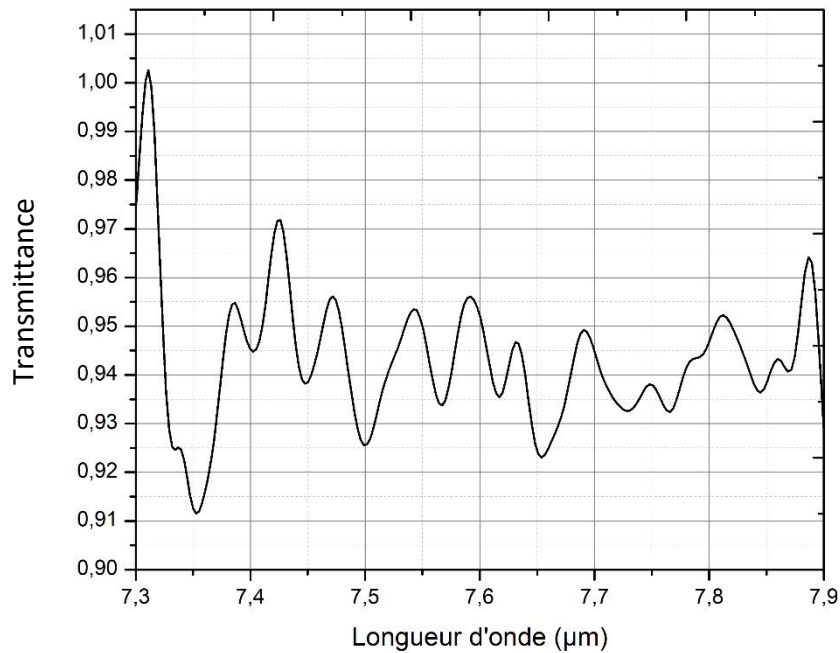


Figure V 2-20 : Estimation du bruit.

Les résultats obtenus sont présentés figure V 2-21. Les faibles concentrations en CH_4 sont présentées dans la figure V 2-21 (a) tandis que les concentrations plus importantes sont indiquées par la figure V 2-21 (b).

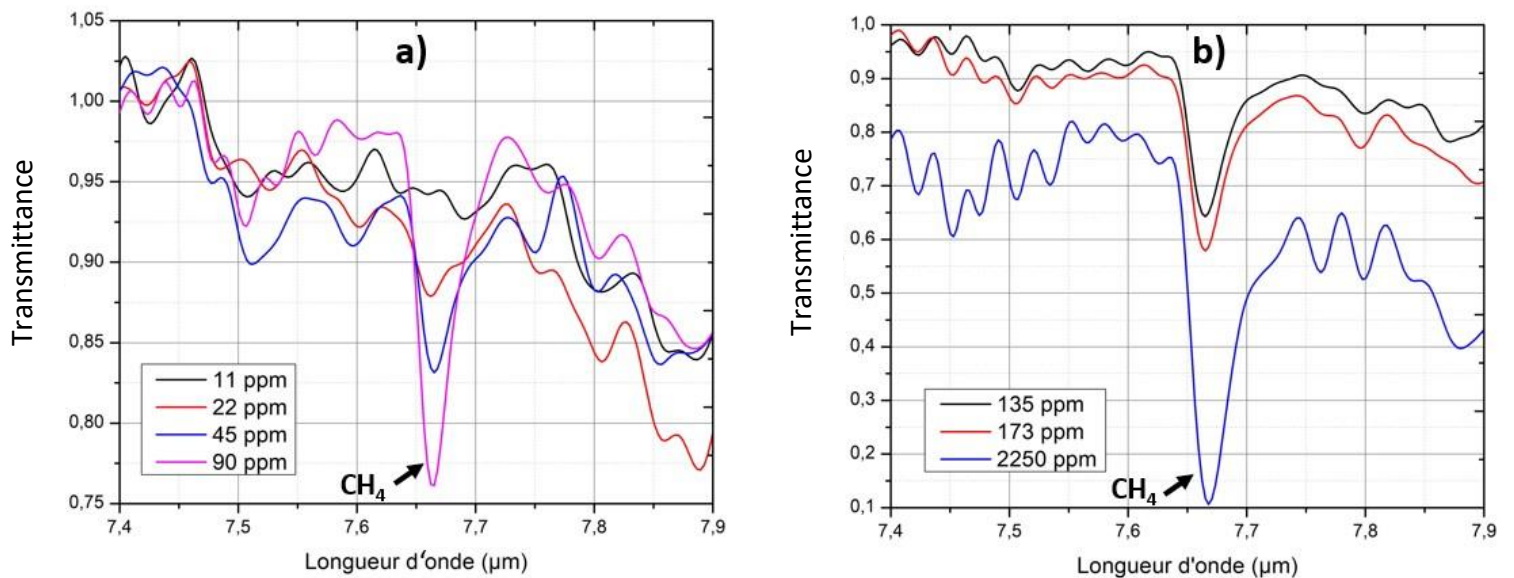


Figure V 2-21 : Spectres de transmission du CH_4 dans la configuration du circuit ouvert à XLIM : faibles concentrations (a) et concentrations plus importantes (b).

Cette expérience a permis de détecter une faible concentration, inférieure à 22 ppm, en dessous de laquelle la signature du CH_4 à 7,66 μm n'a plus été observée.

Chapitre 5 : Spectroscopie d'absorption de gaz par supercontinuum

La figure V 2-22 présente les courbes de calibration obtenues à l'aide des spectres expérimentaux et théoriques lors des expériences réalisées à XLIM. Comme c'était déjà le cas avec la source Light Conversion, une pente expérimentale plus importante que la pente théorique a été observée. Cette courbe de calibration est linéaire entre 11 ppm et 173 ppm, comme le montre la figure V 2-22 (b). Notons que l'air sec n'a pas été utilisé dans le cas où la concentration en CH_4 est de 2250 ppm.

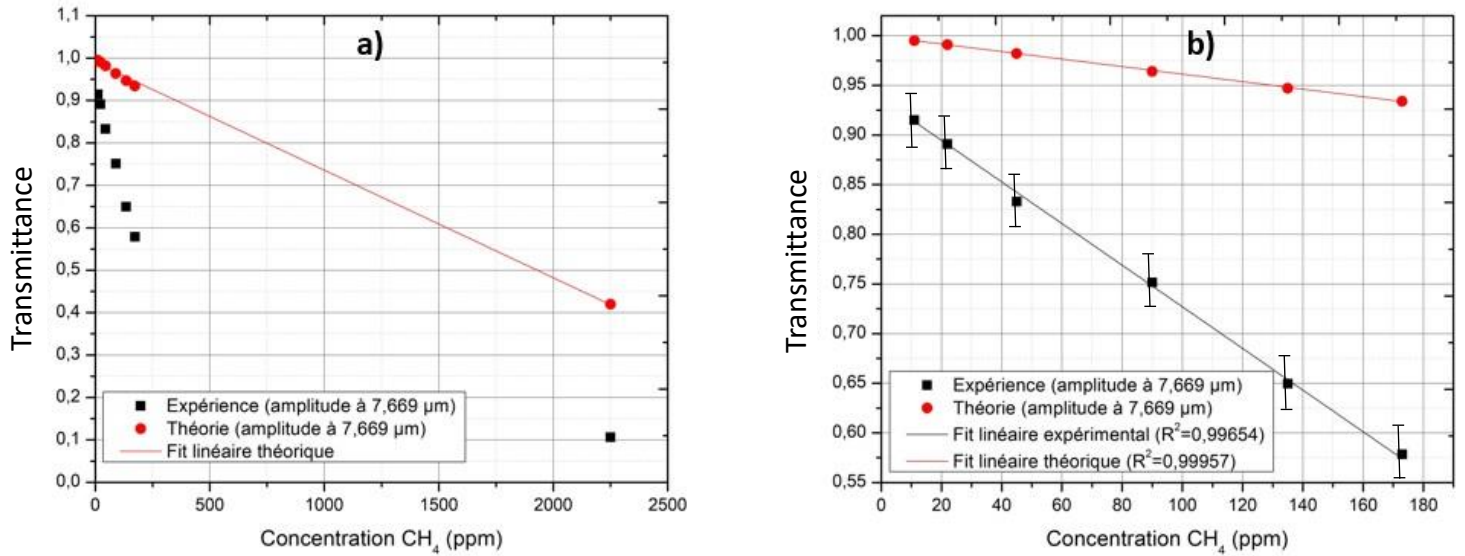


Figure V 2-22 : Courbe de calibration : transmission maximale due à l'absorption du CH_4 à 7,669 μm (expérience et théorie) (a) et zoom sur la partie linéaire (b).

Les résultats obtenus avec les deux sources utilisées ont été comparés en utilisant une même longueur de fibre creuse, à savoir deux mètres (figure V 2-23). Comme précisé précédemment dans chaque cas, les cadences utilisées ne sont pas les mêmes (Light Conversion : 77 kHz et Novae : 1 MHz).

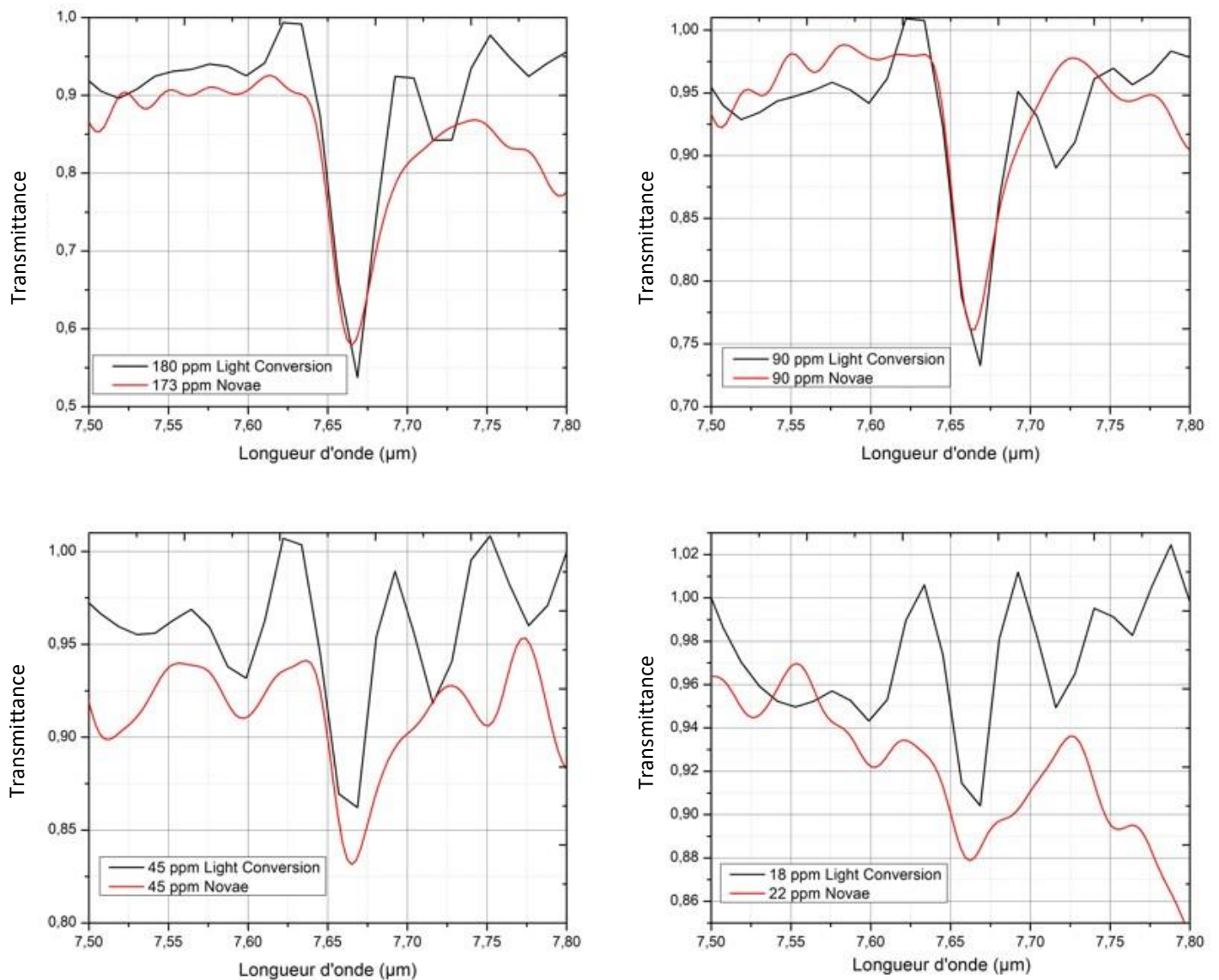


Figure V 2-23 : Comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les sources Light Conversion et Novae, pour une fibre creuse de deux mètres.

On observe avec cette figure un bon accord entre les résultats obtenus avec les sources Light Conversion et Novae, notamment en ce qui concerne la position du maximum d'absorption à $7,66 \mu\text{m}$ et l'amplitude de ce pic d'absorption. L'utilisation du FTIR Nicolet iS50 a permis d'acquérir plus de points, ce qui explique que les courbes obtenues avec la source Novae sont plus lisses que celles obtenues à l'aide de la source Light Conversion avec laquelle le spectromètre ArcOptix a été employé. Dans un intervalle spectral donné, il y a quatre fois plus de points dans le spectre acquis par le FTIR Nicolet. Le rapport signal sur bruit est quasi similaire dans ces expériences. Les deux ont permis de détecter de faibles concentrations en CH_4 , jusqu'à 18 ppm.

3 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons réalisé la détection de CH_4 autour de $7,7 \mu\text{m}$, c'est-à-dire à une longueur d'onde du moyen infrarouge se situant dans la bande III.

Le principe de la méthode employée, c'est-à-dire la spectroscopie d'absorption à l'aide d'un supercontinuum (SAS) a été exposé.

Les montages utilisés dans ces travaux comportent essentiellement une fibre à saut d'indice en *Ge-Se-Te* pompée dans le MIR pour disposer d'un supercontinuum couvrant avec une intensité suffisante la bande III, une fibre creuse contenant le gaz et un spectromètre.

Deux configurations du dispositif de gestion de gaz ont été employées : la configuration en circuit fermé et celle en circuit ouvert. L'expérience réalisée en circuit ouvert a permis d'obtenir des résultats présentant un meilleur accord avec la théorie, la courbe de calibration correspondante autorise la détection de gaz à faible concentration.

Plusieurs campagnes d'expériences avec différentes sources ont été réalisées. Une étude préliminaire avec la source Spectra Physics a montré la possibilité de détecter du protoxyde d'azote au mieux à 990 mbar autour de $7,7 \mu\text{m}$. Avec la source Light Conversion, de faibles quantités de CH_4 (jusqu'à 14 ppm) ont été détectées à des longueurs d'onde loin dans le MIR, autour de $7,7 \mu\text{m}$. Avec une source fibrée, la détection a également été montrée et a donné des résultats en bon accord avec ceux obtenus avec la source Spectra Physics.

Bibliographie

- [1] P. Geiser, « New Opportunities in Mid-Infrared Emission Control », *Sensors*, vol. 15, n° 9, p. 22724-22736, sept. 2015, doi: 10.3390/s150922724.
- [2] C. R. Petersen, P. M. Moselund, L. Huot, L. Hooper, et O. Bang, « Towards a table-top synchrotron based on supercontinuum generation », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 91, p. 182-186, juin 2018, doi: 10.1016/j.infrared.2018.04.008.
- [3] Chenan Xia *et al.*, « Supercontinuum Generation in Silica Fibers by Amplified Nanosecond Laser Diode Pulses », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 13, n° 3, p. 789-797, 2007, doi: 10.1109/JSTQE.2007.897414.
- [4] J. Liu *et al.*, « Widely Wavelength-Tunable Mid-Infrared Fluoride Fiber Lasers », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 24, n° 3, p. 1-7, mai 2018, doi: 10.1109/JSTQE.2017.2720964.
- [5] B. Napier *et al.*, « Ultra-broadband infrared gas sensor for pollution detection: the TRIAGE project », *J. Phys. Photonics*, vol. 3, n° 3, p. 031003, juill. 2021, doi: 10.1088/2515-7647/ac0542.
- [6] J. Kilgus, K. Duswald, G. Langer, et M. Brandstetter, « Mid-infrared standoff spectroscopy using a supercontinuum laser with compact Fabry–Pérot filter spectrometers », *Appl. Spectrosc.*, vol. 72, n° 4, p. 634-642, 2018.
- [7] K. Eslami Jahromi *et al.*, « Sensitive multi-species trace gas sensor based on a high repetition rate mid-infrared supercontinuum source », *Opt. Express*, vol. 28, n° 18, p. 26091, août 2020, doi: 10.1364/OE.396884.
- [8] M. A. Abbas *et al.*, « Fourier transform spectrometer based on high-repetition-rate mid-infrared supercontinuum sources for trace gas detection », *Opt. Express*, vol. 29, n° 14, p. 22315, juill. 2021, doi: 10.1364/OE.425995.
- [9] K. Kwarkye *et al.*, « In-amplifier and cascaded mid-infrared supercontinuum sources with low noise through gain-induced soliton spectral alignment », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 8230, déc. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-65150-6.
- [10] S. R. DS *et al.*, « Ultra-low-noise supercontinuum generation with a flat near-zero normal dispersion fiber », *Opt. Lett.*, vol. 44, n° 9, p. 2216-2219, 2019.
- [11] D. Botez *et al.*, « High-efficiency, high-power mid-infrared quantum cascade lasers [Invited] », *Opt. Mater. Express*, vol. 8, n° 5, p. 1378, mai 2018, doi: 10.1364/OME.8.001378.
- [12] S. Welzel, F. Hempel, M. Hübner, N. Lang, P. B. Davies, et J. Röpcke, « Quantum cascade laser absorption spectroscopy as a plasma diagnostic tool: an overview », *Sensors*, vol. 10, n° 7, p. 6861-6900, 2010.
- [13] M. A. Damen, L. M. Martini, et R. Engeln, « Temperature evolution in a pulsed CO₂–N₂ glow discharge measured using quantum cascade laser absorption spectroscopy », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 29, n° 6, p. 065016, 2020.
- [14] D. Marinov *et al.*, « Surface vibrational relaxation of N₂ studied by CO₂ titration with time-resolved quantum cascade laser absorption spectroscopy », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 17, p. 175201, 2012.
- [15] J. Röpcke, G. Lombardi, A. Rousseau, et P. B. Davies, « Application of mid-infrared tuneable diode laser absorption spectroscopy to plasma diagnostics: a review », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, n° 4, p. S148, 2006.
- [16] Z. Qin, G. Xie, J. Ma, P. Yuan, et L. Qian, « Mid-infrared Er: ZBLAN fiber laser reaching 3.68 μm wavelength », *Chin. Opt. Lett.*, vol. 15, n° 11, p. 111402, 2017.
- [17] O. Henderson-Sapir, J. Munch, et D. J. Ottaway, « Mid-infrared fiber lasers at and beyond 3.5 μm using dual-wavelength pumping », *Opt. Lett.*, vol. 39, n° 3, p. 493-496, 2014.
- [18] Y. Jeong, J. K. Sahu, D. N. Payne, et J. Nilsson, « Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36 kW continuous-wave output power », p. 5, 2004.

- [19] Y. Xiao, F. Brunet, M. Kanskar, M. Faucher, A. Wetter, et N. Holehouse, « 1-kilowatt CW all-fiber laser oscillator pumped with wavelength-beam-combined diode stacks », *Opt. Express*, vol. 20, n° 3, p. 3296, janv. 2012, doi: 10.1364/OE.20.003296.
- [20] J. Röpcke, P. B. Davies, N. Lang, A. Rousseau, et S. Welzel, « Applications of quantum cascade lasers in plasma diagnostics: a review », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 42, p. 423001, 2012.
- [21] M. A. Abbas, L. van Dijk, K. E. Jahromi, M. Nematollahi, F. J. M. Harren, et A. Khodabakhsh, « Broadband Time-Resolved Absorption and Dispersion Spectroscopy of Methane and Ethane in a Plasma Using a Mid-Infrared Dual-Comb Spectrometer », *Sensors*, vol. 20, n° 23, p. 6831, nov. 2020, doi: 10.3390/s20236831.
- [22] M. A. Abbas, Q. Pan, J. Mandon, S. M. Cristescu, F. J. M. Harren, et A. Khodabakhsh, « Time-resolved mid-infrared dual-comb spectroscopy », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 17247, déc. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53825-8.
- [23] A. Parriaux, K. Hammani, C. Thomazo, O. Musset, et G. Millot, « Isotope Ratio Dual-Comb Spectrometer », *ArXiv220201977 Phys.*, févr. 2022, Consulté le: 2 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/2202.01977>
- [24] V. Jayaraman *et al.*, « Room temperature continuous wave mid-infrared VCSEL operating at 3.35 μm », in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers XXII*, 2018, vol. 10552, p. 65-71.
- [25] M. Xu, F. Yu, et J. Knight, « Mid-infrared 1 W hollow-core fiber gas laser source », *Opt. Lett.*, vol. 42, n° 20, p. 4055, oct. 2017, doi: 10.1364/OL.42.004055.
- [26] C. K. N. Patel, « Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO_2 », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 5A, p. A1187-A1193, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.A1187.
- [27] C. R. Petersen *et al.*, « Increased mid-infrared supercontinuum bandwidth and average power by tapering large-mode-area chalcogenide photonic crystal fibers », *Opt. Express*, vol. 25, n° 13, p. 15336-15348, 2017.
- [28] S. Venck *et al.*, « 2-10 μm mid-infrared supercontinuum generation in cascaded optical fibers: experiment and modelling », in *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices XIX*, San Francisco, United States, mars 2020, p. 8. doi: 10.1117/12.2543753.
- [29] F. Azzolina-Jury et F. Thibault-Starzyk, « Mechanism of Low Pressure Plasma-Assisted CO_2 Hydrogenation Over Ni-USY by Microsecond Time-resolved FTIR Spectroscopy », *Top. Catal.*, vol. 60, n° 19-20, p. 1709-1721, déc. 2017, doi: 10.1007/s11244-017-0849-2.
- [30] S. Xu *et al.*, « CO Poisoning of Ru Catalysts in CO_2 Hydrogenation under Thermal and Plasma Conditions: A Combined Kinetic and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy–Mass Spectrometry Study », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 21, p. 12828-12840, nov. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03620.
- [31] A. Parriaux, K. Hammani, et G. Millot, « Two-micron all-fibered dual-comb spectrometer based on electro-optic modulators and wavelength conversion », *Commun. Phys.*, vol. 1, n° 1, p. 17, déc. 2018, doi: 10.1038/s42005-018-0017-4.
- [32] M. Nikodem, G. Gomółka, M. Klimczak, D. Pysz, et R. Buczyński, « Demonstration of mid-infrared gas sensing using an anti-resonant hollow core fiber and a quantum cascade laser », *Opt. Express*, vol. 27, n° 25, p. 36350, déc. 2019, doi: 10.1364/OE.27.036350.
- [33] A. Sampaolo, P. Patimisco, J. M. Kriesel, F. K. Tittel, G. Scamarcio, et V. Spagnolo, « Single mode operation with mid-IR hollow fibers in the range 51-105 μm », *Opt. Express*, vol. 23, n° 1, p. 195, janv. 2015, doi: 10.1364/OE.23.000195.
- [34] A. I. Adamu, M. K. Dasa, O. Bang, et C. Markos, « Multispecies Continuous Gas Detection With Supercontinuum Laser at Telecommunication Wavelength », *IEEE Sens. J.*, vol. 20, n° 18, p. 10591-10597, sept. 2020, doi: 10.1109/JSEN.2020.2993549.
- [35] N. Li *et al.*, « Methane detection using an interband-cascade LED coupled to a hollow-core fiber », *Opt. Express*, vol. 29, n° 5, p. 7221, mars 2021, doi: 10.1364/OE.415724.
- [36] P. Patimisco *et al.*, « Low-Loss Coupling of Quantum Cascade Lasers into Hollow-Core Waveguides with Single-Mode Output in the 3.7–7.6 μm Spectral Range », *Sensors*, vol. 16, n° 4, p. 533, avr. 2016, doi: 10.3390/s16040533.

- [37] P. Patimisco, A. Sampaolo, M. Giglio, J. M. Kriesel, F. K. Tittel, et V. Spagnolo, « Hollow core waveguide as mid-infrared laser modal beam filter », *J. Appl. Phys.*, vol. 118, n° 11, p. 113102, sept. 2015, doi: 10.1063/1.4930893.
- [38] D. Francis, J. Hodgkinson, B. Livingstone, P. Black, et R. P. Tatam, « Low-volume, fast response-time hollow silica waveguide gas cells for mid-IR spectroscopy », *Appl. Opt.*, vol. 55, n° 25, p. 6797, sept. 2016, doi: 10.1364/AO.55.006797.
- [39] « Mid Infrared Fiber Optics | Near, Far And Mid-IR », 16 octobre 2020. <https://guidingphotonics.com/mid-infrared-mid-ir-fiber-optic-solutions/> (consulté le 22 novembre 2022).
- [40] « Gas Cells - Guiding Photonics », 5 novembre 2020. <https://guidingphotonics.com/gas-cells/> (consulté le 18 novembre 2022).
- [41] « Spectral Calculator-Hi-resolution gas spectra ». https://www.spectralcalc.com/spectral_browser/db_intensity.php (consulté le 24 novembre 2022).
- [42] C. Wenger, V. Boudon, M. Rotger, M. Sanzharov, et J.-P. Champion, « XTDS and SPVIEW: graphical tools for the analysis and simulation of high-resolution molecular spectra », *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 251, n° 1-2, p. 102-113, 2008.
- [43] « Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer ». <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/fr/fr/912A0760> (consulté le 25 novembre 2022).

Table des figures

| | |
|--|-----|
| Figure V 1-1 : Modélisation d'une molécule diatomique..... | 158 |
| Figure V 2-1 : Schéma représentant le principe de la méthode de spectroscopie FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy)..... | 161 |
| Figure V 2-2 : Principe d'un peigne de fréquence. | 161 |
| Figure V 2-3 : Principe du dispositif expérimental permettant l'interaction d'un signal lumineux avec un gaz. La cellule contenant le gaz est soit une cellule multi-passage soit une fibre creuse. | 162 |
| Figure V 2-4 : Section transverse de la fibre creuse (a), photographie de son bloc de maintien (b) [40]. | 163 |
| Figure V 2-5 : Illustration du montage expérimental avec la cellule de gaz le long du trajet optique. | 164 |
| Figure V 2-6 : Dispositif de gestion du gaz et de son injection dans la cellule. | 164 |
| Figure V 2-7 : Elargissement spectral mesuré après la cellule, celle-ci ne contenant pas de gaz..... | 165 |
| Figure V 2-8 : Spectroscopie d'absorption du N ₂ O à l'aide d'un supercontinuum. La courbe théorique en noir a été calculée avec le logiciel Spectracalc [41], qui se réfère à la base de données HITRAN. | 166 |
| Figure V 2-9 : Montage avec la source Light Conversion. | 167 |
| Figure V 2-10 : Elargissement spectral en sortie de fibre creuse (sans gaz). | 168 |
| Figure V 2-11 : Dispositif permettant de gérer le gaz lors de l'expérience de spectroscopie de CH ₄ | 169 |
| Figure V 2-12 : Estimation du bruit. | 169 |
| Figure V 2-13 : Spectres d'absorption du CH ₄ dans la configuration du circuit fermé. La cadence du laser est 77 kHz, le moyennage est réalisé sur 40 spectres et la fibre creuse utilisée possède une longueur d'un mètre..... | 170 |
| Figure V 2-14 : Courbes expérimentales et théoriques (XTDS [42]) dans la configuration du circuit fermé, pour deux pressions de méthane..... | 171 |
| Figure V 2-15 : Courbe de calibration : transmission de l'amplitude maximale de l'absorption du CH ₄ à 7,669 μm (expérience et théorie). | 172 |
| Figure V 2-16 : Spectres d'absorption du CH ₄ dans la configuration du circuit ouvert : faibles concentrations (a) et concentrations plus importantes (b). | 173 |
| Figure V 2-17 : Courbe de calibration : transmission maximale due à l'absorption du CH ₄ à 7,669 μm (expérience et théorie) (a) et zoom sur la partie linéaire (b)..... | 174 |
| Figure V 2-18 : Montage expérimental permettant de collecter le SC généré en sortie de fibre creuse et de réaliser la détection de CH ₄ avec la source fibrée Novae à XLIM. | 175 |
| Figure V 2-19 : Elargissement spectral mesuré en sortie de fibre creuse (vide de gaz). | 176 |
| Figure V 2-20 : Estimation du bruit. | 177 |

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif essentiel la réalisation de détection de gaz à effet de serre dans le MIR. Les moyens mis en place ont permis de détecter du protoxyde d'azote N_2O et du méthane CH_4 aux longueurs d'onde jusqu'ici peu explorées de la bande III (8 μm - 12 μm). La méthode SAS (Supercontinuum Absorption Spectroscopy) a été employée. Elle nécessite de disposer d'un supercontinuum couvrant la bande III avec une intensité suffisante. Ceci a été réalisé avec une fibre à saut d'indice en *Ge-Se-Te* pompée dans le MIR. Nous nous sommes donc dans un premier temps attachés à l'obtention de telles fibres. Les verres de séléniures composant nos fibres *Ge-Se-Te* ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés optiques dans le moyen infrarouge (bonne transmission, indices linéaire et non linéaire élevés, longueur d'onde de dispersion nulle) et leurs propriétés thermiques. Des procédés de purification adaptés à cette composition vitreuse ont été mis en place, c'est une étape nécessaire pour étirer des fibres optiques caractérisées par une faible absorption. Des distillations dynamiques et statiques ont été nécessaires afin d'obtenir, dans la courbe de transmission du verre, un fond continu résiduel relativement faible entre 3 et 10 μm avec un minimum de 2,5 dB/m vers 7 μm pour le verre de cœur. Cela permet également de s'affranchir de l'absorption liée aux oxydes *Ge-O* vers 7,9 μm et de limiter l'absorption liée à la liaison *Se-H* à 4,5 μm . Ces étapes contraignantes de purifications et de synthèses se sont avérées cruciales et ont permis d'obtenir des résultats que des fibres de chalcogénures non purifiées n'auraient pas atteints.

Dans un deuxième temps, des expériences de génération de supercontinuum ont mené à des résultats originaux sur nos fibres exemptes d'éléments fortement toxiques comme l'arsenic ou l'antimoine. Nos expériences ont permis de générer un continuum de nouvelles fréquences dans la bande III. Plusieurs sources femtoseconde ont été successivement employées pour pomper la fibre. D'abord une source femtoseconde Spectra Physics composée d'un NOPA. Les caractéristiques de la fibre ont été adaptées de façon à se placer dans les meilleures conditions pour obtenir un large supercontinuum. Ainsi, une fibre avec un cœur de 12 μm de diamètre, une longueur de 4 cm et caractérisée par un profil de dispersion composé de deux longueurs d'onde de zéro de dispersion a été pompée à 8,15 μm et a permis d'obtenir un supercontinuum couvrant pour la première fois la totalité de la bande de transmission de la fibre (1,7 μm à 18 μm), ceci en accord avec la simulation numérique. L'exploration de nombreux paramètres expérimentaux comme la longueur d'onde de pompe, la longueur de la fibre, le diamètre du cœur ou encore les éléments d'optiques permettant l'injection du faisceau dans le cœur de la fibre a permis de converger vers ce résultat important.

Ensuite, une nouvelle source laser (Light Conversion) a été utilisée. De nombreuses difficultés ont été rencontrées : alignement, dimension et structure transverse de la tache laser, endommagement de la face d'entrée de la fibre etc... Après avoir estimé expérimentalement la taille transverse du faisceau laser, le montage expérimental a été repensé pour réaliser la génération de supercontinuum dans nos fibres *Ge-Se-Te*. Nous avons à nouveau cherché à optimiser de nombreux paramètres tels que les optiques d'injection, de collection, la longueur de la fibre et son diamètre de cœur, la longueur d'onde de pompe. L'endommagement laser des fibres a conduit à adapter la cadence. Une cadence ne dépassant pas 77 kHz a permis d'obtenir nos résultats sans problème d'endommagement. En pompant à 6,6 μm une fibre à saut d'indice de diamètre de cœur de 20,5 μm , un supercontinuum s'étendant de 3 μm à plus de 12 μm avec une dynamique de moins de 30 dB a été généré.

Une source femtoseconde avec une sortie fibrée a également été utilisée au COPL (Québec) pour pomper nos fibres *Ge-Se-Te* dans le but de générer un SC le plus loin possible dans le MIR. Ces travaux

ont permis d'obtenir des résultats intéressants dans des fibres à saut d'indice et également dans des fibres à cœur suspendu trois trous. Avec une dynamique de plus de 30 dB et une pompe à 3,375 μm , un SC s'étendant de 2,5 μm à 5 μm a été généré dans une fibre à saut d'indice de 4 cm et un élargissement spectral allant de 2 μm à 6 μm a été observé dans une fibre microstructurée à cœur suspendu trois trous de 4 cm de longueur. La cadence du laser étant élevée (25 MHz), des problèmes d'endommagements laser ont été observés, comme cela a été le cas avec la source Light Conversion. Suite à ces observations, seules certaines géométries de fibres ont ainsi pu être étudiées en ce qui concerne la génération d'effets non linéaires.

Enfin, nous avons employé une source fibrée Novae de XLIM (Limoges) ce qui permet de simplifier l'étape de l'alignement du cœur avec le faisceau laser. La longueur d'onde de pompe avec cette source est fixée à 4,1 μm . Avec moins de 20 dB de dynamique, un SC s'étendant de 2,5 à 9 μm a été obtenu dans 9 cm de fibre à saut d'indice (diamètre de cœur de 14 μm) et un SC allant jusqu'à 7,3 μm a été généré dans une fibre à cœur suspendu trois trous.

Tous ces résultats de SCG dans nos fibres nous ont conduit vers la troisième étape : la réalisation de détection de gaz à effet de serre dans le MIR. Hormis l'étude préliminaire de détection du N_2O qui a été réalisée avec la source Spectra Physics, les sources Light Conversion et Novae ont toutes deux permis de détecter de faibles concentrations en CH_4 . Les montages expérimentaux comportent une fibre à saut d'indice en *Ge-Se-Te* pompée dans le MIR pour disposer d'un supercontinuum couvrant la bande III, une fibre creuse contenant le gaz et un spectromètre. Différentes configurations ont été étudiées (circuit fermé et sous flux). Les expériences réalisées en circuit ouvert ont permis de détecter une concentration en CH_4 de 14 ppm avec la source Light Conversion et 11 ppm avec la source fibrée Novae. Un bon accord a été observé entre les résultats obtenus avec ces deux sources.

Ces travaux de thèse ont par conséquent permis de contribuer au développement de nouvelles sources fibrées accordables large bande dans l'IR ainsi que de capteurs optiques par la méthode du SAS, notamment dans la bande III. Ces résultats ont été obtenus après avoir développé une nouvelle composition vitreuse fibrable et présentant des avantages notables concernant le développement durable. Suite à ces travaux, de nouvelles perspectives sont envisageables, comme la détection d'autres gaz dans le MIR et la quantification d'espèces gazeuses.

Communications scientifiques

2021:

- R. Bizot, (Présentation orale), GDR Elios, Lille (19-20 octobre 2021).
- A. Lemière, R. Bizot et al. (2021), Results in Physics, 26, 104397.

2022:

- R. Bizot (Présentation orale), Micro-Structured and Specialty Optical Fibres VII, SPIE Photonics Europe, Strasbourg, (6 avril 2022).
- R. Bizot (Présentation orale), Le verre: reflet de société, fenêtre sur les avancées technologiques, Congrès ACFAS, Québec, (10-13 mai 2022).
- C. Strutynski, M. Deroh, R. Bizot et al. (2022), Advanced Photonics Research, 3, 2200234.

2023:

Ecriture d'un papier en cours.