

Université de Limoges

ED 653 - Sciences et Ingénierie

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Matériaux céramiques et traitement de surface

Présentée et soutenue par

Georges El Dib

Le 25 janvier 2023

**Fibres optiques en verre de borophosphate de niobium pour
des applications en optique non linéaire**

Rapporteurs :

Mme. Andrea Piarristeguy, Maître de conférences, ICGM, Université de Montpellier

M. Jean Rocherullé, Professeur, ISCR, Université de Rennes 1

Examineurs :

M. Philippe Thomas, Directeur de recherche, IRCER, Université de Limoges

M. Marc Dussauze, Chargé de recherche, ISM, Université de Bordeaux

Président du jury : M. Vincent Couderc, Directeur de recherche, XLIM, Université de Limoges

Thèse dirigée par :

M. Sébastien Chenu, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Thierry Cardinal, Directeur de recherche, ICMCB, Université de Bordeaux

M. Sylvain Danto, Chercheur LRU, ICMCB, Université de Bordeaux



Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



A mes parents et mes sœurs. Pour leur amour, leur soutien, leurs encouragements et leurs sacrifices.

“An investment in knowledge pays the best interest”

- Benjamin Franklin

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges et de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Ainsi, je tiens à remercier M. Philippe Thomas et M. Cyril Aymonier, respectivement directeurs de l'IRCER et de l'ICMCB.

Je tiens à remercier M. Jean Rocherullé, professeur à l'Université de Rennes 1, et Mme Andrea Piarristeguy, maître de conférences à l'Université de Montpellier, pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude aux autres membres de ce jury de thèse. M. Philippe Thomas, directeur de recherche à l'IRCER, M. Marc Dussauze, chargé de recherche à l'ISM et M. Vincent Couderc, directeur de recherche à XLIM et qui m'a fait aussi l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Sébastien Chenu, Thierry Cardinal et Sylvain Danto. Merci de m'avoir fait confiance dès le début et de m'avoir apporté progressivement les clés pour appréhender et réaliser ce travail, de m'avoir consacré autant de temps dans un emploi du temps surchargé, d'avoir suivi de près mes recherches, pour nos nombreuses discussions qui m'ont permis d'appréhender avec une certaine facilité, merci.

Je souhaiterais remercier tous mes collègues permanents et non permanents du groupe 3 à l'ICMCB et de l'axe 3 à l'IRCER, qui, au travers d'une discussion, d'une manip, d'une pause café (aussi pause gâteau avant le covid) ont rendu cette expérience de vie beaucoup plus agréable : Alex, Manu, Benoit, Véronique, Evelyne, Etienne, Nico, Paméla, Fouad, Rayan, Yazan, Julia, Florian, Théo, Léo, Marcelo, Sarah, Clément S (merci pour l'initiation au fibrage 101), Reda, Renato, Simon K, Juliane, Lia, Julien, Shashank, Simon GG, Louis, Samar, Gustavo, Helies, Alizée et Mathieu. Je voudrais également remercier le service collectif de l'ICMCB, en particulier Eric Lebraud et Mathieu Duttine pour les mesures DRX et RPE respectivement. Merci également à Yann launay de l'IRCER pour les mesures EDS.

Au cours de ces trois années, j'ai eu l'occasion de collaborer avec plusieurs équipes de recherche. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Tout d'abord, au sein du groupe GSM à l'ISM, merci à Frédéric Adamietz qui était toujours à l'écoute lors des manips de poling et de mesures optique (merci aussi pour les conseils sur les destinations de randonnée). Merci à Lara pour son aide, ainsi que pour avoir transmis sa passion pour le poling, j'ai beaucoup appris en travaillant avec toi. Merci également à Alice, Clara et Simon. Je suis particulièrement reconnaissant au Dr Marc Dussauze, avec qui c'est

un plaisir de travailler, merci pour ta patience, ta bienveillance et pour ton aide durant ces trois années.

Au sein du groupe SLAM du CELIA, je tiens à remercier Lionel Canioni et Yannick Petit pour leur aide et pour m'avoir permis d'utiliser leurs manips au laboratoire. Merci à Joëlle (également expatriée libanaise à l'UB) pour son aide avec les manips Phasics. Merci également à Laura pour son aide et pour la mise en place du montage d'ombroscopie.

Au sein de l'équipe de biophotonique de Xlim, je tiens à remercier M. Vincent Couderc qui m'a permis de passer trois semaines à XLIM. J'ai apprécié de travailler avec toi et j'ai beaucoup appris de ton expertise en optique non linéaire. Merci à Tigran qui a été présent tout au long de mon séjour à XLIM. Merci également à Yann et Geoffroy pour les manips du supercontinuum à 1,5 et 2,1 μm et à Claire Lefort pour les mesures SHG et THG.

Enfin, au sein de l'équipe Céramique et Verre de l'ISCR, je tiens à remercier Johann Troles, Thierry Pain et Ronan Lebullenger pour les manips de fibrage sous He et de viscosité.

Merci également à la Région Nouvelle Aquitaine (F2MH) et à l'Agence nationale de la recherche (ANR-TRAFIC) pour le financement de cette thèse.

Plus personnellement, je tiens à remercier mes amis qui ont toujours su me motiver, notamment la fine équipe de Tapas, merci à vous. Julotte, merci d'avoir été là, merci pour tes encouragements, ton soutien, mais surtout pour m'avoir supporté pendant la période de rédaction et la préparation de la soutenance (que faites-vous ?). Enfin, un très grand merci à ma famille, mon père, ma mère et mes deux sœurs sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Merci pour votre soutien infini malgré la distance, pour vos encouragements et surtout pour vos sacrifices. Merci à vous !

Table des matières

Remerciements	9
Introduction générale.....	25
Chapitre I. Notions préliminaires : les verres, les fibres optiques et l'optique non linéaire.....	29
I.1. Les verres.....	29
I.1.1. Un peu d'histoire	29
I.1.2. Définition et formation d'un réseau vitreux.....	30
I.1.2.1. Formation d'un réseau vitreux - approche chimique.....	32
I.1.2.2. Formation d'un réseau vitreux - approche cinétique et transition vitreuse	33
I.1.3. La viscosité des verres	37
I.1.4. Propriétés d'optiques linéaires.....	38
I.1.4.1. Propriétés intrinsèques	38
I.1.4.2. Propriétés extrinsèques	40
I.1.4.3. Mesure de la transmission	40
I.2. Les fibres optiques.....	42
I.2.1. Définition et histoire.....	42
I.2.2. Les fibres optiques conventionnelles	43
I.2.2.1. Principe de guidage	43
I.2.2.2. Les différents types de fibres optiques	44
I.2.3. Origine des pertes optiques dans les fibres	45
I.2.3.1. Les pertes par absorption et par diffusion	46
I.2.3.2. Les pertes par courbure	46
I.2.3.3. Atténuation totale	46
I.3. L'optique non linéaire.....	48
I.3.1. Polarisation induite	48
I.3.2. Génération de seconde harmonique (SHG).....	49
I.3.2.1. Introduction du tenseur χ^2 et effet de la symétrie	49
I.3.2.2. Poling optique	50
I.3.2.3. Poling thermique	51
I.3.2.4. Origine de la réponse optique du second ordre.....	52
I.3.2.5. Propagation d'une onde lumineuse et accord de phase	54
I.3.3. Génération de supercontinuum.....	55
I.3.3.1. Effet Kerr optique	57
I.3.3.2. Diffusion Raman	59
I.3.3.3. Dynamique de GSC et équation de Schrödinger	60
I.4. Choix du matériau.....	61
Chapitre II. Capacité de fibrage et optimisation des pertes dans les fibres borophosphate de niobium	65
II.1. Capacité de fibrage des verres borophosphate de niobium.....	65
II.1.1. Synthèse des préformes.....	65
II.1.2. Caractérisations des verres	67
II.1.2.1. Densité.....	67
II.1.2.2. Températures caractéristiques	68
II.1.2.3. Viscosité	70
II.1.2.4. Propriétés optiques	71
II.1.2.4.1. Indice de réfraction	71

II.1.2.4.2. Transmission	73
II.1.3. Etirage des préformes	75
II.1.4. Caractérisations des fibres	78
II.1.4.1. Structure	78
II.1.4.2. Atténuation.....	81
II.2. Optimisation des pertes par fluctuation de densité	83
II.2.1. Homogénéité des préformes coulées	83
II.2.2. Optimisation de la synthèse.....	85
II.2.3. Propriétés optiques.....	87
II.2.3.1. Transmission.....	87
II.2.3.2. Ombroscopie.....	90
II.2.3.3. Atténuation.....	93
II.2.3.4. Interprétation.....	95
II.3. Conclusion	96
Chapitre III. Polarisation thermique des fibres BPN	99
III.1. Poling des verres massifs	99
III.1.1. Traitement de polarisation thermique.....	99
III.1.2. Effet du poling thermique sur la composition et la structure	102
III.1.3. Propriétés optiques.....	103
III.2. Elaboration de fibres plates.....	106
III.3. Poling μ -structuré des fibres	108
III.3.1. Electrode structurée à motifs carrés	108
III.3.1.1. Traitement de polarisation	108
III.3.1.2. Propriétés optiques	111
III.3.2. Electrode structurée à motifs rectangulaires	115
III.3.2.1. Traitement de polarisation - optimisation de l'électrode et du montage	115
III.3.2.2. Effets sur la composition, structure et topologie	119
III.3.2.3. Propriétés optiques	124
III.3.3. Discussion de la non linéarité	126
III.3.4. Distribution des charges	132
III.4. Conclusion	135
Chapitre IV. Génération de supercontinuum dans des fibres BPN multimodes à sections rectangulaires.....	137
IV.1. Intérêts des fibres multimodes (MMFs) à sections rectangulaires	137
IV.2. Fibres BPN à saut d'indice.....	139
IV.2.1. Choix des compositions	139
IV.2.2. Elaborations des fibres à saut d'indice	141
IV.3. Elargissement spectral	145
IV.3.1. Montage expérimental.....	145
IV.3.2. Fibre #2 (Cœur : 25 x 225 μm).....	146
IV.3.3. Fibre #3 (Cœur : 5 x 15 μm).....	149
IV.3.3.1. Pompage loin du zéro de dispersion à 1,03 μm	149
IV.3.3.2. Pompage proche du zéro de dispersion à 1,55 μm	153
IV.3.4. Fibre #4 (Cœur 15 x 25 μm).....	155
IV.4. Application pour la microscopie multi-photonique	156
IV.4.1. Montage expérimental.....	156
IV.4.2. Caractérisation des cellules rénales d'une souris	157

IV.5. Conclusion.....	158
Conclusion générale.....	161
Références bibliographiques	165
Production scientifique	173
Annexes	175

Table des illustrations

Figure 1 : Fresque représentant la découverte du verre par des marchands phéniciens [17].	29
Figure 2 : Les trois états usuels de la matière : gaz, liquide et solide.....	30
Figure 3 : Représentation en 2D du modèle de Zachariasen (a) d'une structure cristalline et (b) d'un réseau vitreux simple de SiO ₂ . Images expérimentales ADF-STEM de silice cristalline (c) et (d) amorphe en 2D déposée sur du graphène. [20].....	32
Figure 4 : : Vitesse de nucléation (I) et vitesse de croissance (U) en fonction de la température pour le cas où les courbes (a) se recouvrent dans un intervalle de température important et (b) ne se chevauchent quasiment pas. [22].....	34
Figure 5 : Comparaison de l'évolution du volume molaire V_m (ou enthalpie H) d'un verre et d'un cristal en fonction de la température [22].	35
Figure 6 : Effet de la vitesse de refroidissement v_1, v_2, v_3 sur la température de transition vitreuse T_{g1}, T_{g2} et T_{g3} respectivement avec $v_1 > v_2 > v_3$ [22].....	36
Figure 7 : Diffractogrammes des rayons X d'un (noir) verre (rouge), verre partiellement cristallisé et (bleu) d'une céramique.....	37
Figure 8 : Courbes de viscosité pour trois verres dont l'intervalle de travail est très différent [17].	38
Figure 9 : Spectres de transmission de différentes familles de verre. Modifié de [25]	40
Figure 10 : Schéma de la propagation d'un faisceau lumineux à travers un échantillon d'épaisseur L	41
Figure 11 : Schématisation de la propagation d'un faisceau lumineux dans une fibre optique à saut d'indice.	42
Figure 12 : Schéma caractérisant l'ouverture numérique (cône d'acceptante) d'une fibre optique [31].	43
Figure 13 : Schématisation des dimensions, du profil d'indice et des signaux optiques à l'entrée et à la sortie d'une fibre (a) multimode à saut d'indice (b) multimode à gradient d'indice (c) monomode. [32]	44
Figure 14 : Schématisation de différents types de pertes dans une fibre [24].	46
Figure 15 : Atténuation totale d'une fibre de silice. Modifié de [34]	47
Figure 16 : (a) Schéma du montage et du principe du traitement de polarisation thermique (b) migration des charges lors du poling [42].	51
Figure 17 : Schématisation de l'intensité de l'harmonique ($I_{2\omega}$) en fonction de L/L_c dans le cas d'accord de phase ($\Delta k=0$), hors accord de phase ($\Delta k \neq 0$) et dans le cas de quasi accord de phase (QPM).	55
Figure 18 : Génération de supercontinuum dans une fibre chalcogénure [49].	55
Figure 19 : Ordre de grandeurs de l'indice non linéaire pour différentes familles de verres [17].	57

Figure 20 : Changement de fréquence (courbe rouge) d'une impulsion gaussienne (courbe bleue) dû à une automodulation de phase [27].	58
Figure 21 : Schématisation du principe de la diffusion Raman.	60
Figure 22 : Variations de la température de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_c) des verres de composition $[(1-x)\text{NaPO}_3 - (x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ [59]. L'axe des abscisses représente la fraction molaire de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.	62
Figure 23 : (a) Schématisation de la synthèse d'une préforme monoindice par la méthode « Cast in mold » (Coulée). La partie rouge de la courbe présente le verre dans le moule. (b) Exemple d'une préforme de (BPN38) _c .	66
Figure 24 : (a) Montage de la mesure de densité. (b) Densité des verres BPNx en fonction du taux d'oxyde de niobium.	68
Figure 25 : Schématisation d'une courbe ATD d'un verre.	68
Figure 26 : Evolution de la viscosité des verres BPNx étudiés en fonction de la température.	71
Figure 27 : Schématisation du montage expérimental pour la mesure d'indice de réfraction [42].	72
Figure 28 : Evolution de l'indice de réfraction des verres BPNx à différentes longueurs d'onde : 532, 639, 785 et 935 nm.	73
Figure 29 : Fenêtre de transmission de la matrice vitreuse BPN39 couvrant une gamme spectrale de 450 nm à 5 μm pour un verre de 1,2 mm d'épaisseur.	73
Figure 30 : Coefficient d'absorption des verres BPNx.	74
Figure 31 : (a) Schématisation du protocole de fibrage [33] (b) tour de fibrage à l'ICMCB (c) préforme à l'entrée du four (d) Initiation du fibrage par la goutte et la fibre passant par un mesureur de diamètre.	75
Figure 32 : (a, b, c, d) Section des fibres pour les différentes compositions réalisées avec un microscope optique en réflexion. (e) Photographie de la goutte et du reste de la préforme après le fibrage du BPN39 (gauche) et du BPN40 (droite).	77
Figure 33 : Diffractogrammes des rayons X des fibres réalisées avec les verres BPNx. Insert : photo des gouttes formée au début du fibrage du BPN39 et BPN40.	79
Figure 34 : Spectres Raman (a) sur les gouttes du BPN39 et BPN40 (b) sur la préforme du BPN39 avant et après le fibrage ainsi que sur la fibre.	80
Figure 35 : Schématisation de la méthode de mesure de l'atténuation par "Cut back".	81
Figure 36 : Atténuation optique des fibres BPN37, 38 et 39 obtenues par étirages des préformes coulées. En insert, les clichés des sections transverses de chaque fibre prise par un microscope optique en transmission.	82
Figure 37 : (a) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du verre (BPN39) _c . Cartographies EDS correspondantes du (b) Bore (c) Sodium (d) Phosphore (e) Niobium (f) et de tous les éléments. Spectre EDS pris dans un endroit (g) homogène (h) présentant une impureté.	84

Figure 38 : Spectres Raman normalisés sur différentes zones de l'échantillon (BPN39) _C . En insert : échantillon (BPN39) _C préparé par la méthode "Cast in mold" (Coulée).....	85
Figure 39 : La température de cristallisation lors du refroidissement du verre fondu identifiée par DTA pour un échantillon de BPN39.....	86
Figure 40 : Profil thermique de la synthèse d'une préforme mono indice non coulée de BPN39.....	87
Figure 41 : (a) Spectres de transmission optique des échantillons polis de BPN39 synthétisés par différentes méthodes : (BPN39) _C : coulé ; (BPN39) _{UC-1150 °C} : non coulé à 1150 °C ; (BPN39) _{UC-1100 °C} : non coulé à 1100 °C. Photographie de l'échantillon (b) (BPN39) _C et (c) (BPN39) _{UC-1100 °C}	88
Figure 42 : Fit de la différence des spectres de transmission du (BPN39) _C et (BPN39) _{UC-1100 °C} exprimé en coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.....	89
Figure 43 : Imagerie par ombroscopie : (a) Schématisation du montage expérimental (b) Cliché ombroscopique d'une lame de microscope commerciale de chez Fischer (c) Cliché ombroscopique d'un échantillon coulé (BPN39) _C (d) Cliché ombroscopique d'un échantillon non coulé (BPN39) _{UC-1100 °C} (barre d'échelle = 2 cm).....	91
Figure 44 : Variation relative de l'amplitude des stries en fonction de leur taille.....	92
Figure 45 : Atténuation optique à 1 μm sur des fibres BPN39 étirées d'une préforme coulée (noir) et d'une préforme non coulée (bleu) ainsi que les photos de section de fibres en transmission [83].	94
Figure 46 : (a) Schéma du principe du poling thermique et (b) photo de la cellule de poling développée à l'ISM.....	100
Figure 47 : Courant mesuré en fonction du temps lors du traitement de poling thermique d'un échantillon massif de BPN39. Conditions de poling : 30 minutes à 1 kV sous azote à 250°C.....	101
Figure 48 : (a) Variation de la concentration des éléments chimiques présents dans le matériau en fonction de la profondeur analysée par ToF.SIMS (coté anode) après le traitement de poling de 30min à 1kV à 250°C (b) Spectres Raman normalisés effectués dans la zone non polarisée (noir) et dans la zone polarisée (rouge). Insert : photographie de l'échantillon de BPN39 après le traitement de poling.....	102
Figure 49 : Schéma du montage expérimental des franges de Maker [42].	104
Figure 50 : Analyse des franges de Maker pour l'échantillon BPN39 massif ayant subi un traitement de poling thermique. Réponse de seconde harmonique en transmission en fonction de (a) l'angle d'incidence θ (pp et sp) et de (b) la polarisation incidente Ψ analysée p et s.....	105
Figure 51 : Gauche : schématisation de l'étirage d'une préforme rectangulaire. (a) exemple d'une préforme rectangulaire de BPN39. (b) photographie de la fibre sur le tambour (c) vue par microscopie optique des sections des fibres plates correspondantes.....	106
Figure 52 : (a) schématisation de la vue de section d'une fibre plate. (b) Variation de l'épaisseur des fibres.....	107
Figure 53 : (a) Schéma d'une électrode structurée en platine (b) image optique correspondante.....	108

Figure 54 : (a) schéma de l'ensemble fibres/électrode pour le traitement de poling thermique (b) schéma d'une fibre et images optiques de la surface d'une fibre après poling thermique à différents endroits (b1, b2, b3) de la fibre.	109
Figure 55 : Cartographie de la concentration en sodium après le poling thermique sous la surface anodique de (a) 150 nm et de (b) 2000 nm. Profil de variation des concentrations des constituants du matériau (Na, B, Nb et P) après poling sous la partie (c) conductrice (zone 1) et (d) non conductrice (zone 2) de l'électrode.	110
Figure 56 : (a) Schéma du dispositif de poling thermique. L'électrode est constituée de deux zones différentes : une zone homogène et une zone structurée. (b) Simulation des lignes de champ électrique (en rouge) appliquées par l'électrode au cours du traitement. [89].....	112
Figure 57 : (a) Schéma de principe d'un microscope multiphoton [90]. (b) Exemple d'image de SHG de la zone observable la plus grande possible.....	113
Figure 58 : (a) Image optique de la surface de la fibre après poling. (b, c) Réponse de la seconde harmonique enregistrée à la surface avec une polarisation incidente contrôlée. (e, f) Réponse de la troisième harmonique enregistrée sous la surface avec une polarisation incidente contrôlée. Diagramme de Jablonski représentant la génération de la troisième harmonique dans le cas de (d1) $\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$ (d2) et de $2\omega + \omega \rightarrow 3\omega$. Réponse de la troisième harmonique enregistrée (g) à la surface, (h) à $1 \mu\text{m}$ sous la surface et (i) à $2 \mu\text{m}$ sous la surface pour la même polarisation incidente.	114
Figure 59 : (a) Schéma du motif de l'électrode structurée en or au laboratoire par photolithographie. Les parties en or représentent les zones conductrices et les parties en bleu représentent le substrat en verre non conducteur. (b) image optique correspondante.	116
Figure 60 : (a) Schéma du principe du poling microstructuré (a1) exemple de photo prise par la caméra connectée à l'objectif montrant l'électrode au-dessus de la fibre dont l'un des bords est identifié par la flèche rouge. (b) montage du μ -poling (c et d) le montage et photos prises par la caméra connectée à l'objectif de l'ensemble électrode/fibre avant et après que le contact soit établi respectivement.	117
Figure 61 : Images optiques de la surface de la fibre après un traitement de poling à (a) 1000V (b) 600V (c) 500V.....	118
Figure 62 : (a) Cartographie de la concentration de sodium après poling à 500V sous la surface anodique (b) Profil de variation de la concentration des constituant du verre après le traitement de poling sous la partie conductrice de l'anode (c) Cartographie de la concentration de sodium après le traitement à la surface anodique (c1) et au-dessous de la surface de 150 (c2) et 400 nm (c3).....	120
Figure 63 : (a) Image de microscopie optique de la surface de la fibre BPN39 après poling (b) spectres infrarouges mesurés en réflectance dans les zones non polarisées (noir) et polarisées (rouge) (c) Image de réflectance liée aux variations spectrales de la bande centrée à 1000 cm^{-1}	121
Figure 64 : (a) Image de microscopie optique de la surface de la fibre BPN39 après poling (b) Image 3D de la topologie mesurée par AFM (c) Image de contraste de phase montrant la différence de chemin optique (OPD) à la surface anodique de l'échantillon. (d) Profil de topologie (courbe bleue) et profil de différence de chemin optique le long de l'axe x entre les	

zones polarisées et non polarisées pris sur une moyenne de 25 lignes du rectangle noir dans la Figure 64.c.	122
Figure 65 : Schéma du montage de la μ -SHG [42].	124
Figure 66 : (a) Image de microscopie optique de la surface de la fibre BPN39 après poling. Réponse de seconde harmonique pris avec un objectif 100x d'ouverture numérique (NA) 0,9 et une polarisation (b1) linéaire-X (b2) linéaire-Y pour une puissance laser incidente de 0,5 mW. (c) Réponse de seconde harmonique pris avec un objectif 20x de NA 0,4 et une polarisation linéaire-X pour une puissance laser incidente de 0,5 mW.	125
Figure 67 : (a) Fonctions d'étalement du point (PSF) calculées pour un objectif d'ouverture numérique 0.9 et une longueur d'onde de 1064 nm pour une polarisation Linéaire-X (b) Profil d'intensité des différentes composantes du champ selon la ligne pointillée du graphique (a).	128
Figure 68 : Réponse de seconde harmonique pris avec un objectif 100x de NA 0,9 et une polarisation (a) linéaire-X (b) linéaire-Y pour une puissance moyenne de 0,5 mW suite au poling avec l'électrode à motifs carrés.	129
Figure 69 : Schéma représentatif du champ électrique statique induit après le traitement de poling par l'électrode à motifs (a) carrés (b) rectangulaires.....	131
Figure 70 : (a) Schéma du modèle électrostatique. (b) Potentiel électrique calculé (c, d) L'intensité du champ électrique selon Z et Y respectivement. (e) Comparaison des réponses SHG entre les données expérimentales et les calculs du modèle électrostatique. [88].....	132
Figure 71 : (a) Schéma du modèle électrostatique avec la distribution des charges selon ρ , ρ_1 et ρ_2 . (b) Potentiel électrique calculé (c, d) L'intensité du champ électrique selon Y et Z respectivement. (e) Comparaison des réponses SHG entre les données expérimentales et les calculs du modèle électrostatique.	134
Figure 72 : (a) Schéma montrant les dimensions et composition de la fibre 1D réalisée, ainsi que l'image obtenue par microscopie optique de la section transverse de cette fibre. (b) Simulations numériques de la propagation multimodale montrant un effet d'auto-imagerie ; (c) Simulations numériques de la propagation multimode en 2D sur une fibre de même nature.	137
Figure 73 : (a) image transverse de la fibre 1D éclairée par une impulsion de 300 fs pour une puissance de 2 MW crête. Visualisation des concentrations énergétiques dues à l'effet d'auto-imagerie. (b) comparaison avec une fibre à gradient d'indice 50/125 μ m dopée au germanium.	138
Figure 74 : Dilatation thermique des verres du cœur (BPN39) et de la gaine (BPN38) en fonction de la température. Vitesse de chauffe : 5°C/min.	141
Figure 75 : Schématisation de la synthèse des fibres cœur/gaine par la méthode de "stack-and-draw". (a) Préformes monoindices préparées comme dans III.2. (b) Découpage et polissage des préformes monoindices. (c) Empilement des préformes pour former une préforme cœur/gaine, suivi d'une étape de consolidation thermique de l'ensemble. (d) Fibrage de la préforme cœur/gaine.	142
Figure 76 : (a) Exemple de préforme de la fibre #5. (b) schéma d'assemblage de la préforme correspondant à la fibre #5. (c) Photo des fibres cœur/gaine avec différents profils prisent avec un microscope optique en transmission.	144

Figure 77 : Montage expérimental pour la génération de SC. L1, L2 : lentilles. $\lambda/2$: lame demie onde. M : séparateur de faisceau 50-50%.....	146
Figure 78 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $25 \times 225 \mu\text{m}$ et une longueur de 30 cm. (b) Spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête pour 30 cm de fibre et une focale de 50 mm. Laser : 1030 nm, 300 fs, 300 kHz ; inserts : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre.	147
Figure 79 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $25 \times 225 \mu\text{m}$ et une longueur de 30 cm. (b) Faisceau laser au point focal de la lentille sphérique. Spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête avec (c) une focale de 50 mm et pulse de 100 ps (d) une focale de 11 mm et pulse de 300 fs (e) une lentille sphérique. Laser : 1030 nm, 300 kHz ; insert : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre.	148
Figure 80 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $5 \times 15 \mu\text{m}$ et une longueur de 30 cm. (b) variation du profil spatial du faisceau pour plusieurs injections (c) spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête et de la durée d'impulsion. Laser : 1030 nm, 300 kHz ; inserts : profil spatial du faisceau pour 300fs et 10 ps.	149
Figure 81 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $5 \times 15 \mu\text{m}$ et une longueur de 100 cm. (b) spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête et de la durée d'impulsion. Laser : 1030 nm, 300 kHz ; insert : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre.....	151
Figure 82 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $5 \times 15 \mu\text{m}$ et une longueur de 70 cm. (b) Spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête pour 70 cm de fibre. Laser : 1550 nm, 550 fs, 1 MHz. Insert : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre pour une puissance crête de 45 kW.	153
Figure 83 : Spectres enregistrés à la sortie de la fibre pour 70 cm (courbe noire) et 115 cm (courbe rouge) de fibre pour une puissance crête de 327 kW. Laser : 1550 nm, 550 fs, 1 MHz.....	154
Figure 84 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $15 \times 25 \mu\text{m}$ et une longueur de 60 cm. (b) profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre (c) Spectres enregistrés à la sortie de la fibre pour une puissance crête de 200 mW. Laser : 2110 nm, 100 fs.	156
Figure 85 : Montage expérimental pour l'imagerie multiphoton. Le spectre filtré utilisé pour la fluorescence non linéaire (vert). La partie rouge du spectre (pompe) est éliminée par un filtre optique passe-haut 1100 nm (F1). F2 est un filtre de densité est utilisée pour contrôler la puissance optique délivrée. Un microscope équipé d'un set de filtres passe-bande pour la fluorescence sélective sert à visualiser le résultat à l'aide d'un ordinateur.	157
Figure 86 : Images de fluorescence non linéaire d'un rein de souris, marqué avec DAPI, Alexa 488 et Alexa 568, révélant (a) le noyau, (b) les tubules et (c) l'actine respectivement. (d) superposition des trois images (e) spectres d'excitation et d'émission des fluorophores.	158
Figure 87 : Schématisation de la structuration de l'électrode et de la surface de la fibre après le traitement de poling à motifs rectangulaires.....	177
Figure 88 : (a) Image optique de la surface de la fibre après le poling. Signal SHG à la surface de la fibre polé en polarisation linéaire (b) XX et (c) YY.	179

Table des tableaux

Tableau 1 : Points caractéristiques des verres et leurs viscosité [24].	37
Tableau 2 : Effets particuliers du mélange à quatre ondes.	56
Tableau 3 : Indice linéaire et non linéaire pour les verres de composition [(100-x) (0,95 NaPO ₃ - 0,05 Na ₂ B ₄ O ₇) – (x) Nb ₂ O ₅]. [62]	63
Tableau 4 : Compositions nominales (% molaire et cationique) et composition élémentaire des préformes mesurée (% cationique) par ICP.	67
Tableau 5 : Températures caractéristiques des verres BPNx. T _g : température de transition vitreuse. T _x : onset de cristallisation.	69
Tableau 6 : Termes du tenseur de la susceptibilité non linéaire de second ordre sondés par les différentes polarisations incidentes XX et YY.	128
Tableau 7 : Composition nominale (mol %) des verres de cœur et de gaine, ainsi que leurs températures caractéristiques de transition vitreuse et de cristallisation et leur indice de réfraction à 935 nm.	140

Introduction générale

Avec l'avènement de fibre optique, comme prédit par les travaux de Kao et Hockam [1] en 1966, la transmission d'informations est devenue possible sur de très longues distances avec de faibles pertes (< 20 dB/km) [2]. Dès lors, les outils de communication se sont développés considérablement. Pour répondre à l'augmentation du volume d'informations à transmettre, le photon a progressivement remplacé l'électron, amenant à la conversion des systèmes électriques en systèmes optiques. De multiples recherches ont porté sur le développement de systèmes "tout-optique" ou électro-optiques pour la détection, le stockage, la modulation, la génération et l'amplification de la lumière par exemple. Certains de ces effets sont basés sur des phénomènes d'optique non linéaire (ONL), qui rassemblent tous les phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire à un champ électrique de forte intensité. L'avènement du laser dans les années 1960, a permis d'observer pour la première fois des effets non linéaires (doublage de fréquence) dans des échantillons de quartz excités à 694 nm [3]. Cela a amené la communauté scientifique à davantage s'intéresser à ce domaine.

La génération de ces effets nécessite principalement un milieu de propagation fortement non linéaire. Les matériaux vitreux représentent une alternative aux cristaux inorganiques en raison de leur forte réponse non linéaire. Par rapport aux cristaux, les matériaux vitreux présentent plusieurs avantages : mise en forme aisée, faible coût d'élaboration, transmission de la lumière avec de faibles pertes et surtout diversité de compositions accessibles qui permet d'ajuster leurs propriétés en fonction des applications visées. De plus, par leur facilité de mise en forme sous différentes géométries (guides d'ondes, couches minces, fibres...), ils répondent à la demande actuelle de miniaturisation des composants afin de les intégrer dans les dispositifs optiques.

Si la centrosymétrie intrinsèque des verres annihile leur réponse non linéaire d'ordre deux, il existe néanmoins des méthodes pour induire cette réponse dans les verres. La stratégie la plus courante consiste à soumettre le matériau à un champ électrique externe, soit optique [4] (poling optique), soit électrique [5] (poling thermique). Le poling thermique peut modifier plusieurs propriétés du verre telles que la réactivité de sa surface [6]. Dans les travaux de cette thèse, nous nous concentrerons sur les propriétés optiques non linéaires qui résultent d'un poling thermique.

D'autre part, les matériaux vitreux présentent une réponse non linéaire intrinsèque du troisième ordre. Les progrès de la technologie laser ont ainsi permis de la mettre en œuvre par la variation significative de l'indice de réfraction sous l'effet d'une impulsion laser intense, on parle alors de l'effet Kerr optique. Cet effet permet de générer de nouvelles fréquences et donc de développer des sources supercontinuum à fibre optique utilisées dans divers secteurs

: recherche (spectroscopie, photonique et lasers), médical (endoscopie, imagerie), militaire (capteurs), robotique, aéronautique et bien d'autres. Ces sources ont été initialement développées en utilisant des fibres à cristaux photoniques (PCF) mais leur fabrication présente une certaine complexité qui accroît leur coût. Les fibres multimodes (MMF) ont reçu une forte attention ces dernières années notamment avec la possibilité de convertir une propagation multimode en une propagation monomode par auto-nettoyage de modes (Kerr self cleaning) [7]. En revanche, dans les structures cylindriques classiques, la surface prise par le mode fondamental reste limitée avec un diamètre environ 4 fois moins important que celui du cœur. Une manière de résoudre ce problème est d'utiliser une fibre de section rectangulaire à saut d'indice. Dans ces conditions, la surface du mode fondamental couvre près de 90% de la surface du cœur, et les performances vis-a-vis de la gestion de l'énergie sont améliorées. De plus, l'utilisation des MMF présente un fort intérêt pour l'imagerie multimodale [8, 9]. En effet, il a été montré que le processus d'auto-nettoyage dans les MMFs améliore les performances (résolution spatiale) de la microscopie à fluorescence non linéaire dans le domaine du visible et de l'infrarouge (IR) [10].

Afin de surmonter la faible non-linéarité de la silice, de nombreuses compositions de verre ont été explorées pour la génération de seconde harmonique et de supercontinuum (ex : verres d'oxydes lourds, d'oxydes de tellure, verres de chalcogénures, verres de fluorures...) [11-16]. Cependant, pour utiliser des verres "exotiques" sous la forme des fibres optiques dans des conditions optimales, les pertes de celles-ci doivent être minimisées. Un travail expérimental conséquent est souvent nécessaire pour limiter les impuretés et défauts liés à leur composition ou leur méthode d'élaboration.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse intitulée "Fibres optiques en verre de borophosphate de niobium pour des applications en optique non linéaire". Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'introduction des notions nécessaires à la compréhension du manuscrit. Dans un premier temps, les verres et leurs propriétés structurales, thermiques et d'optique linéaire seront présentées. Dans un deuxième temps, nous aborderons plus spécifiquement les différents types de fibres optiques, le principe de guidage et l'origine des pertes. Ensuite, l'optique non linéaire sera introduite, en se concentrant sur les phénomènes de génération de seconde harmonique et de supercontinuum dans les verres. Enfin, le matériau choisi pour ces travaux sera présenté.

Le Chapitre II se focalise sur la mise en forme du matériau. Une étude fondamentale sera présentée sur les verres de borophosphate de niobium (BPN). Celle-ci se focalisera sur l'influence de la concentration en oxyde niobium sur les propriétés optiques et thermiques de

ces verres ainsi que sur leur capacité d'étirage sous forme des fibres optiques. Dans la deuxième partie du chapitre, une étude sur la qualité optique des verres BPN sera réalisée afin de minimiser les atténuations optiques dues aux fluctuations de densité dans ces fibres optiques.

Dans le Chapitre III, nous étudierons la capacité des fibres BPN à être polarisées thermiquement pour la génération de seconde harmonique. Nous introduirons tout d'abord le principe et les propriétés résultantes du traitement de poling. Ensuite, la fabrication des fibres plates sera présentée, suivie du développement du protocole de la polarisation sur celles-ci. Enfin, la caractérisation des fibres après poling sera menée, en se concentrant sur les propriétés optiques.

Le dernier chapitre (Chapitre IV) traitera de la génération de supercontinuum (GSC) dans des fibres à section rectangulaire. Un aperçu du processus de fabrication par stack-and-draw des fibres multimodes cœur/gaine sera présenté. Après l'étirage des préformes, différentes expériences de génération de SC, réalisées à différentes longueurs d'onde d'excitation et durée d'impulsion, seront discutées. Enfin, une étude en imagerie de fluorescence non linéaire à deux et trois photons sur un échantillon de rein de souris sera menée.

Ce travail a été mené entre l'institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges et l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), au sein des groupes "Organisation structurale multi-échelle des matériaux" et "Chimie et photonique des matériaux oxydes et fluorures" respectivement. La diversité du sujet a pu s'épanouir grâce à l'expertise complémentaire des deux sites : à Limoges avec le laboratoire XLIM, au sein de l'équipe de biophotonique, et sur le site bordelais avec l'ISM, au sein du groupe de spectroscopie moléculaire, et au CELIA avec le groupe SLAM. Par ailleurs, une collaboration a eu lieu avec le groupe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

Chapitre I. Notions préliminaires : les verres, les fibres optiques et l'optique non linéaire

Ce premier chapitre introduit les notions générales sur les verres, à savoir des éléments de contexte historique sur l'évolution du matériau « Verre », ainsi que des notions concernant leurs propriétés structurales, thermiques et optiques linéaires. Ensuite, dans un second temps, nous aborderons plus spécifiquement les fibres optiques, avec une revue des différents types de fibres, le principe de guidage et l'origine des pertes. Pour terminer, l'optique non linéaire sera introduite, en se focalisant sur les phénomènes de génération de seconde harmonique et de supercontinuum dans les verres.

I.1. Les verres

I.1.1. Un peu d'histoire

Le verre est connu et utilisé depuis très longtemps. Les premières traces archéologiques de fabrication de verre par l'Homme remontent à environ 3500 ans avant JC au moyen orient, à la frontière entre le Liban et la Syrie par des marchands phéniciens. Selon Pline l'Ancien, par réaction à hautes températures entre les blocs de natron riche en sodium (utilisés comme support pour leurs chaudrons) et le sable de la plage, ces marchands observent une coulée transparente (Figure 1) [17]. Ce fut l'origine du verre synthétique.



Figure 1 : Fresque représentant la découverte du verre par des marchands phéniciens [17].

Au fil des siècles le verre connaît plusieurs événements historiques majeurs dont les plus importants sont les suivants :

- 1500 avant JC : les artisans égyptiens développent une méthode pour produire des pots en verre.
- Fin du 1^{er} siècle : la découverte des techniques de soufflage du verre (fabrication plus facile, plus rapide, moins cher).
- Fin du 13^{ème} siècle : avec le développement d'une industrie dédiée à Venise, la production verrière commence à se propager en Europe (Allemagne, Angleterre...) sous la forme par exemple de vaisselle ou de miroirs.
- Après 1890 : au cours de ces dernières années, sous l'impulsion des scientifiques tels que Otto Schott, Erns Abbe ou Carl Zeiss, le développement, la fabrication et l'utilisation du verre gagnent en maturité et s'industrialisent.

Le développement de nouveaux types de verres et l'amélioration des techniques de fabrication a permis d'élargir les gammes d'application des matériaux vitreux et de les rendre incontournables dans de nombreux domaines. Les verres sont en effet utilisés comme vitrage, contenants alimentaires, dans les réseaux de télécommunications via l'utilisation des fibres optiques, au sein des instruments optiques et en électronique (smartphones, télévisions, ordinateurs).

I.1.2. Définition et formation d'un réseau vitreux

Le verre est un matériau très complexe, son analyse fine reste difficile et sa structure est encore imparfaitement comprise. La définition la plus répandue d'un verre est donnée par Zarzycki [18] qui le décrit comme un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse, l'état physique correspondant étant appelé « état vitreux ». Cette définition est parfois simplifiée par : « *Le verre est un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu* ». D'une façon similaire Scholze [19] décrit le verre comme étant un liquide figé, ceci en se basant sur son processus de synthèse habituel consistant en la trempe d'un mélange fondu.

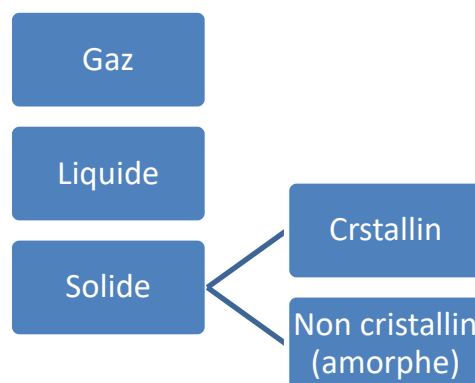


Figure 2 : Les trois états usuels de la matière : gaz, liquide et solide.

Décrivons d'abord brièvement les trois états usuels de la matière (Figure 2):

1. L'état gazeux est caractérisé par le fait que les molécules sont distantes les unes des autres. Les molécules sont fortement agitées et animées d'un mouvement aléatoire. L'état est désordonné et non condensé.
2. Dans l'état liquide, les molécules sont nettement plus proches les unes des autres. L'arrangement atomique est désordonné à longue distance mais peut présenter un ordre à courte distance. Les molécules sont mobiles, ce qui conduit à le qualifier comme un état désordonné et compact étant donné que l'espace occupé par ces derniers est minimal.
3. Dans l'état solide les molécules sont toutes disposés de manière régulière les unes par rapport aux autres, cet arrangement leur permettant d'occuper un espace réduit. Chaque molécule possède un emplacement fixe et ne peut se déplacer au sein du solide. Pour ces raisons, on qualifie souvent l'état solide d'état ordonné et condensé.

Parmi les solides, on peut distinguer deux types de matériaux, les solides cristallins et les solides non cristallins.

- Les solides cristallins correspondent à un arrangement condensé et ordonné des atomes suivant une séquence à longue distance qui se traduit par un type structurale précis.
- Les solides non cristallins correspondent à un arrangement limité aux proches voisins seulement. Ces derniers sont généralement obtenus dans le cas des verres par refroidissement rapide d'un liquide (i.e. trempe), et qui, lors de ce refroidissement ont acquis les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin à longue distance.

En général, quand un liquide se refroidit, les atomes et molécules s'organisent en occupant des positions déterminées dans une maille (Figure 3.a). Une germination s'établit pour initier la cristallisation et ainsi obtenir un réseau cristallin. Lorsque le refroidissement de ce même liquide est suffisamment rapide, les atomes et molécules ne peuvent pas s'ordonner pour donner lieu à la cristallisation. L'état désordonné du liquide est gelé et donne lieu à un milieu compact et désordonné appelé état vitreux (Figure 3.b). En 2012, Huang *et al.* [20] ont observé pour la première fois par microscopie électronique en transmission à balayage (ADF-STEM) des structures de silice cristallisée (Figure 3.c) et amorphe (Figure 3.d), confirmant ainsi le modèle prédit par Zachariasen [21].

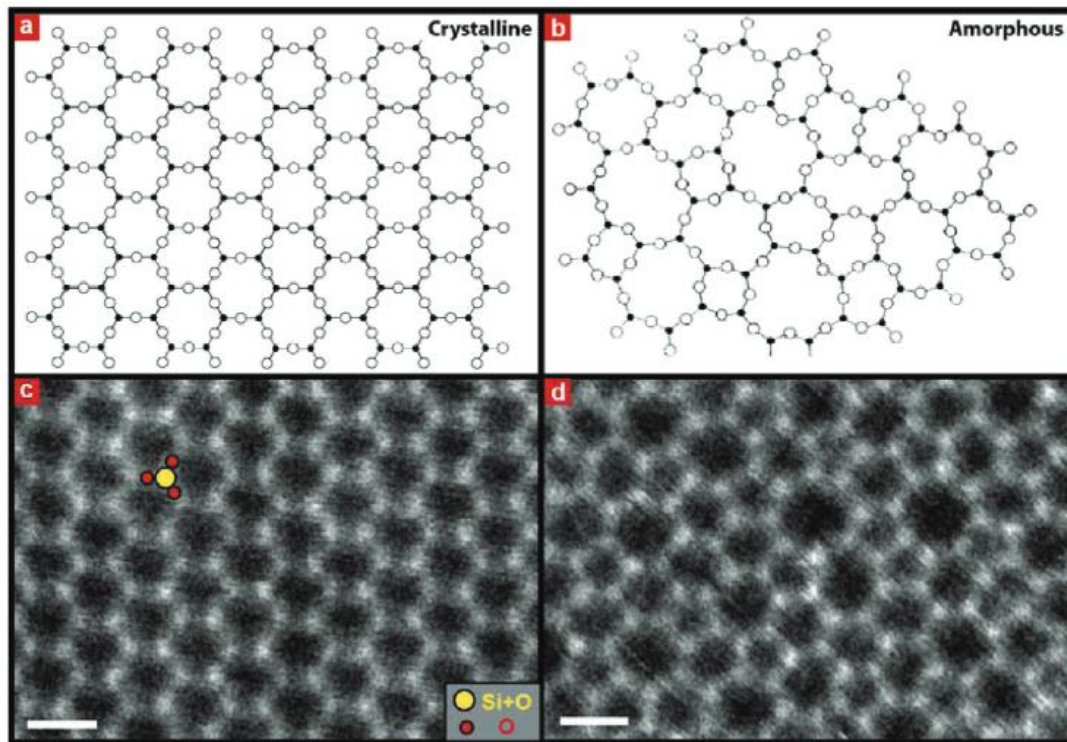


Figure 3 : Représentation en 2D du modèle de Zachariasen (a) d'une structure cristalline et (b) d'un réseau vitreux simple de SiO_2 . Images expérimentales ADF-STEM de silice cristalline (c) et (d) amorphe en 2D déposée sur du graphène. [20]

I.1.2.1. Formation d'un réseau vitreux - approche chimique

Un solide cristallin est constitué par la répétition périodique en trois dimensions d'un ensemble atomique, appelé motif, formant ainsi un réseau tridimensionnel symétrique. Selon Zachariasen [21], comme dans le cristal, les atomes dans le verre forment des réseaux tridimensionnels. Basé sur les résultats d'expériences de diffraction des rayons X, celui-ci dit que ce réseau, sans être périodique et symétrique (comme dans un cristal) n'est pas pour autant entièrement aléatoire. Dans le prolongement Zachariasen [21] propose en 1932 le modèle "Random network theory of glass" pour des verres d'oxydes. Les conditions de vitrification énoncées ont permis des avancées significatives dans la compréhension de la structure des verres d'oxydes. En substance, pour qu'un oxyde simple A_xO_y puisse donner naissance à un verre, quatre critères essentiels doivent être satisfaits :

- Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène formant ainsi un polyèdre.
- Les polyèdres ne peuvent être reliés que par des sommets, et non pas des arêtes ni des faces.
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres, afin que le réseau soit tridimensionnel.

- Un atome d'oxygène doit être relié au maximum avec deux cations A.

Un oxyde qui suit ces quatre lois est appelé formateur de réseau. Plus largement Zachariasen classe les oxydes en trois catégories selon leurs rôles dans un réseau vitreux : les formateurs du réseau, les modificateurs du réseau et les composés intermédiaires.

Les formateurs, qui comme leur nom l'indique, sont des éléments capables à eux seuls de former un réseau vitreux par l'établissement de liaisons covalentes avec l'oxygène. La liaison entre les polyèdres se fait par l'intermédiaire d'un oxygène qui occupe un sommet commun à deux polyèdres. Pour cette raison, Zachariasen appelle cet oxygène "oxygène pontant". Les formateurs les plus courants sont les oxydes de silicium (SiO_2), de germanium (GeO_2), de bore (B_2O_3), d'arsenic (As_2O_3) et de phosphore (P_2O_5).

Les modificateurs, qui sont présents en plus faible proportion dans la matrice, rompent les liaisons entre les polyèdres composant le réseau du verre : ils dépolymérisent le réseau vitreux. Les oxygènes qui participaient aux liaisons passent de pontants à non-pontants. Les propriétés des verres (température de transition vitreuse, viscosité...) sont fortement modifiées par la présence de ces éléments modificateurs de réseau. Les modificateurs les plus courants sont généralement des cations à grand rayon ionique et correspondent donc aux oxydes alcalins et aux oxydes alcalino-terreux (ex : Na_2O , K_2O ...).

Les intermédiaires peuvent selon la composition du verre s'insérer dans le réseau et agir en tant qu'oxydes formateurs ou se comporter comme des modificateurs. L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de fer III (Fe_2O_3), de plomb (PbO), de titane (TiO_2), de niobium (Nb_2O_5) et de zinc (ZnO) sont des exemples d'oxydes intermédiaires.

Un verre d'oxyde est donc constitué d'un ou plusieurs formateurs, auxquels des modificateurs et éventuellement des intermédiaires sont ajoutés.

1.1.2.2. Formation d'un réseau vitreux - approche cinétique et transition vitreuse

Afin de réaliser un verre, il est donc primordial d'empêcher le phénomène de cristallisation / dévitrification lors du refroidissement rapide d'un liquide. La cristallisation d'un verre se déroule généralement en deux étapes : la nucléation (ou germination) et la croissance. L'augmentation de la température permet aux atomes de diffuser pour former des germes (étape de germination). La croissance consiste en l'augmentation de la taille de ces germes par diffusion des atomes voisins. Ces deux étapes ne se déroulent pas nécessairement d'une manière successive mais ont parfois tendance à avoir lieu simultanément.

Les courbes de vitesse de nucléation I (nombre de germes par unité de volume et de temps) et de vitesse de croissance U (longueur par unité de temps) sont représentées en Figure 4.

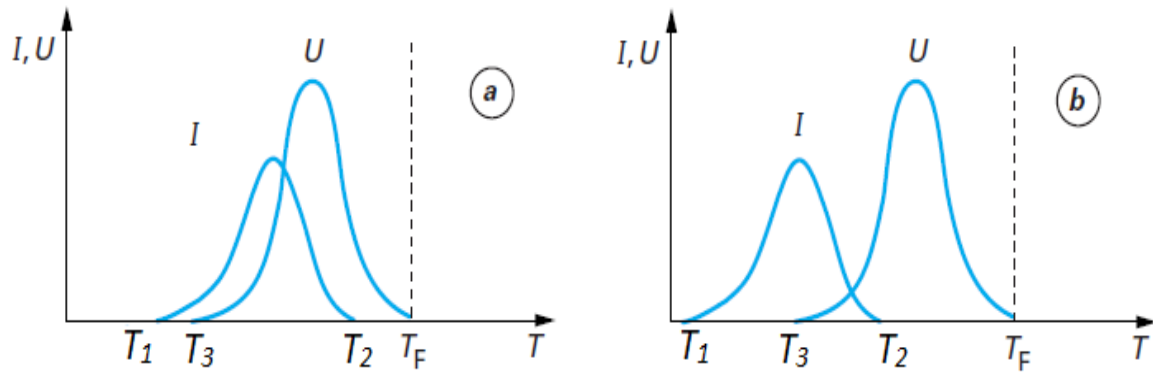


Figure 4 : : Vitesse de nucléation (I) et vitesse de croissance (U) en fonction de la température pour le cas où les courbes (a) se recouvrent dans un intervalle de température important et (b) ne se chevauchent quasiment pas. [22]

Selon Tammann [23], la zone critique de cristallisation est située entre T_2 et T_3 , là où la nucléation et la croissance se chevauchent. La vitrification se produira donc si ces deux courbes ne montrent pas ou peu de chevauchement. Si les courbes se chevauchent dans un intervalle de température important (Figure 4.a), la trempe même avec une vitesse de refroidissement élevée aura lieu probablement entre T_2 et T_3 ce qui donne naissance au phénomène de cristallisation incontrôlée. Au contraire, si les courbes sont plus ou moins séparées (Figure 4.b), lors du refroidissement la trempe intervient dans l'une des trois zones de températures suivantes :

- Entre T_2 et T_f : les germes ne sont pas encore formés (nucléation nulle : $I = 0$) pour donner lieu à une cristallisation.
- Entre T_1 et T_3 : les germes apparaissent, mais leur croissance n'intervient pas (croissance nulle : $U = 0$).
- Pour $T < T_1$: aucun germe ne peut se former $\rightarrow I = 0 \rightarrow U = 0$.

Dans ces trois cas, il n'y a pas formation d'un cristal. La vitesse de trempe est également un facteur important car, si suffisamment rapide, elle permet au matériau d'éviter la cristallisation et de passer à l'état vitreux par le phénomène de transition vitreuse.

La transition vitreuse est un phénomène très important qui impactera les propriétés résultantes des verres, comme leurs propriétés de mise en forme par exemple. Dans un solide cristallin, dès que la température atteint une valeur définie (température de fusion), le réseau se rompt brusquement et des grandeurs physiques telles que le volume molaire ou l'enthalpie augmentent brusquement (Figure 5). Par contre, dans un verre, selon Zachariasen [21], il n'y a pas deux atomes qui sont structurellement équivalents en raison du manque de périodicité.

Par conséquent l'énergie requise pour rompre une liaison du réseau sera différente pour chaque atome, ce qui donne lieu à une évolution continue plutôt que brutale des grandeurs physiques du matériau en fonction de sa température.

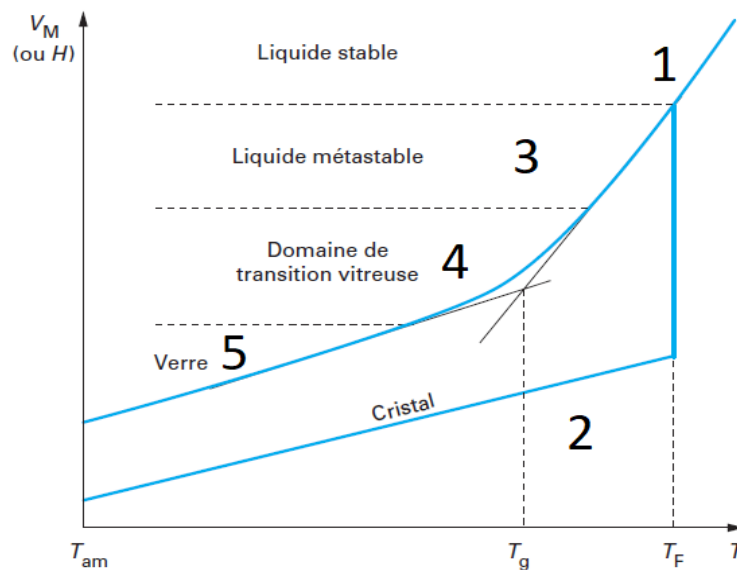


Figure 5 : Comparaison de l'évolution du volume molaire V_m (ou enthalpie H) d'un verre et d'un cristal en fonction de la température [22].

Lors du refroidissement d'un liquide et tant que $T > T_f$ (température de fusion du mélange) le volume molaire du système (V_m) diminue linéairement avec la température (Figure 5, Zone 1).

A $T = T_f$ deux phénomènes peuvent se produire :

- Si la vitesse de refroidissement est lente une transition de phase du premier ordre aura lieu. Ici le système passe instantanément à l'état solide cristallin. Cet événement se caractérise par une chute brusque des variables thermodynamiques du système, telles que le volume molaire où l'enthalpie (H) puisque l'état atteint (cristallin) est le plus stable thermodynamiquement (Figure 5, Zone 2).
- Si la vitesse de refroidissement est relativement rapide la cristallisation peut être évitée. Le système reste liquide à une température inférieure à T_f , il est alors dans un état appelé « liquide surfondu » ou « état métastable » (Figure 5, Zone 3). Le volume molaire du système continue à décroître linéairement avec la température tandis que la viscosité du mélange augmente jusqu'à atteindre une valeur proche de 10^{13} Poises (10^{12} Pa.s) correspondant à la température de transition vitreuse T_g . En dessous de cette température T_g un changement de pente apparaît sur la courbe $V(T)$ et l'état vitreux est obtenu (Figure 5, Zone 5).

Le domaine de passage continu entre le liquide métastable et l'état vitreux est appelé domaine de transition vitreuse (Figure 5, Zone 4). La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection de la partie linéaire des courbes d'enthalpie (ou de volume molaire) de l'état vitreux et de l'état liquide métastable en fonction de la température. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température qui dépend essentiellement de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement.

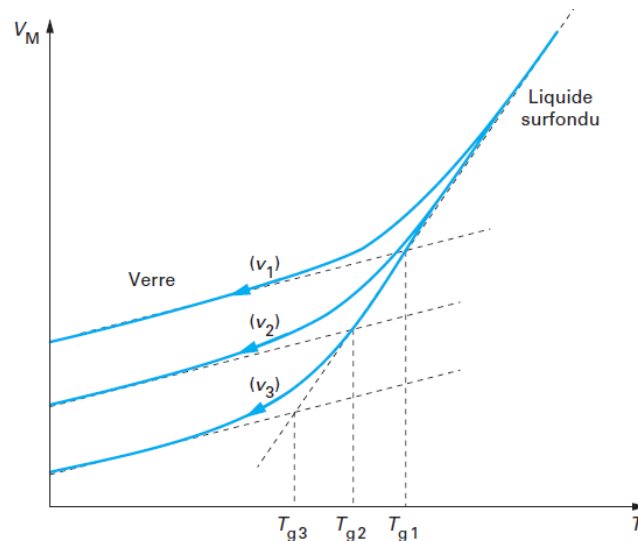


Figure 6 : Effet de la vitesse de refroidissement v_1 , v_2 , v_3 sur la température de transition vitreuse T_{g1} , T_{g2} et T_{g3} respectivement avec $v_1 > v_2 > v_3$ [22].

Plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la transformation s'effectue à haute température et le verre possède une T_g grande (Figure 6). En pratique, ces variations de propriétés et de température T_g restent faibles en comparaison de celles pouvant être induites par des changements de composition. Chaque verre possède donc une température de transition vitreuse et une température de cristallisation caractéristique. Ces températures peuvent être déterminées expérimentalement par analyse thermique différentielle comme l'ATD (voir partie II.1.2.2).

Suite à la synthèse du verre, le désordre structural et l'absence de germes dans le verre peuvent être caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Un halo de diffraction (Figure 7, courbe noire) est caractéristique d'un matériau amorphe sans ordre structural à longue distance. L'apparition de pics de diffraction traduit la présence de cristallites au sein d'une matrice vitreuse (courbe rouge). Dans le cas d'un matériau totalement cristallisé, on observe des pics relativement fins pour des cristallites microniques, caractéristiques d'une structure ordonnée à longue distance (courbe bleue).

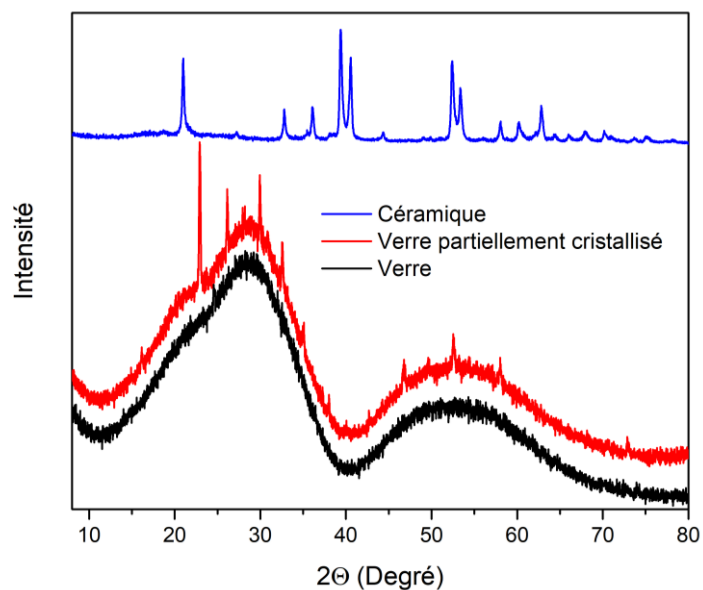


Figure 7 : Diffractogrammes des rayons X d'un (noir) verre (rouge), verre partiellement cristallisé et (bleu) d'une céramique.

I.1.3. La viscosité des verres

La viscosité (η) peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance au mouvement d'un fluide, celle-ci est dépendante de la température. C'est un paramètre important à prendre en considération lors de l'élaboration du verre tout comme lors de ses étapes la mise en forme (moulage de préformes, fibrage...). Différents points caractéristiques sont déterminés en fonction de la viscosité et sont reportés dans le Tableau 1 [24].

Tableau 1 : Points caractéristiques des verres et leurs viscosité [24].

Points fixes	Log η (Pa.s)	Opération technique
Température de fusion	1	Fusion et affinage
Température de travail	3	Moulage, étirage
Température d'écoulement	4	
Température de ramollissement	6,65	Soufflage (Littleton)
Température de recuit	12	Début de recuit
Température de transition vitreuse	12 – 12,6	
Température de tension	13,5	Fin de recuit

Pour un matériau donné l'intervalle de travail est défini comme étant l'intervalle de température entre la température de travail ($\log \eta = 3$; $\eta = 10^3$ Pa.s) et la température de ramollissement (ou point de Littleton) ($\log \eta = 6,65$; $\eta = 4,4 \times 10^6$ Pa.s). Pour les matériaux vitreux, on peut distinguer deux types de verres selon le comportement de leur viscosité en fonction de la température, à savoir les verres courts et les verres longs.

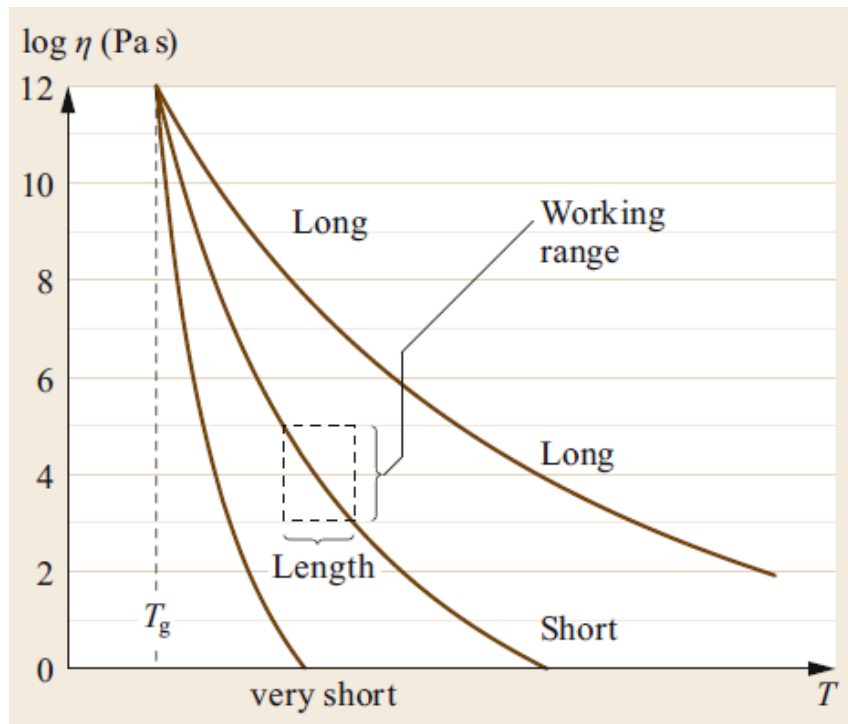


Figure 8 : Courbes de viscosité pour trois verres dont l'intervalle de travail est très différent [17].

Dans le cas des verres courts, pour une température supérieure à celle de la température de transition vitreuse (Figure 8, very short), la viscosité du verre diminue rapidement, ces verres possèdent par conséquent un intervalle de travail (working range) restreint. En revanche pour des verres longs (Figure 8, long), la viscosité diminue plus lentement au-delà de T_g , ce qui les rend plus facile à mettre en forme, la gamme de températures de travail étant plus grande.

I.1.4. Propriétés d'optiques linéaires

L'exploitation des verres optiques repose principalement sur leurs propriétés de transmission. Celles-ci sont déterminées par des propriétés intrinsèques et extrinsèques aux matériaux.

I.1.4.1. Propriétés intrinsèques

La fenêtre de transmission d'un verre est principalement délimitée par deux phénomènes d'absorption intrinsèques qui dépendent de la composition du verre. L'absorption due aux

transitions électroniques aux courtes longueurs d'onde et l'absorption multiphonon aux grandes longueurs d'onde.

Aux courtes longueurs d'onde (UV-Visible pour les oxydes), le rayonnement est absorbé quand les photons possèdent une énergie suffisamment importante pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. On parle donc d'absorption due aux transitions électroniques internes. Cette énergie, appelée énergie de gap (E_{Gap}), détermine donc la limite de transmission des verres aux courtes longueurs d'onde (λ_{Gap}).

$$\lambda_{Gap} = \frac{h \cdot c}{E_{Gap}} \quad (1)$$

Avec h la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide.

Dans l'infrarouge, l'absorption est due à l'interaction de la lumière avec les modes de vibrations moléculaires internes au verre, on parle alors de l'absorption multiphonon. Cette absorption peut être décrite comme la résultante d'une résonance entre un oscillateur harmonique (liaison cation-anion) et d'une onde électromagnétique à la fréquence ν , d'après la relation suivante :

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

Avec μ la masse réduite de l'anion et du cation considérés et k la constante de rappel entre ces deux ions. La fréquence de coupure peut donc être réduite de deux manières :

- En choisissant des éléments plus lourds donc en augmentant la masse réduite.
- En diminuant la force de liaison en privilégiant des liaisons ioniques.

La Figure 9 montre la fenêtre de transmission de différentes familles de verre, y compris la limite dans l'infrarouge limitée par la coupure multiphonon. La masse réduite dans les verres de chalcogénures (ex : séléniures) est plus grande que celle dans les verres d'oxydes, la fréquence de vibration des phonons est alors plus petite dans le cas des chalcogénures, par la suite la longueur d'onde correspondante est décalée dans l'IR. De façon générale, plus la masse réduite (μ) des éléments constituant le verre est importante, plus la longueur d'onde de coupure multiphonon se décale dans l'IR.

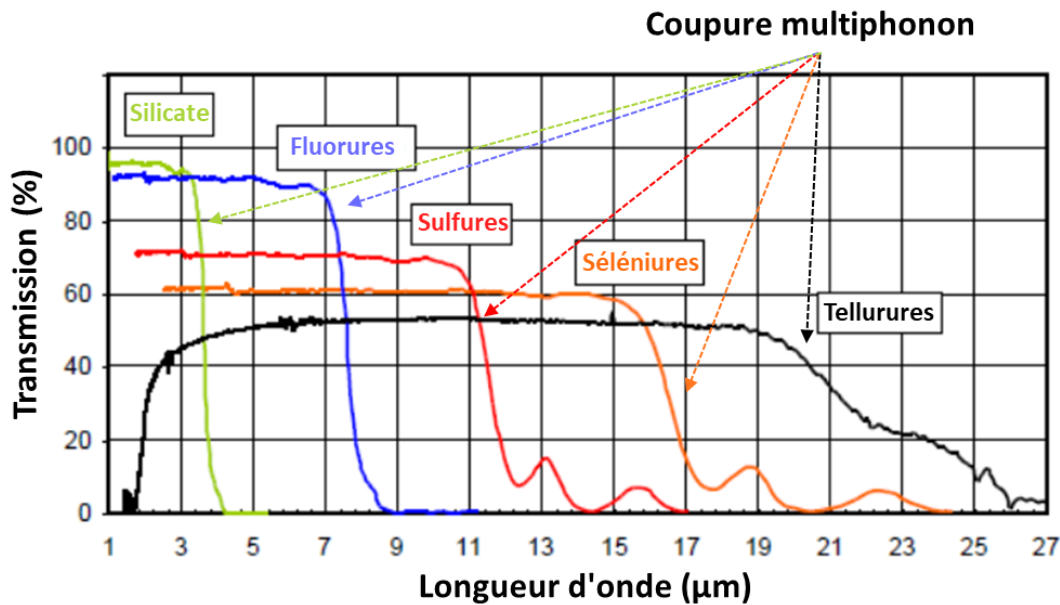


Figure 9 : Spectres de transmission de différentes familles de verre. Modifié de [25]

I.1.4.2. Propriétés extrinsèques

Dans la fenêtre de transmission définie dans la section précédente, plusieurs phénomènes peuvent affecter la transparence des verres. Il peut tout d'abord s'agir des pertes par absorption dues à des impuretés telles que des ions de métaux de transition, des groupements hydroxyles ou des molécules atmosphériques comme le CO_2 . Ces dernières peuvent provenir des matières premières (précurseurs), ou encore des contaminations lors de la synthèse (atmosphère de synthèse, creuset). On distingue en plus deux types de perte par diffusion : la diffusion Rayleigh et la diffusion de Mie.

La diffusion Rayleigh est liée à de légères différences de densité au sein du matériau à l'échelle microscopique ou à la présence de défauts de tailles inférieures à la longueur d'onde de l'onde lumineuse, provoquant ainsi une diffusion de la lumière dans toutes les directions [26]. Elle se traduit par une perte d'intensité proportionnelle à $1/\lambda^4$, et est donc beaucoup plus importante aux courtes longueurs d'onde.

La diffusion de Mie [24, 27] est générée par des particules, des bulles ou des défauts de dimension similaires ou supérieures à la longueur d'onde de l'onde lumineuse. Elle est extrinsèque au matériau, généralement dûe au processus de synthèse. Comme pour la diffusion Rayleigh, elle présente une dépendance aux longueurs d'onde puisque son intensité varie proportionnellement à $1/\lambda^2$.

I.1.4.3. Mesure de la transmission

L'évolution de la transmission d'un verre en fonction de la longueur d'onde est déterminée à partir d'une mesure expérimentale. Cette mesure prend en compte les absorptions

intrinsèques et extrinsèques du verre. Pour un faisceau incident d'intensité I_0 qui traverse un échantillon de verre d'épaisseur l , l'intensité transmise (I) est donnée par la loi de Beer-Lambert suivante :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3)$$

Avec α le coefficient d'absorption linéaire et T la transmission du verre. Plus le verre est épais, plus l'intensité transmise est faible. Afin de tenir compte de l'épaisseur de l'échantillon, nous représentons la transmission par le coefficient d'absorption :

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln(T) \quad (4)$$

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

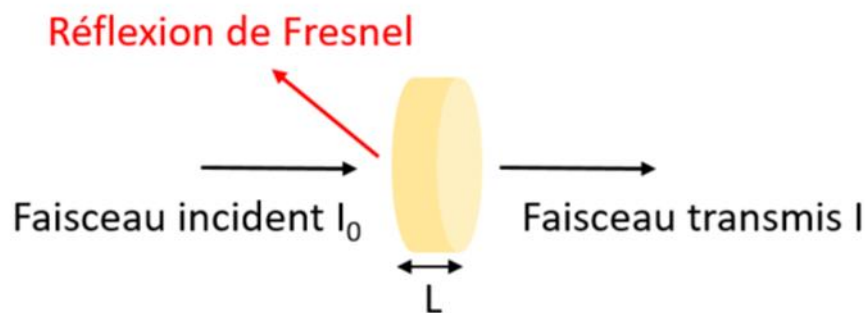


Figure 10 : Schéma de la propagation d'un faisceau lumineux à travers un échantillon d'épaisseur L .

La lumière réfléchie aux deux interfaces est appelée : pertes par réflexions de Fresnel. Elles dépendent de l'indice de réfraction du matériau et de l'indice du milieu où se fait la mesure. Afin de les prendre en compte, un facteur correctif (T_f) est appliqué à la mesure :

$$T_f = 1 - \left(\frac{n_{\text{verre}} - n_{\text{milieu}}}{n_{\text{verre}} + n_{\text{milieu}}} \right)^2 \quad (6)$$

Avec n_{milieu} l'indice du milieu où se fait la mesure (généralement dans l'air donc égale à 1) et n_{verre} l'indice de réfraction du verre. Le coefficient d'absorption s'exprime alors de la manière suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{T}{T_f^2} \right) \quad (7)$$

I.2. Les fibres optiques

I.2.1. Définition et histoire

Une fibre optique est un guide diélectrique ayant la propriété de guider la lumière sur une grande distance. Elle est généralement composée au minimum de deux verres avec des indices de réfraction différents, le cœur de la fibre d'indice de réfraction n_1 élevé et sa gaine d'indice n_2 d'indice de réfraction plus faible, comme représenté schématiquement sur la Figure 11. Elle est généralement obtenue par l'étirage à chaud d'un cylindre de verre (contenant le verre de cœur et de gaine) synthétisé au préalable et appelé préforme. Le guidage de la lumière tout au long de la fibre se base sur le principe de réflexion totale.

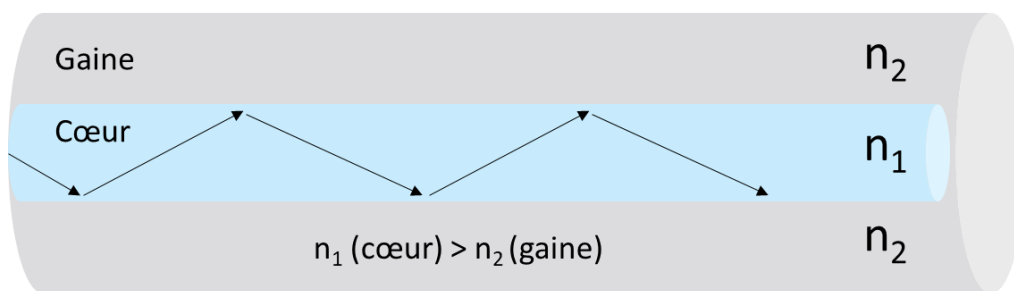


Figure 11 : Schématisation de la propagation d'un faisceau lumineux dans une fibre optique à saut d'indice.

Le développement des sources de lumière telles que les lasers et la généralisation de l'utilisation des fibres optiques a révolutionné les modes de transmission d'informations, de par le fort débit qu'elles offrent et leur large champ d'applications. Pour les fibres télécom à base de silice, l'enjeu a été d'atteindre une atténuation faible pour permettre le transport des signaux optiques sur de grandes distances. Partant en 1960 de 1000 décibels par kilomètre (dB/km), un verrou technologique est levé par la société Corning Glass [28] [1] en 1970, permettant de diminuer l'atténuation pour la première fois en-dessous de 20 dB/km. De nouveaux progrès dans la technologie de fabrication des fibres ont permis d'atteindre des pertes de seulement 0,15 dB/km à la longueur d'onde de 1,55 μm [29].

Le verre est le matériau le plus étudié pour le domaine de l'optique fibrée car il est facile de le mettre en forme, est isotrope et très résistant aux chocs thermiques et mécaniques. Les fibres optiques sont souvent utilisées en télécommunications mais leurs qualités remarquables (transparence optique, matrice d'accueil d'ions luminescents, faible poids, isolation électrique, insensibilité aux perturbations électromagnétiques, faible encombrement...) ouvrent d'autres champs applications dans des domaines variés : industriel (perçage, soudure...), médical (dissection, endoscopie...), militaire, robotique et aéronautique.

I.2.2. Les fibres optiques conventionnelles

I.2.2.1. Principe de guidage

Comme déjà cité précédemment, le guidage de la lumière dans la fibre repose sur le principe de réflexion totale. Pour que ce phénomène ait lieu deux conditions primordiales doivent être assurées. La première condition est que l'indice de réfraction du cœur soit supérieur à celui de la gaine ($n_1 > n_2$). La deuxième est que l'angle Φ formé par le faisceau incident avec la normale à l'interface cœur/gaine soit supérieur à un angle critique Φ_c donné par la relation suivante d'après la loi de Snell-Descartes :

$$\text{Sin}(\Phi_c) = \frac{n_2}{n_1} \quad (8)$$

La réflexion totale intervient pour $\Phi > \Phi_c$. La lumière est ainsi guidée au sein de la fibre par des réflexions totales successives à l'interface cœur/gaine (Figure 9).

Le paragraphe précédent définit les conditions de propagation du signal lumineux dans la fibre. L'ouverture numérique (ON) qui est une caractéristique de la fibre va définir les conditions d'injection du signal lumineux à l'extrémité d'une fibre. Elle est définie par $ON = n_0 \cdot \text{Sin}(\Theta_{\max})$ où n_0 est l'indice de réfraction du milieu entourant la fibre, et Θ_{\max} est l'angle d'incidence maximal à l'entrée de la fibre. Cet angle est appelé demi-angle d'ouverture et $2 \cdot \Theta_{\max}$ est appelé ouverture du cône d'acceptance [30] (Figure 12). Cet angle est défini en fonction de n_1 , n_2 et n_0 par la relation suivante.

$$\text{Sin}(\Theta_{\max}) = \frac{\sqrt{(n_1)^2 - (n_2)^2}}{n_0} \quad (9)$$

Si le milieu extérieur est l'air ($n_0 = 1$) la relation devient :

$$ON = \text{Sin}(\Theta_{\max}) = \sqrt{(n_1)^2 - (n_2)^2} \quad (10)$$

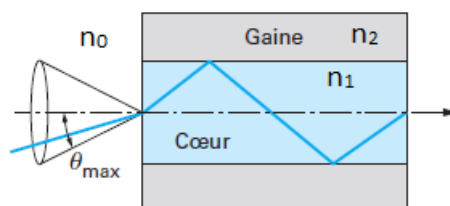


Figure 12 : Schéma caractérisant l'ouverture numérique (cône d'acceptante) d'une fibre optique [31].

Tous les rayons lumineux se trouvant dans le cône d'angle $2\theta_{\max}$ seront piégés et guidés au sein de la fibre. Plus l'ouverture numérique d'une fibre est grande, plus le nombre de rayons lumineux qui pourront être guidés dans la fibre optique sera élevé.

I.2.2.2. Les différents types de fibres optiques

Les fibres optiques peuvent être classées en trois catégories selon leur profil transversal d'indice de réfraction : les fibres multimodes à saut d'indice, les fibres multimodes à gradient d'indice et les fibres monomodes. Ces trois types de fibre se distinguent principalement par la taille du cœur et de la gaine ainsi que par leur profil d'indice qui représente la variation d'indice entre le cœur et la gaine de la fibre. Sur la Figure 13, la variation ces propriétés est illustrée.

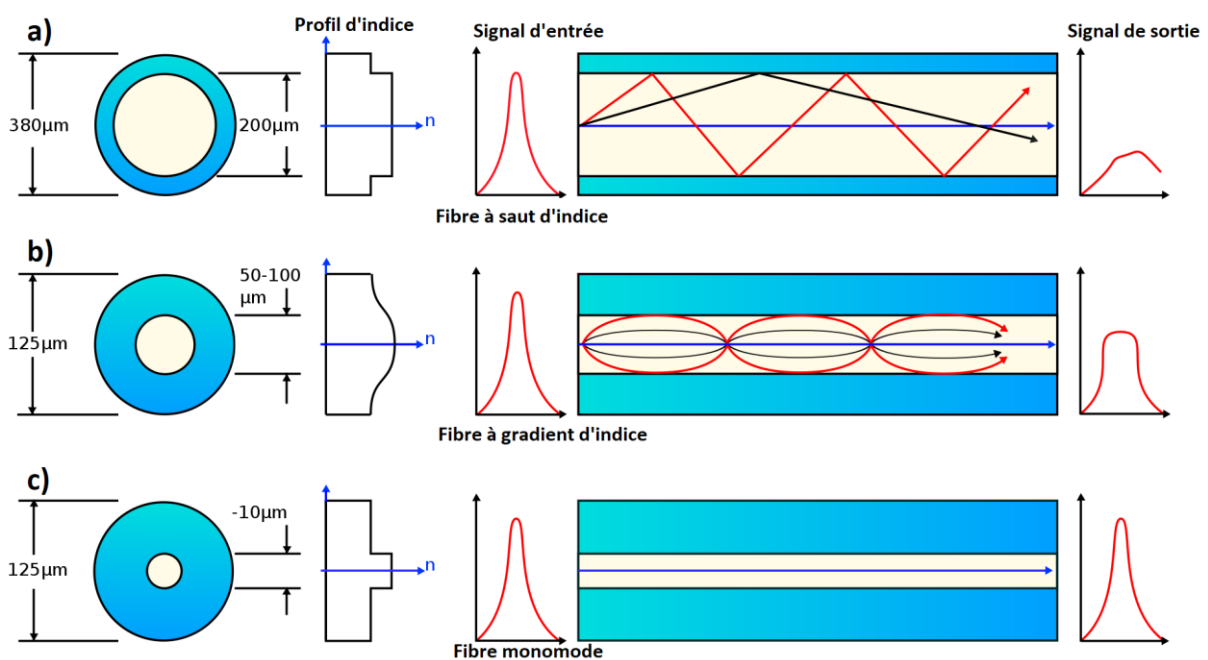


Figure 13 : Schématisation des dimensions, du profil d'indice et des signaux optiques à l'entrée et à la sortie d'une fibre (a) multimode à saut d'indice (b) multimode à gradient d'indice (c) monomode.

[32]

Les fibres multimodes à saut d'indice (Figure 13.a) possèdent un gros cœur. Cependant, l'existence de plusieurs modes de propagation entraîne un étalement temporel des impulsions (dispersion intermodale) [27] ce qui aboutit à des atténuations importantes dans la fibre.

Les fibres multimodes à gradient d'indice (Figure 13.b) possèdent un cœur plus petit que ceux à saut d'indice. Elles sont développées pour minimiser l'effet de dispersion intermodale sans trop réduire l'ouverture numérique. L'indice du matériau du cœur n'est pas constant mais diminue d'une façon continue au fur et à mesure qu'on se rapproche de la gaine.

Cette variation d'indice influe sur la direction des rayons lumineux, qui auront une forme sinusoïdale. Les rayons qui suivent un trajet plus long passent dans des milieux d'indice plus faible et se propagent donc à des vitesses plus grandes, ce qui diminue les effets de la dispersion intermodale [30]. Les atténuations sur ce type de fibre sont moins importantes que sur les fibres à saut d'indice.

Les fibres monomodes, (Figure 13.c) comme leur nom l'indiquent, n'autorisent la propagation que d'un seul mode. Les atténuations sur ce type de fibre sont faibles.

A partir de la fréquence normalisée "V" il est possible de déterminer le nombre de modes guidés dans une fibre. Elle a pour expression :

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{(n_1)^2 - (n_2)^2} \quad (11)$$

Avec a le rayon du cœur de la fibre, n_1 et n_2 l'indice du cœur et de la gaine respectivement. Le nombre de modes optiques guidés N peut alors s'exprimer en fonction de V par la relation suivante :

$$N = \frac{V^2}{2} \quad (12)$$

Pour avoir seulement le mode fondamentale (fibre monomode) qui se propage au sein de la fibre il faut satisfaire la condition : $V < 2,405$ [26].

I.2.3. Origine des pertes optiques dans les fibres

Dans les fibres optiques le signal initial injecté dans le cœur s'affaiblit au fur et à mesure qu'il se propage. L'atténuation du signal dépend de la longueur traversée et de la qualité optique de la fibre. Le signal injecté va subir soit une perte d'amplitude (perte), soit un étalement en longueur d'onde (dispersion) [30]. Dans la partie précédente, la dispersion intermodale a été abordée. Elle résulte de l'étalement temporel des signaux subi d'après la différence de vitesse de propagation des différents modes pour une même longueur d'onde et qui mène à des atténuations dans la fibre. En effet, la dispersion du signal au sein d'une fibre peut être aussi attribuée à des dispersions chromatiques, qui donnent lieu à différentes vitesses de propagation des composantes d'une onde polychromatique.

Dans cette partie, nous aborderons les autres phénomènes aboutissant à l'affaiblissement du signal dans la fibre (schématisés dans la Figure 14), pour enfin introduire l'atténuation totale d'une fibre.

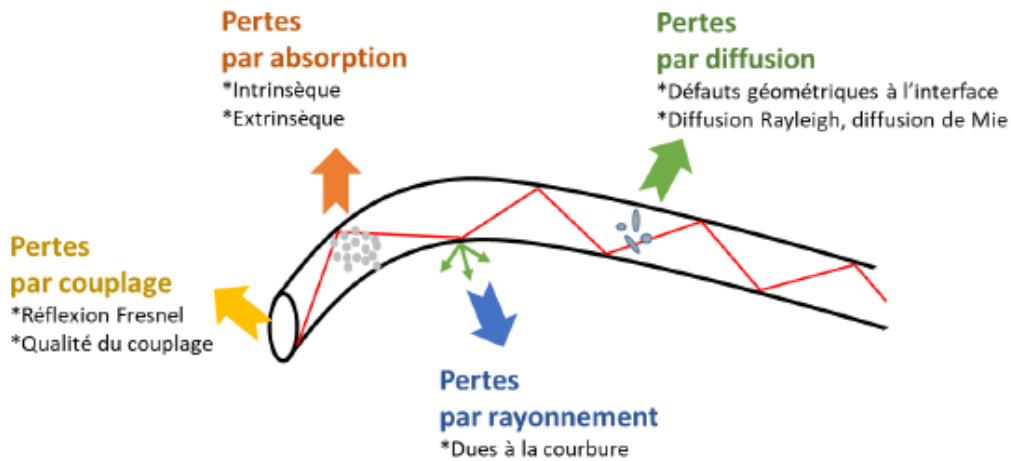


Figure 14 : Schématisation de différents types de pertes dans une fibre [24].

I.2.3.1. Les pertes par absorption et par diffusion

L'absorption optique des matériaux est due principalement à l'interaction entre l'énergie de l'onde incidente et celle caractéristique des liaisons chimiques des composés ou des transitions électroniques dans le verre (I.1.4.1) qui définit la fenêtre de transmission du milieu. De plus, dans cette fenêtre de transmission, il peut exister des pertes liées aux conditions de synthèse (impuretés, OH...) déjà introduit également dans cette partie.

En ce qui concerne les pertes par diffusion, comme pour les verres, les pertes dans les fibres dues à la diffusion sont principalement dues à la diffusion de Rayleigh et de Mie (I.1.4.2).

I.2.3.2. Les pertes par courbure

La lumière se propage dans la fibre suite à des réflexions totales dans le cœur. Cependant, la présence d'une courbure dans la fibre peut modifier l'angle d'incidence à l'interface cœur/gaine et ainsi briser les conditions de réflexion totale ce qui induit des fuites de signal par la gaine. Les pertes dues aux courbures peuvent être réduites par exemple en réduisant le diamètre du cœur.

I.2.3.3. Atténuation totale

La globalité des différents types de pertes cités ci-dessus mène à l'atténuation du signal injecté dans la fibre. Ils sont résumés schématiquement en Figure 14. L'atténuation totale de la fibre résultante est donnée par la relation suivante pour une longueur d'onde donnée :

$$\alpha_{\frac{dB}{m}} = \frac{10}{l} \log \left(\frac{P(\lambda)}{P_0(\lambda)} \right) \quad (13)$$

Où λ est la longueur d'onde, P_0 la puissance initiale injectée dans la fibre et P la puissance transmise et récupérée à la sortie de la fibre pour une fibre de longueur l (m).

Cette relation permet de représenter la variation de l'atténuation en fonction de la longueur d'onde comme nous le montre la Figure 15 pour une fibre de silice [33].

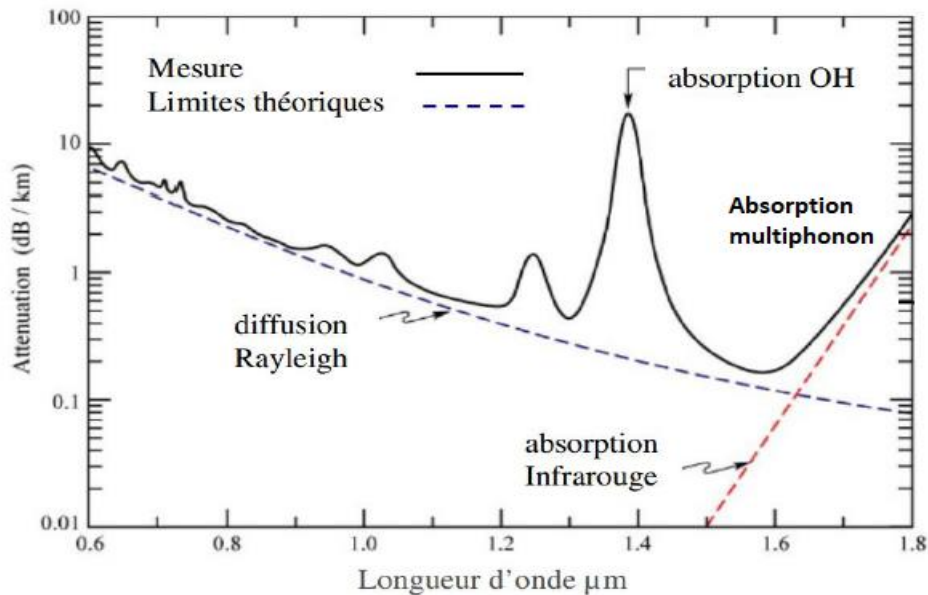


Figure 15 : Atténuation totale d'une fibre de silice. Modifié de [34]

Différentes contributions influencent à l'atténuation. Aux faibles longueurs d'onde nous trouvons les pertes dues à la diffusion Rayleigh, alors qu'aux plus hautes longueurs d'onde l'absorption multiphonon est prépondérante. L'absorption due aux transitions électroniques intrinsèques à la fibre se trouve ici à des longueurs d'onde inférieures à $0,6 \mu\text{m}$.

I.3. L'optique non linéaire

Cette partie aborde les notions de base de l'optique non linéaire qui vont être évoquées ultérieurement dans ce manuscrit. La plupart des notions évoquées ici sont extraites du livre "Lasers et optique non linéaire" par Christian Delsart [35] et du livre "Optique non linéaire" par François Hache [36].

I.3.1. Polarisation induite

La lumière est une onde électromagnétique qui peut être représentée par deux champs, un électrique (E) et l'autre magnétique (B). Suite à l'interaction hors résonance avec la matière, le champ électrique porté par l'onde électromagnétique va induire une variation du barycentre des charges entre le noyau (positif) et les électrons (négatifs) et ainsi induire à l'échelle moléculaire, un moment dipolaire oscillant à la même fréquence que l'onde incidente (cas d'intensité faible). L'aptitude d'un matériau à générer ces dipôles est appelée polarisabilité. Elle est caractérisée par la susceptibilité diélectrique $\chi^{(1)}$ du matériau, qui intervient dans la relation entre les champs électriques (E) et de polarisation (P). Dans le cas où l'intensité incidente est faible, la polarisation induite est proportionnelle à celle du champ, nous plaçant alors dans le cas d'un régime d'optique linéaire. A l'échelle macroscopique elle peut être exprimée de la manière suivante :

$$P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (14)$$

Pour des champs incidents de fortes intensités ($\sim 10^6$ V/m), les dipôles peuvent rayonner à des fréquences différentes de celles de l'onde incidente et la polarisation n'est plus proportionnelle au champ, nous parlons alors d'optique non linéaire (ONL). Dans ce cas, l'approximation linéaire ne suffit plus à décrire la réponse du nuage électronique. En tenant compte du régime non linéaire, la polarisation induite peut être développée et sera écrite de la manière suivante :

$$P = P^{(1)} + P_{NL} \quad (15)$$

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (16)$$

Avec ($P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E$) et ($P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots$) les termes linéaires et non linéaires respectivement de la polarisation, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ étant les susceptibilités non linéaires d'ordre 2 et 3 respectivement. L'ONL est donc l'étude des phénomènes qui interviennent lors de la modification des propriétés optiques suite à l'interaction de la matière avec une intensité lumineuse suffisamment intense.

Les premiers termes d'optiques non linéaires rencontrés sont, d'une part les effets de seconde ordre et d'autre part ceux du troisième ordre. Les phénomènes explorés dans la thèse sont la génération de seconde harmonique (Chapitre III) et la génération de supercontinuum (Chapitre IV) qui font intervenir respectivement la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 et la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 dans les verres.

I.3.2. Génération de seconde harmonique (SHG)

I.3.2.1. Introduction du tenseur $\chi^{(2)}$ et effet de la symétrie

Comme déjà mentionné plus haut, le Chapitre III de cette thèse traite de la génération de seconde harmonique dans les fibres. Il est donc important de décrire le tenseur $\chi^{(2)}$ qui relie la polarisation de second ordre au produit de deux champs électromagnétiques.

Si l'on désigne par i, j, k les coordonnées spatiales (x, y, z), le second terme de la polarisation s'exprime :

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (17)$$

Il s'agit donc d'un tenseur à 27 composantes. Dans cette notation, i se réfère à la polarisation, j et k aux champs électriques. Sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_z E_y \\ E_z E_x \\ E_x E_z \\ E_x E_y \\ E_y E_x \end{bmatrix} \quad (18)$$

Dans le cas de la génération de seconde harmonique, les champs E_j et E_k peuvent être intervertis, ce qui implique que $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$. La matrice se simplifie et s'écrit donc comme suit :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (19)$$

Le tenseur de susceptibilité possède plusieurs types de symétrie, dont la symétrie spatiale. Prenons le cas d'un milieu centrosymétrique possédant un centre d'inversion comme les matériaux vitreux. Cela signifie qu'après inversion, le milieu ne doit pas changer et donc le tenseur $\chi^{(2)}$ qui ne dépend que du matériau est invariant par cette transformation. Appliquons cette inversion à P et E :

$$P \rightarrow -P$$

$$E \rightarrow -E$$

Ainsi

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE \rightarrow -P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (-E)(-E)$$

$$-P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E)(E)$$

Or, selon le principe de Neumann, une opération de symétrie doit laisser le signe et l'intensité d'une propriété physique inchangés. Ici, l'inversion doit avoir changé le signe, ce qui n'est donc pas possible. Le seul cas où cette relation est vérifiée est celui où le $\chi^{(2)}$ est nul. De même, tous les ordres pairs de la susceptibilité diélectrique sont nuls dans les matériaux centrosymétriques.

Cependant, des signaux optiques de deuxième harmonique peuvent être observés dans les verres. Nous pouvons citer par exemple la diffusion élastique de seconde harmonique ou hyper Rayleigh, qui peut être mesurée dans tous les types de verres inorganiques. Ce signal de diffusion harmonique peut être lié à l'hyper polarisabilité moléculaire locale de second ordre. Ce signal est couramment utilisé comme outil spectroscopique pour étudier les milieux isotropes tels que les liquides ou les verres [37, 38]. Néanmoins, l'efficacité des réponses optiques de second ordre observées dans les verres restent très faibles ; elles peuvent difficilement être prises en compte pour les applications photoniques.

Pour induire des propriétés optiques de second ordre efficaces dans les verres, les approches les plus étudiées sont le « poling » optique et le « poling » thermique (électro-thermique). Ces approches permettent de briser la centrosymétrie des verres et ainsi d'induire une forte réponse non linéaire du second ordre. Elles sont basées sur l'application d'un champ électrique intense soit par irradiation laser (poling optique) soit par application d'un champ électrique en température (poling thermique).

1.3.2.2. Poling optique

Comme déjà évoqué dans la partie précédente, la polarisation induite non linéaire nécessite une intensité lumineuse suffisamment intense. C'est donc avec l'avènement du laser en 1960 que la communauté scientifique a disposé d'outils pour observer la réponse optique non

linéaire des matériaux. La génération de seconde harmonique (SHG) a été démontrée pour la première fois par Franken *et al.* en 1961 [3]. Un laser à rubis d'une longueur d'onde de 694 nm focalisé dans un échantillon de quartz cristallin a permis de mettre en évidence l'émission d'un signal à 347 nm. La première génération de seconde harmonique induite dans un verre a été obtenue en 1981 par injection simultanée d'un signal dans une fibre germanosilicate et d'un laser infrarouge Nd:YAG à la fréquence ω et 2ω [39] menant à la création d'une charge d'espace périodique induite par le laser incident interagissant avec la susceptibilité du troisième ordre du matériau. Peu de travaux sur le poling optique de verre ont été entrepris en raison de leur mauvaise stabilité du signal SHG dans le temps et de la faible amplitude de leur réponse optique du second ordre induite.

I.3.2.3. Poling thermique

Compte tenu des mauvais résultats obtenus par poling optique, les travaux de recherche se sont orientés vers d'autres techniques de poling pour induire une réponse non linéaire de second ordre dans les matériaux centrosymétriques, tels que les verres. En 1991, l'équipe de Myers a démontré pour la première fois la génération de seconde harmonique après un traitement de polarisation thermique [40] à la surface d'un verre de silice. Le traitement de poling thermique conduit en effet à une zone de charge d'espace appauvrie en cations mobiles de quelques micromètres à la surface du verre, zone qui devient le siège de la non linéarité d'ordre deux. Cette différence de compositions de surface du verre a été mise en évidence pour la première fois par Tof-SIMS par Alley *et al* [41].

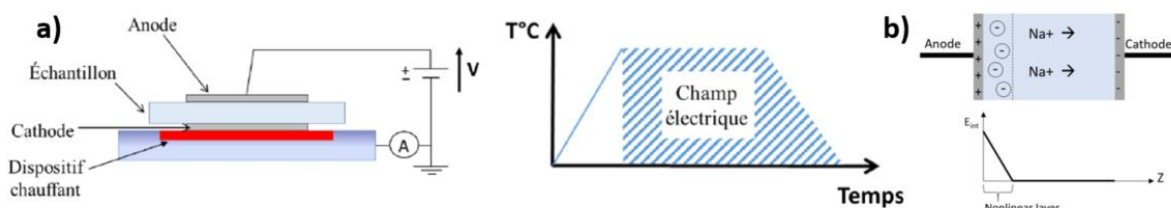


Figure 16 : (a) Schéma du montage et du principe du traitement de polarisation thermique (b) migration des charges lors du poling [42].

Le principe du traitement de polarisation thermique est schématisé dans la Figure 16. L'échantillon (verre, couche mince, fibre...) est placé entre deux électrodes et est porté à une température suffisamment haute pour activer la mobilité des ions tels que les cations d'alcalins. Lorsque la température voulue est atteinte, un fort champ électrique statique (DC) est appliqué entre les deux électrodes (Figure 16.a) pendant 30 min à une heure, ce qui va provoquer le

déplacement des cations de l'anode vers la cathode. L'échantillon est ramené à la température ambiante puis le champ électrique est coupé. Suite à ce traitement une couche déplétée en cations sur quelques microns est créée du côté de l'anode, celle-ci présentant des propriétés non linéaires d'ordre 2. Les paramètres du traitement (tension, température, temps, atmosphère) et la composition du verre jouent un rôle important sur l'épaisseur de la zone déplétée et l'efficacité de la réponse optique du second ordre [43, 44].

I.3.2.4. Origine de la réponse optique du second ordre

La détermination de l'origine du signal de seconde harmonique dans un verre polarisé thermiquement a donné lieu à de nombreux travaux. Dès la découverte de cette réponse non linéaire, deux phénomènes ont été proposés pour expliquer le poling thermique dans les verres [45] :

$$\chi^{(2)} = N \cdot \beta \cdot L(E_{loc}) + 3 \cdot \chi^{(3)} \cdot E_{int} \quad (20)$$

$\chi^{(2)}$: susceptibilité induite du second ordre

$\chi^{(3)}$: susceptibilité intrinsèque au verre du troisième ordre

E_{int} : champ électrique statique induit sous la zone polarisée

N : nombre d'entités par unité de volume

β : hyperpolarisabilité microscopique

L : facteur d'orientation $\in [0 ; 1]$

E_{loc} : champ local des entités orientées

Le premier phénomène pouvant expliquer l'origine de la réponse optique provenant du poling est décrit par le premier terme de l'équation 20. Il considère la réorientation unidirectionnelle des entités hyperpolarisables avec le champ électrique. Nous sommes ici plutôt dans le cas du poling appliqué aux matériaux polymères [46, 47].

Le deuxième phénomène est décrit par le second terme de l'équation précédente. Ici, la susceptibilité induite du second ordre provient de l'interaction du champ électrique statique (E_{int}) induit par les migrations des porteurs de charges positifs et la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 ($\chi^{(3)}$) intrinsèque au verre. Le mécanisme est dit de « seconde harmonique induite par un champ électrique » ou EFISH pour "Electric Field Induced Second Harmonic generation" en anglais. Ce champ va donc briser la centrosymétrie du verre et s'il est perpendiculaire à la surface du matériau polarisé, il induit une symétrie $C_{\infty v}$ (en notation internationale : ∞mm). Le tenseur $\chi^{(2)}$ représenté dans l'équation de polarisabilité (équation 19) pour cette symétrie s'écrit de manière simplifiée comme suit :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (21)$$

Loin de l'absorption du milieu, Kleinman propose une nouvelle approximation qui dit que :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (22)$$

Cela réduit considérablement le nombre de composantes indépendantes. Le tenseur $\chi^{(2)}$ pour un champ selon z n'a alors que deux composantes indépendantes et s'écrit comme suit :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{zxx}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (23)$$

Une autre notation plus simple est utilisée pour représenter le tenseur $\chi^{(2)}$:

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (24)$$

$\chi_{ijk}^{(2)}$ devient d_{il} avec $i = 1, 2, 3$ qui correspond respectivement à x, y, z et avec l :

	xx	yy	zz	yz = zy	xz = zx	xy = yx
l	1	2	3	4	5	6

Afin de différencier ces deux contributions, Kazanksky et Russel [48] étudièrent le rapport des valeurs relatives des deux composantes du tenseur non linéaire. Ils conclurent que dans le cas d'une réponse non linéaire provenant du mécanisme EFISH, la relation suivante se vérifie avec $d_{33}/d_{31} = 3$.

Bien que la réponse de seconde harmonique par réorientation d'entités hyperpolarisables existe, la réponse dans les verres polarisés est généralement liée à l'interaction du champ induit par la migration des charges avec la susceptibilité non linéaire d'ordre 3.

I.3.2.5. Propagation d'une onde lumineuse et accord de phase

Considérons une onde lumineuse de fréquence ω , le champ électrique porté par l'onde s'écrit :

$$E(\omega) = E_0 e^{i(kr - \omega t)} \quad (25)$$

Dans le cas où un seul champ est impliqué, si cette onde entre en interaction avec un milieu présentant une réponse du second ordre, le deuxième terme de la polarisabilité (équation 16) se développe ainsi de la façon suivante :

$$P^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0 e^{i(kr - \omega t)} E_0 e^{i(kr - \omega t)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 e^{i(2kr - 2\omega t)} \quad (26)$$

Il suit donc que la propagation d'une onde lumineuse à la fréquence ω dans un milieu présentant une réponse du second ordre entraîne une génération de seconde harmonique (2ω) dont l'intensité peut être exprimée de la manière suivante :

$$I_{2\omega} = \frac{\omega^2}{2 \varepsilon_0 c^3} \frac{1}{n_{2\omega} n_\omega^2} |\chi^{(2)}|^2 L^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right)^2} I_\omega^2 \quad (27)$$

Avec :

ε_0 : permittivité du vide

c : célérité de la lumière dans le vide

n_ω et $n_{2\omega}$: indice de réfraction du verre à ω et 2ω respectivement

L : épaisseur de la zone non linéaire

$$\Delta k = 2k - k_2 = \frac{2\omega (n_\omega - n_{2\omega})}{c}$$

I_ω : intensité de l'onde fondamentale

Cette intensité $I_{2\omega}$ dépend de plusieurs paramètres, dont Δk qui représente la différence des vecteurs d'onde de l'onde fondamentale et de l'onde harmonique. Si l'on prend compte Δk , deux cas sont possibles :

- Si le milieu n'est pas dispersif (donc $n_\omega = n_{2\omega}$) on a accord de phase et donc l'intensité du signal tend vers l'infini.
- Si le milieu est dispersif ($n_\omega \neq n_{2\omega}$) on est hors accord de phase (cas général) et l'intensité présente des maxima et des minima. Le maximum correspond à une longueur de propagation $L = (2n+1) \cdot L_c$ avec L_c dit la longueur de cohérence et qui correspond à la distance à laquelle un déphasage de π est induit entre les deux ondes.

$$L_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right| \quad (28)$$

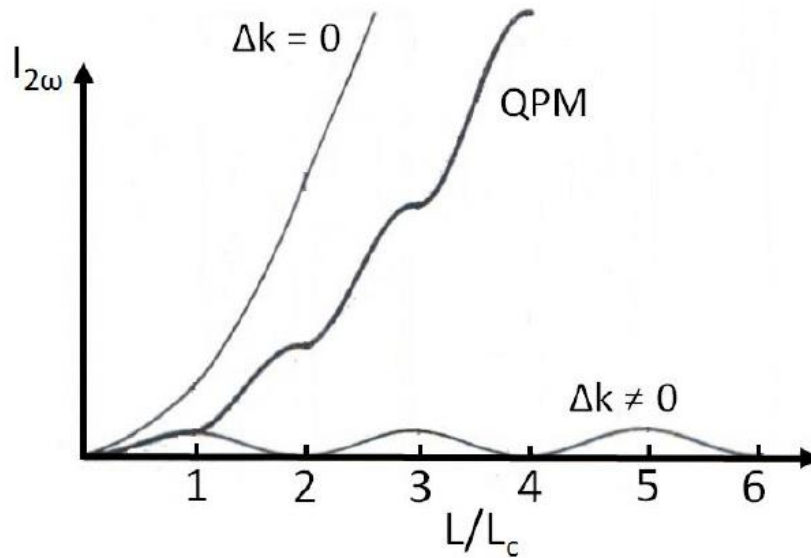


Figure 17 : Schématisation de l'intensité de l'harmonique ($I_{2\omega}$) en fonction de L/L_c dans le cas d'accord de phase ($\Delta k=0$), hors accord de phase ($\Delta k \neq 0$) et dans le cas de quasi accord de phase (QPM).

La Figure 17 montre la variation de l'intensité de la seconde harmonique en fonction de L/L_c pour ces deux cas. On constate également que dans le cas de l'altération des zones présentant une réponse de seconde harmonique avec celle n'en présentant pas, l'amplitude de l'onde harmonique continue à croître au lieu de décroître ; nous parlons dans ce cas de quasi-accord de phase (QPM). La seule condition à vérifier est d'avoir L égal à L_c .

I.3.3. Génération de supercontinuum

Sous l'effet de la propagation d'une puissante impulsion laser dans un milieu (fibre) fortement non linéaire, de nouvelles fréquences apparaissent et un élargissement spectral de l'impulsion est observé à la sortie de la fibre. Ce phénomène est appelé génération de supercontinuum (GSC). Ce processus peut être exploité pour réaliser des sources polychromatiques de lumière de l'UV à l'IR lointain (les sources supercontinuum).

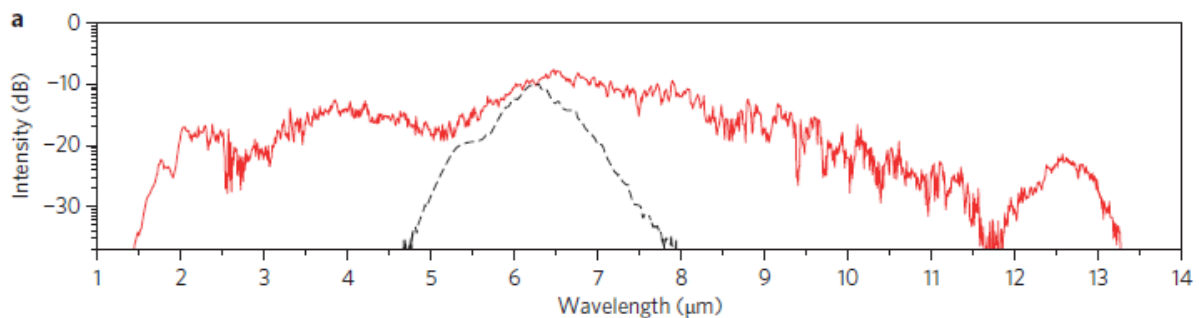


Figure 18 : Génération de supercontinuum dans une fibre chalcogénure [49].

La Figure 18 représente un SC généré entre 1,4 et 13,3 μm dans une fibre de chalcogénure avec une longueur d'onde d'excitation à 6,3 μm [49].

Le Chapitre IV de cette thèse traite de la génération de supercontinuum dans les fibres, il est donc important d'introduire les effets non linéaires conduisant à ce phénomène d'élargissement spectral. Comme évoqué dans la partie I.3.1, sous l'effet d'un champ électrique, un matériau vitreux se polarise. Si l'intensité du champ incident est suffisamment intense, une réponse non linéaire proportionnelle au carré ou au cube de l'intensité du champ peut avoir lieu et la polarisation du milieu s'écrit :

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (29)$$

Les ordres pairs de la susceptibilité dans les verres, en l'absence de traitement de polarisation thermique par exemple, sont nuls. Le premier terme qui peut être responsable des effets non linéaires est donc le terme d'ordre trois. Les effets exploités pour la génération de supercontinuum dans les fibres optiques découlent donc principalement de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3. La polarisabilité au troisième ordre s'écrit alors comme suit :

$$P^{(3)}(\omega_4) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3) \quad (30)$$

L'onde de fréquence ω_4 créée par l'interaction des champs électriques vérifie la loi de conservation de l'énergie :

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \quad (31)$$

Il s'agit donc d'un mélange à quatre ondes de fréquence ω_i ($i = 1, 2, 3, 4$). Pour définir la susceptibilité du troisième ordre en spécifiant les 4 ondes, la notation suivante est utilisée : $\chi^{(3)}(\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$.

Tableau 2 : Effets particuliers du mélange à quatre ondes.

1 ^{er} cas : $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$	Génération de troisième harmonique
2 nd cas : $\chi^{(3)}(-\omega, \omega_p, -\omega_p, \omega)$	Variation de l'indice de réfraction

Dans le cas du mélange à 4 ondes, deux effets particuliers peuvent être distingués. Dans le premier cas, si $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$, et par la suite $\omega_4 = 3\omega$, cet effet correspond à la génération de troisième harmonique. Le second cas correspond à la variation d'indice induit sous l'effet du champ exciteur intense dans le cas où $\omega_1 = -\omega_2 = \omega_p$ et $\omega_3 = \omega$. Un cas

dégénéré du second cas peut exister quand $\omega_p = \omega$, par la suite le tenseur s'introduit comme suit : $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ et on parle d'effet Kerr optique.

L'interaction entre un champ intense et un milieu présentant une réponse non linéaire du troisième ordre se traduit donc par l'apparition de nouvelles fréquences d'où la modification du spectre de l'impulsion lumineuse incidente. Deux types de phénomènes peuvent expliquer l'apparition de nouvelles fréquences : l'effet Kerr optique et la diffusion Raman.

I.3.3.1. Effet Kerr optique

L'effet Kerr est un processus élastique, c'est à dire sans échange d'énergie entre le faisceau incident et la matière. Il entraîne, lorsque l'intensité de champ incident est importante, une modification de l'indice de réfraction du verre. Ce dernier dépendra donc de l'intensité incidente [I (w.m^{-2})] et de l'indice non linéaire et se décrit de la manière suivante :

$$n(I) = n_0 + n_2 \cdot I \quad (32)$$

Où n_0 est l'indice de réfraction linéaire du verre et n_2 (en $\text{m}^2 \cdot \text{w}^{-1}$) l'indice non linéaire.

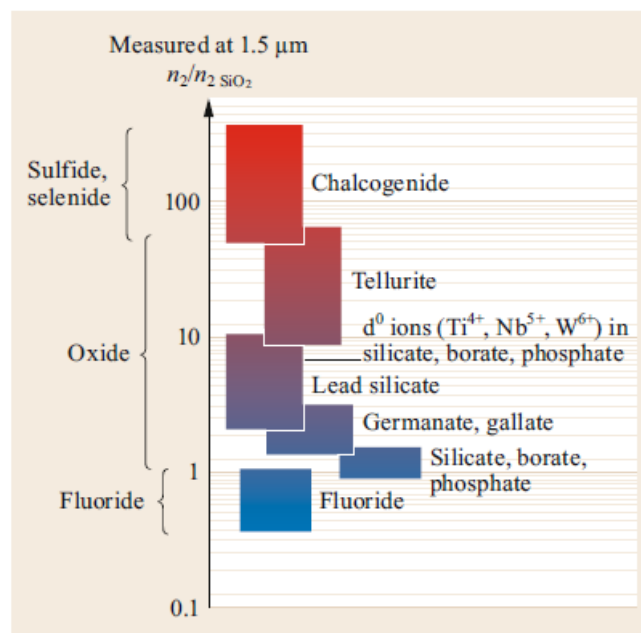


Figure 19 : Ordre de grandeurs de l'indice non linéaire pour différentes familles de verres [17].

Un ordre de grandeur de l'indice non linéaire des différentes familles de verres est représenté dans la Figure 19 en fonction de celui de la silice vitreuse. L'introduction des ions de transition d^0 augmente fortement l'indice non linéaire [50, 51]. Les composés à base d'oxydes possédant

des paires d'électrons libres ns^2 peuvent aboutir à des réponses optiques non linéaires plus de 10 fois supérieures à la silice. C'est le cas des verres tellurites par exemple. Ces verres, qui peuvent être élaborés avec des concentrations très élevées de TeO_2 (> 90% molaire), montrent des réponses non linéaires très importantes [17]. Les verres de chalcogénures (sulfures, sélénures, tellures) présentent les plus grands indices non linéaires. Le verre As_2S_3 , par exemple a un indice non linéaire n_2 à $1,5 \mu m$ 80 fois supérieure à celui de la silice. Plus l'indice non linéaire est élevé, plus l'effet Kerr est important.

De l'effet Kerr optique découle plusieurs effets non linéaires, parmi lesquels on peut citer : l'automodulation de phase (SPM : self-phase modulation), l'intermodulation de phase (XPM : cross phase modulation) et le mélange à quatre ondes (FWM : four wave mixing).

Les intensités nécessaires pour induire une variation de l'indice ne sont atteignables qu'avec des lasers pulsés. Le profil temporel d'intensité $I(t)$ des pulses laser est considéré comme gaussien et va donc induire une variation d'indice en fonction de l'intensité du pulse à l'instant t (Figure 20). Cette variation temporelle d'indice va entraîner à son tour un décalage de phase de l'impulsion provoquant ainsi un élargissement spectral de l'impulsion. Ce phénomène est dit auto-induit parce qu'il est issu de l'onde elle-même.

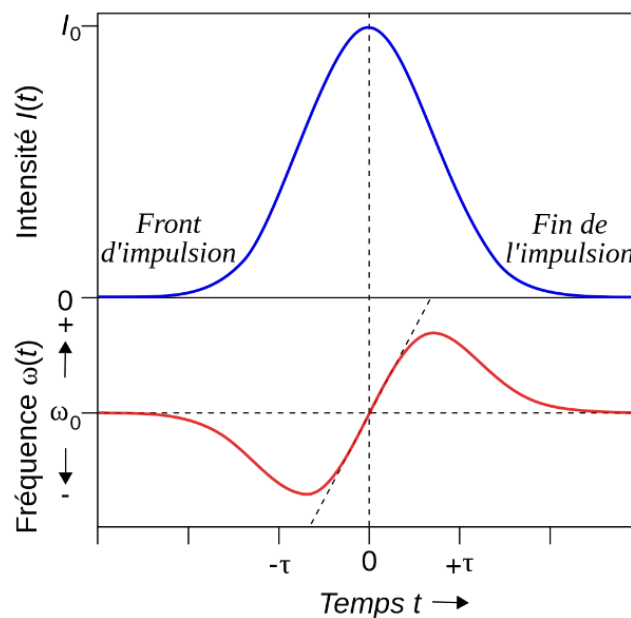


Figure 20 : Changement de fréquence (courbe rouge) d'une impulsion gaussienne (courbe bleue) dû à une automodulation de phase [27].

Comme l'illustre la Figure 20, ce processus non linéaire se traduit par un décalage des composantes spectrales rouges (basses fréquences) vers le front de l'impulsion et des composantes spectrales bleues (hautes fréquences) vers la fin de l'impulsion. Cela conduit à

un élargissement spectral symétrique par rapport à l'impulsion. Dans un régime de dispersion anormale ce phénomène va dans le sens inverse, les effets induits par l'automodulation de phase sont donc compensés par la dispersion. La conjugaison de ces deux phénomènes conduit à une impulsion dont le profil temporel est invariant au cours de la propagation. Cette impulsion de faible dispersion est appelée "solitons temporels". Elle est suffisamment intense pour exciter un effet non linéaire qui va compenser l'effet de la dispersion [52].

La XPM est similaire à la SPM mais se produit lorsqu'au-moins deux impulsions se propagent dans un même milieu non linéaire. Les modulations de phase proviennent de la variation d'indice causée par l'intensité de la première impulsion et ainsi par celle de l'impulsion copropagative.

Le FWM est également un processus purement élastique au cours duquel deux impulsions de fréquences différentes (ω_1 et ω_2) se propagent dans un milieu non linéaire. Elles vont générer deux nouvelles fréquences (ω_3 et ω_4) tout en respectant le principe de la conservation de l'énergie totale du système.

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4 \quad (33)$$

I.3.3.2. Diffusion Raman

Contrairement à l'effet Kerr, l'effet Raman est un processus inélastique. Il est issu d'un échange énergétique entre la matière et l'impulsion lumineuse. Les entités moléculaires sont excitées par l'énergie apportée par la source incidente, et se désexcitent en générant un photon décalé en fréquence. Deux cas se présentent :

- Un photon incident (ν_p) peut perdre de l'énergie au profit d'un photon émis (ν_{stokes}) de plus faible énergie et d'un phonon. On parle de la diffusion Raman stokes.
- Le photon incident (ν_p) peut aussi combiner son énergie avec un phonon pré-existant et permettre la génération d'un photon d'énergie supérieure ($\nu_{\text{anti-stokes}}$). On parle de la diffusion Raman anti-stokes.

La lumière diffusée est donc décalée soit vers les hautes, soit vers les basses longueurs d'onde. Ces processus sont décrits dans la Figure 21. Le décalage (stokes ou anti-stokes) en fréquence dépend de la matière et lui est caractéristique, il est donc propre au matériau excité.

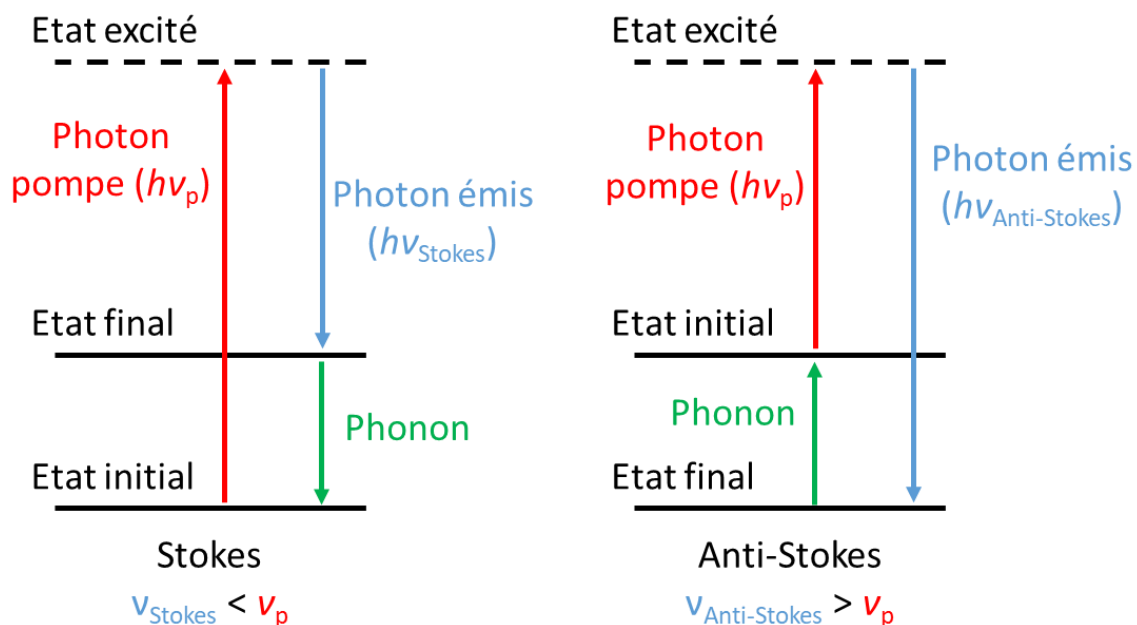


Figure 21 : Schématisation du principe de la diffusion Raman.

Dans le cas du décalage Stokes, le signal du photon émis peut être amplifié par un faisceau de pompe si la différence d'énergie entre les deux faisceaux correspond aux modes vibrationnels du milieu. Ce phénomène est dit « effet Raman stimulé », et fait intervenir trois ondes pour en créer une quatrième ; il s'agit donc aussi d'un processus de mélange à 4 ondes : $\chi^{(3)}(-\omega_s, \omega_p, -\omega_s, \omega_p)$. L'efficacité de cet effet est quantifiée par le gain Raman noté G_R . Pour la silice par exemple, le spectre de gain Raman s'étend sur 25 THz avec un maximum décalé de 13,2 THz de la longueur d'onde d'excitation [17].

1.3.3.3. Dynamique de GSC et équation de Schrödinger

Tous les effets non linéaires mentionnés ci-dessus contribuent à l'élargissement spectral des impulsions lumineuses interagissant avec un milieu non linéaire. L'efficacité du supercontinuum dépend fortement du régime temporel de la source d'excitation et de la longueur d'onde de cette dernière.

En cas de dispersion normale, la GSC est principalement due à l'automodulation de phase favorisée par des impulsions ultra-courtes (femtosecondes) [53]. Pour des impulsions plus longues, de l'ordre de quelques picosecondes, l'ampleur de l'effet Raman sur le GSC est plus importante [54]. En régime de dispersion anormale, l'élargissement est principalement étendu par la dynamique solitonique vers les hautes longueurs d'onde. Sachant qu'une fois le régime solitonique atteint, un accord de phase avec transfert d'énergie vers les plus basses longueurs d'onde pourra avoir lieu, le phénomène étant dit "d'ondes dispersives" [55, 56].

En plus de la non-linéarité intrinsèque au matériau, la longueur de la fibre peut influencer l'efficacité de la génération d'un supercontinuum, soit en l'amplifiant par effet cumulatif, soit en le limitant par l'effet des pertes.

$$\frac{\partial A(z, t)}{\partial z} + \frac{\alpha}{2} A(z, t) - \sum_{k \geq 2} \frac{i^{k+1}}{k!} \beta^k \frac{\partial^k}{\partial T^k} A(z, t) = i\gamma_{NL} \left(1 + \frac{i}{\omega_0} \frac{\partial}{\partial T} \right) A(z, t) \int_{-\infty}^{+\infty} R(t') |A(z, t - t')|^2 dt' \quad (34)$$

La propagation des impulsions dans la fibre optique et les phénomènes liés au GSC sont décrits par l'équation de Schrödinger généralisée (équation 34) [9, 57]. A est l'enveloppe de l'impulsion. La première partie de l'équation (à gauche) correspond à la propagation linéaire de l'impulsion. Le premier terme décrit la propagation, le second prend en compte les pertes du matériau (absorption, pertes de guidage...) et le troisième prend en compte les effets de la dispersion. La deuxième partie de l'équation (à droite) tient compte des différents effets non linéaires (effet Kerr, Raman...). Dans le terme non linéaire, nous retrouvons le coefficient non linéaire (γ_{NL}) qui traduit la capacité du matériau à générer des effets optiques non linéaires d'ordre 3 en fonction du guide.

$$\gamma_{NL} = \frac{2\pi n_2}{\lambda A_{eff}} \quad (35)$$

Ce terme γ_{NL} dépend de l'indice non linéaire du matériau et de l'aire effective de guidage.

I.4. Choix du matériau

Les principaux objectifs de cette thèse sont le développement de fibres de qualité optiques pour des applications non linéaires dans le proche IR. L'une des applications non linéaires visées est la génération de seconde harmonique par traitement de polarisation thermique. Dans le cas de la SHG induite par un champ électrique, la réponse non linéaire de second ordre est essentiellement due à l'interaction entre le $\chi^{(3)}$ intrinsèque du matériau et le champ interne induit. L'efficacité des verres vis à vis la génération de la seconde harmonique par polarisation thermique est donc proportionnelle à leur valeur de susceptibilité non linéaire de troisième ordre. L'une des autres applications visées est le développement de nouvelles sources de supercontinuum. Les mécanismes nécessaires à la GSC reposent sur la propagation de l'onde lumineuse dans un milieu présentant un $\chi^{(3)}$ élevé. Le matériau recherché doit donc être un verre présentant des propriétés adéquates pour sa mise en forme sous forme de fibre optique, ainsi que des propriétés non linéaires intéressantes.

Le groupe 3 "Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures" de l'ICMCB a particulièrement étudié ce type de verre comportant de fortes concentrations en oxyde de niobium. En 1992 Duceil [58] étudie les propriétés physico-chimiques des verres borophosphate ayant la composition $[(100-x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ avec x le pourcentage molaire des composés. Il trouve que leurs propriétés subissent des modifications remarquables avec l'addition du borate dans la matrice phosphate de sodium, en particulier l'évolution des températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_c) qui montrent des fortes discontinuités (Figure 22).

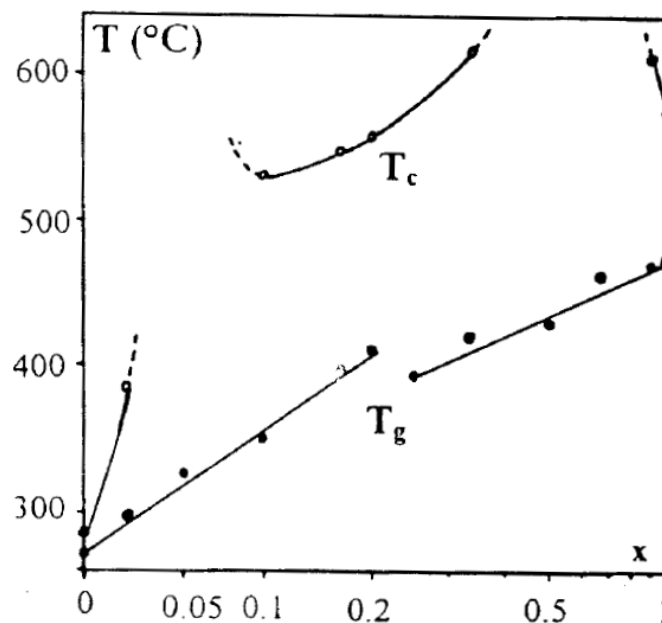


Figure 22 : Variations de la température de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_c) des verres de composition $[(1-x)\text{NaPO}_3 - (x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ [59]. L'axe des abscisses représente la fraction molaire de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

L'addition de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à NaPO_3 avec des quantités adéquates permet d'obtenir des verres avec des propriétés physico-chimiques nettement améliorées. Pour 5 %mol par exemple de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, T_c est indétectable ce qui signifie que le verre montre une stabilité vitreuse idéale. Duceil trouve aussi que la solubilité dans l'eau de ce verre est minimale en comparaison du métaphosphate de sodium. Néanmoins le rendement non linéaire d'un tel verre est faible.

Une étude de l'influence des oxydes des métaux de transition ayant l'orbitale d vide (d^0) sur l'indice non linéaire [60] montre que les ions de transition permettent d'augmenter n_2 ($X^{(3)}$). Cet indice diminue progressivement en allant du Ti^{4+} à V^{5+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} . Les ions Ti^{4+} et Nb^{5+} sont les plus connus pour leur capacité à augmenter l'indice non linéaire tout en gardant une grande transparence dans le visible, au contraire des autres ions qui peuvent

présenter plusieurs degrés d'oxydation stables. Les effets résultants de l'introduction de l'oxyde de titane (TiO_2) et de l'oxyde de niobium (Nb_2O_5) dans la matrice de borophosphate de sodium de composition $[0,95 \text{ NaPO}_3 - 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ ont été également étudiés au sein du groupe 3 [61]. Ces études révèlent que ce système de verre avec du Nb_2O_5 offre un intervalle de travail plus large (140°C) que celui avec du TiO_2 (70°C) pour une même concentration en ions de transition (40 %mol), ce qui confère aux verres une meilleure stabilité thermique nécessaire à son étirage. La matrice vitreuse ainsi étudiée sera $[(100-x) (0,95 \text{ NaPO}_3 - 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - (x) \text{ Nb}_2\text{O}_5]$.

Les verres fortement concentrés (40%) en cations polarisables comme Nb^{5+} présentent une non linéarité optique d'ordre 3 qui atteint pratiquement 27 fois l'indice non linéaire de la silice ($0,274 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$) [62] (Tableau 3). De plus ces verres présentent un écart entre la température de transition vitreuse et de cristallisation suffisamment large pour envisager l'élaboration de fibres optiques.

Tableau 3 : Indice linéaire et non linéaire pour les verres de composition $[(100-x) (0,95 \text{ NaPO}_3 - 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - (x) \text{ Nb}_2\text{O}_5]$. [62]

Composition (mol %)			n_0	$n_2 (10^{-19} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{w}^{-1})$
5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	95 NaPO_3		1,48	0,9
4,6 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	84,1 NaPO_3	11,3 Nb_2O_5	1,61	2,2
4,7 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	73,7 NaPO_3	21,6 Nb_2O_5	1,72	2,7
3,2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	59,8 NaPO_3	37,0 Nb_2O_5	1,84	5,2
2,9 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	57,7 NaPO_3	39,4 Nb_2O_5	1,89	7,3
2,8 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	54,2 NaPO_3	43,0 Nb_2O_5	1,96	8,0

La thèse a donc porté sur la matrice vitreuse de borophosphate riche en niobium $[(100-x) (0,95 \text{ NaPO}_3 - 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - (x) \text{ Nb}_2\text{O}_5]$, avec $x \geq 36\%$ le pourcentage molaire d'oxyde de niobium dans le verre (acronyme : BPN_x).

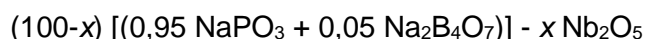
Chapitre II. Capacité de fibrage et optimisation des pertes dans les fibres borophosphate de niobium

II.1. Capacité de fibrage des verres borophosphate de niobium

Dans des travaux antérieurs, Cardinal *et al.* [63] démontrent que le $\chi^{(3)}$ des verres BPNx ($x = 0-43$ mol%) augmente avec la concentration d'oxyde de niobium tandis que leur stabilité thermique diminue. Les compositions de verre sélectionnées ici résultent d'un compromis entre ces deux critères. Les verres (BPNx) avec x compris entre 36 et 42% molaires présentent la réponse non linéaire la plus élevée tout en maintenant (théoriquement) la stabilité thermique requise pour être étirés sous forme de fibres optiques. Le but ici est donc de déterminer la limite supérieure de concentration en Nb_2O_5 dans un verre de BPNx permettant la réalisation de fibres optiques.

II.1.1. Synthèse des préformes

Dans un premier temps, la méthode de synthèse verrière d'une préforme monoindice est présentée dans le but d'étudier la capacité de fibrage de ces verres. La méthode de fabrication des préformes cœur/gaine par "stack-and-draw" sera également abordée ultérieurement dans le Chapitre IV. Les préformes sont synthétisées par la méthode conventionnelle de couler du verre dans un moule (méthode "cast in mold"). Comme explicité précédemment, la composition molaire nominale des verres étudiés est la suivante :



Afin d'étudier la capacité de fibrage de cette matrice vitreuse, une série de verres est élaborée en faisant varier le taux d'oxyde de niobium (x). Par la suite les préformes seront nommés $(\text{BPN}x)_C$. x représente le taux d'oxyde de niobium dans le verre, et l'indice "C" représente la méthode de synthèse, ici "C" pour une préforme coulée et par la suite "UC" pour une préforme non coulée.

Des précurseurs de pureté contrôlée sont utilisés pour la synthèse des verres :

- NaPO_3 (Alfa Aesar >98%)
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Alfa Aesar 99,5%)
- Nb_2O_5 (Alfa Aesar 99,9985%)

Ces derniers sont pesés et mélangés dans des proportions stœchiométriques avant d'être mis dans un creuset en platine. Le mélange est ensuite chauffé et maintenu à 1250°C pendant 2h. Le mélange est agité à plusieurs reprises afin d'assurer l'homogénéité chimique du verre, ce qui lui attribuera des propriétés identiques en tout point et une bonne qualité optique. Le

mélange liquide est ensuite trempé en le coulant dans un moule cylindrique de diamètre 10 mm préchauffé à $T_g - 20^\circ\text{C}$ afin de lui assurer sa forme. Le verre est maintenu dans le moule à cette température pour environ 7 heures avant d'être refroidi progressivement jusqu'à la température ambiante. Cette dernière étape, dite de recuit du verre (annealing), permet d'éliminer les contraintes mécaniques, le rendant ainsi plus résistant. Une schématisation du procédé de synthèse d'une préforme est présentée en Figure 23.

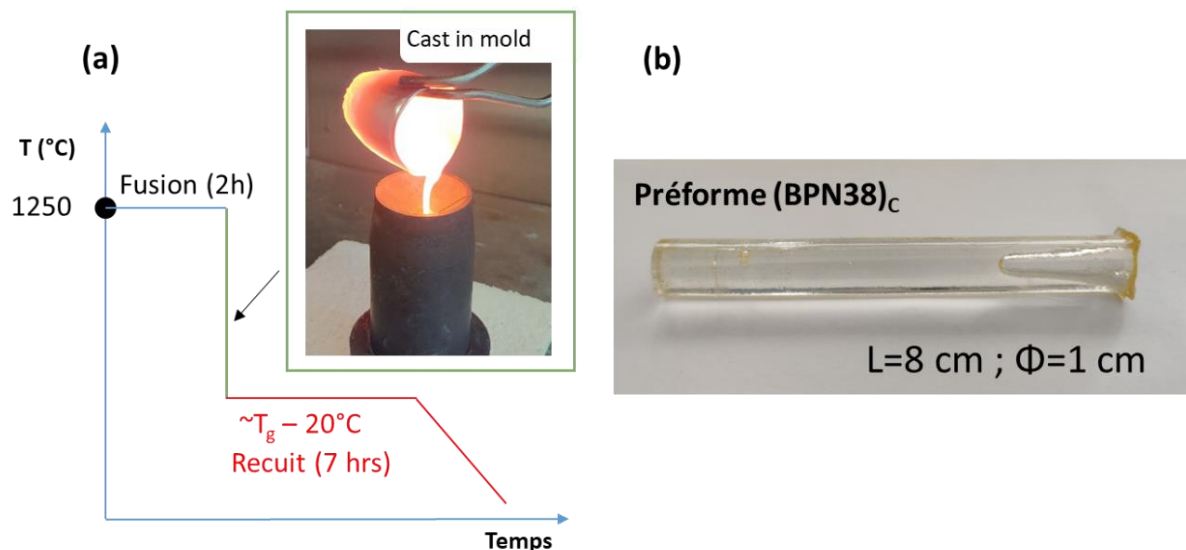


Figure 23 : (a) Schématisation de la synthèse d'une préforme monoindice par la méthode « Cast in mold » (Coulée). La partie rouge de la courbe présente le verre dans le moule. (b) Exemple d'une préforme de $(\text{BPN38})_c$.

Les préformes monoindices ainsi obtenues (10 mm de diamètre et 80 mm de longueur) seront par la suite utilisées pour les différentes caractérisations ainsi que pour tester la capacité de fibrage de ce système vitreux. Les compositions de verres étudiées sont résumées dans le Tableau 4.

L'ICP-OES (Inductively Conducted Plasma-Optical Emission Spectrometry) a été employée pour vérifier la composition des verres synthésés. Les mesures ont été faite avec un appareil Thermo Fisher Varian ICP/OES 720 ES. La comparaison entre les compositions nominales et mesurées pour chaque préforme indique des valeurs similaires à la précision de mesure prés. Par la suite, les compositions nominales et réelles seront considérées comme équivalentes.

Tableau 4 : Compositions nominales (% molaire et cationique) et composition élémentaire des préformes mesurée (% cationique) par ICP.

Echantillon	Compositions nominales (mol %)			Compositions nominales (% cationique)				Compositions mesurées (% cationique ± 0.5)			
	NaPO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Nb ₂ O ₅	Na	P	B	Nb	Na	P	B	Nb
(BPN36) _c	60,8	3,2	36	31,6	28,6	6,0	33,8	31,2	29,2	5,7	34,1
(BPN37) _c	59,85	3,15	37	31,1	28,2	5,9	34,8	30,8	28,7	5,5	35,0
(BPN38) _c	58,9	3,10	38	30,6	27,7	5,8	35,8	30,8	27,4	5,5	36,3
(BPN39) _c	57,95	3,05	39	30,2	27,3	5,7	36,8	30,3	27,9	5,2	36,6
(BPN40) _c	57,0	3,0	40	29,7	26,9	5,6	37,8	30,1	26,7	5,4	37,8
(BPN42) _c	55,1	2,9	42	29,2	26,1	5,4	39,8	29,5	26,2	5,2	39,7

II.1.2. Caractérisations des verres

II.1.2.1. Densité

La mesure de densité des verres est réalisée selon le principe de la poussée d'Archimède en immergeant les échantillons dans une solution de diéthylphtalate, dont la densité en fonction de la température est connue. La précision des mesures est estimée à ± 0,02 g/cm³.

$$\rho_{éch} = \rho_{sol}(T) \frac{m(air)}{m(air) - m(imm)} \quad (36)$$

Avec $\rho_{sol}(T)$ la densité du diéthylphtalate à une température donnée, $m(air)$ et $m(imm)$ la masse de l'échantillon dans l'air et immergé dans la solution respectivement.

La Figure 24 présente les valeurs de densité mesurées pour la série de verres BPNx. On remarque une augmentation quasi-linéaire de la densité avec le taux d'oxyde de niobium introduit dans la matrice vitreuse. La densité du BPN36 est de 3,44 g/cm³ et augmente jusqu'à atteindre 3,6 g/cm³ pour le BPN42, ce qui est en accord avec la littérature [51].

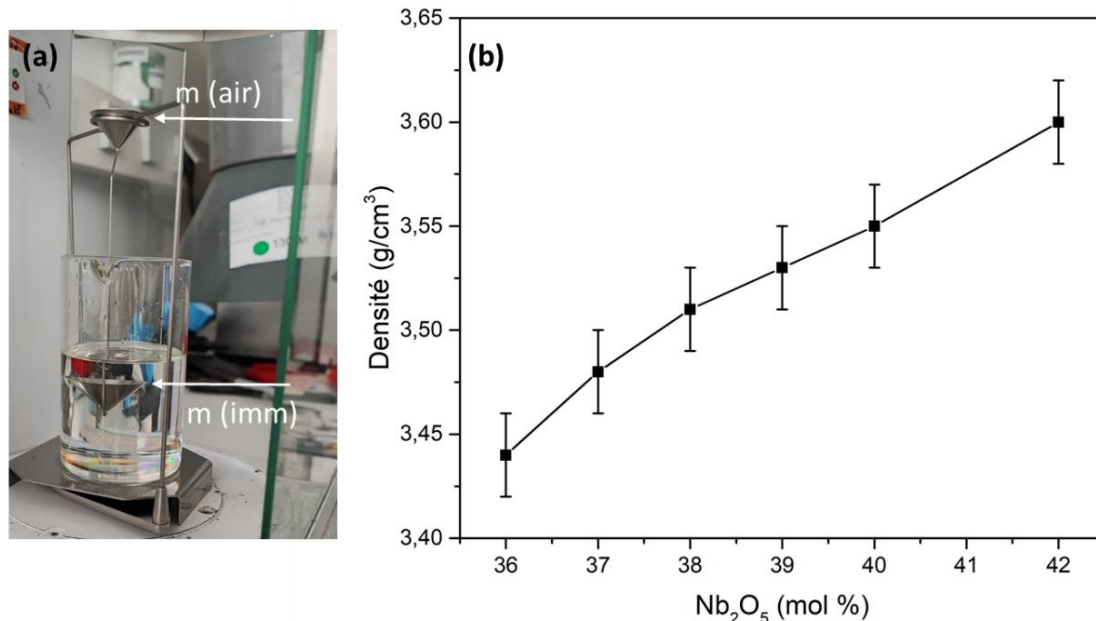


Figure 24 : (a) Montage de la mesure de densité. (b) Densité des verres BPNx en fonction du taux d'oxyde de niobium.

II.1.2.2. Températures caractéristiques

Le but dans cette première partie de chapitre est d'étudier la capacité de fibrage des verres BPN. Le fibrage consiste à chauffer la préforme à une température au-delà de la température de transition vitreuse (T_g) pour initier l'étirage mais tout en évitant les phénomènes de cristallisation afin de maintenir les propriétés rhéologiques (variation continue de la viscosité avec la température) et optiques (transparence) du matériau. Pour cela, il est important de connaître les températures caractéristiques du verre (T_g et T_x) pour chaque composition étudiée afin d'évaluer sa stabilité vitreuse.

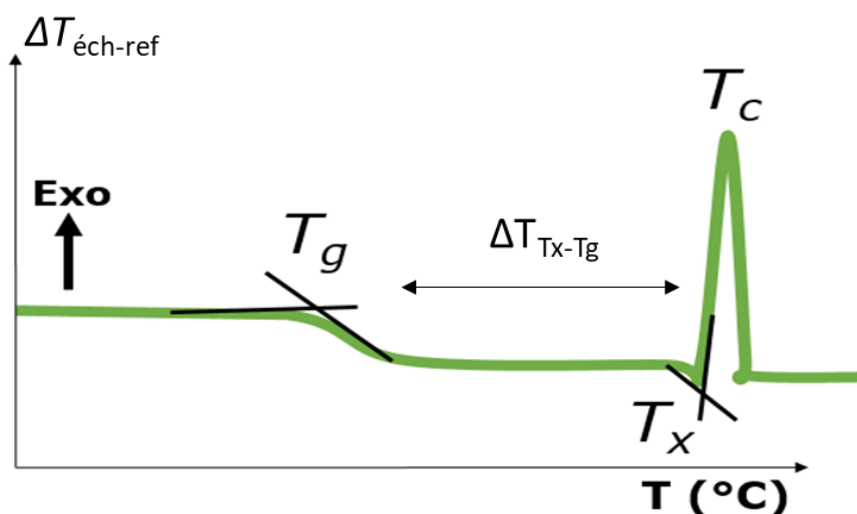


Figure 25 : Schématisation d'une courbe ATD d'un verre.

L'analyse thermique différentielle à balayage (ATD) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences de température ($\Delta T_{\text{éch-ref}}$) entre un échantillon à analyser (le verre) et une référence (creuset vide) en fonction de la température du système. Par ATD, il est possible d'extraire les températures caractéristiques d'un verre (T_g , T_x , T_c). La Figure 25 montre un schéma d'une courbe typique de ATD. On observe tout d'abord un phénomène endothermique liée à la T_g , suivi d'autres températures caractéristiques telles que la température de début de cristallisation T_x (phénomène exothermique) et la température de cristallisation T_c (phénomène exothermique).

Les mesures sont faites avec un équipement TA instruments Modèle SDT 2960 avec une précision de ± 2 °C et une rampe de 10 °C/min sous air. 50 mg de verre massif ont été placés dans un creuset en platine tandis qu'un second creuset en platine vide a été utilisé comme échantillon de référence. Les températures T_g et T_x ont été déterminées au début des phénomènes thermiques à partir de l'intersection des tangentes des courbes ATD, Ils sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Températures caractéristiques des verres BPNx. T_g : température de transition vitreuse. T_x : onset de cristallisation.

Echantillon	T_g (± 2 °C)	T_x (± 2 °C)	$\Delta T = T_x - T_g$ (± 4 °C)
(BPN37) _c	602	818	216
(BPN38) _c	608	806	198
(BPN39) _c	615	785	170
(BPN40) _c	620	780	160

Avec l'augmentation de la concentration en Nb₂O₅, la T_g augmente et la T_x diminue progressivement. La différence ΔT entre la T_x et la T_g est souvent considérée comme un critère empirique fiable pour évaluer la stabilité thermique du verre par rapport à la cristallisation. Celle-ci est notamment un bon indicateur pour sa mise en forme par étirage, avec des valeurs ciblées de $\Delta T \geq 100-120$ °C. Ce terme, diminue de 216° (BPN37) à 160° (BPN40) avec le taux d'introduction d'oxyde de niobium dans le verre. Smogor *et al* [64] ont rapporté une valeur de ΔT plus faible (130 °C) pour un verre de BPN42. La différence entre ces valeurs vient du fait qu'un autre pic de cristallisation a été identifié dans leur travail à une température plus basse.

Malakho et al. [65] ont montré que ce pic apparaît pour des verres contenant 43 %mol ou plus d'oxyde de niobium.

Il apparaît donc qu'une quantité croissante d'ions de transition dans le verre tend à le déstabiliser thermiquement et notamment à partir de 42 %mol de Nb₂O₅, ce qui réduira en corollaire sa capacité d'étirage. Dans notre cas, on notera la présence que d'un seul pic de cristallisation et si l'on se réfère simplement au critère ΔT , toutes les compositions apparaissent compatibles avec le procédé de fibrage.

II.1.2.3. Viscosité

Une bonne compréhension du comportement de la viscosité du verre en fonction de la température, notamment lorsque celui-ci est proche de son point de ramollissement ($\sim 10^{5,5}$ Pa·s), est nécessaire pour définir une température appropriée pour le fibrage.

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur des échantillons cylindriques de 4 mm de hauteur et 7,7 mm de diamètre avec un viscosimètre à plateaux parallèles (thêta) de la température ambiante jusqu'à T_{max} avec une rampe de 3 °C/min. T_{max} est défini par l'épaisseur minimale de l'échantillon nécessaire pour une mesure entre les deux plaques, à savoir ici 1,1 mm. Une charge de 200 g a été appliquée pour induire la déformation du verre. La viscosité a été déterminée dans la région de $[10^{8,5} - 10^{4,75}]$ Pa·s et a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$\eta = \frac{2\pi \cdot M \cdot g \cdot h^5(t)}{3V \left[\frac{dh(t)}{dt} \right] [2\pi \cdot h^3(t) + V]'} \cdot 3600 \quad (37)$$

η : viscosité (poises)

M : charge appliquée (g)

g : constante de gravité (980 cm/s²)

V : volume (cm³)

h : épaisseur de l'échantillon (cm) à l'instant t

L'évolution de la viscosité en fonction de la température pour la série de verres étudiée est présentée en Figure 26.

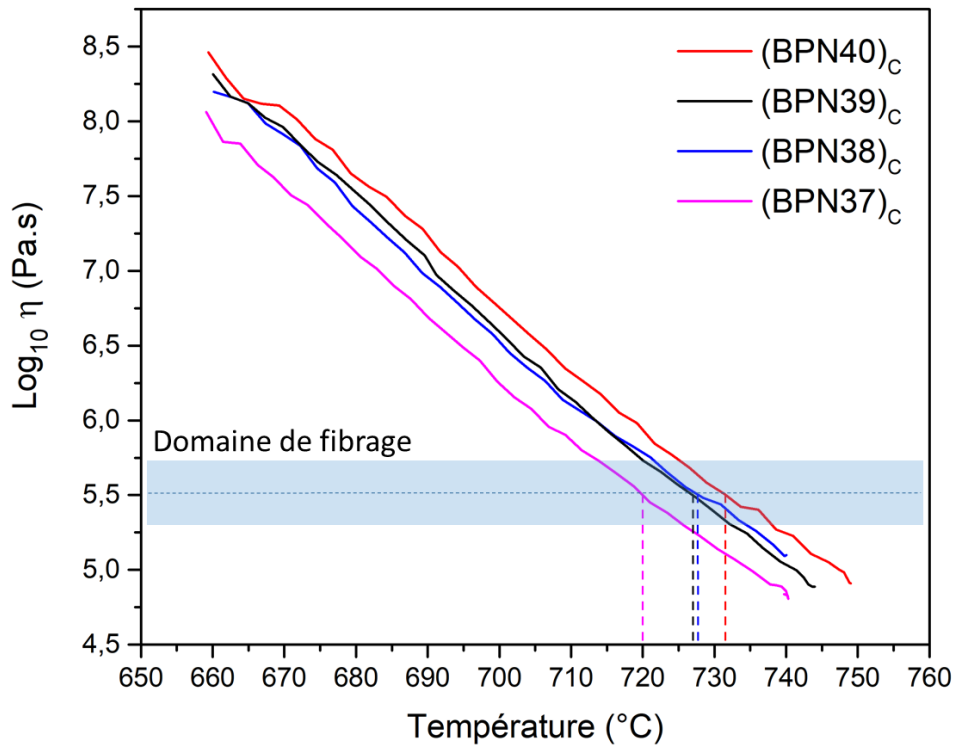


Figure 26 : Evolution de la viscosité des verres BPNx étudiés en fonction de la température.

Un déplacement de la courbe de viscosité vers des températures plus élevées est observé avec l'augmentation du taux d'oxyde de niobium. On atteint une viscosité de $10^{5,5}$ Pa.s pour BPN37 à 720 °C, alors que cette valeur est atteinte à 732 °C pour BPN40. Ceci peut être lié à l'augmentation de T_g entre BPN37 ($T_g = 602$ °C) et BPN40 ($T_g = 620$ °C), caractéristique d'un réseau vitreux nécessitant une température plus élevée pour se déformer. A partir des mesures de viscosité exposées en Figure 26, les températures d'étirage ont été estimée entre ~720 °C et ~732 °C pour le BPN37 à BPN40 respectivement.

II.1.2.4. Propriétés optiques

II.1.2.4.1. Indice de réfraction

L'indice de réfraction des matériaux a été mesuré par la méthode de l'angle de Brewster. Une onde lumineuse non polarisée peut être décomposée comme la somme d'une polarisation S (perpendiculaire au plan d'incidence) et P (parallèle au plan d'incidence). La mesure de l'angle de Brewster consiste à illuminer l'échantillon avec une lumière polarisée P à plusieurs angles d'incidence (θ) et mesurer l'intensité du signal réfléchi à l'angle 2θ . L'angle d'incidence varie de -80° à 80°. Le montage est schématisé en Figure 27.

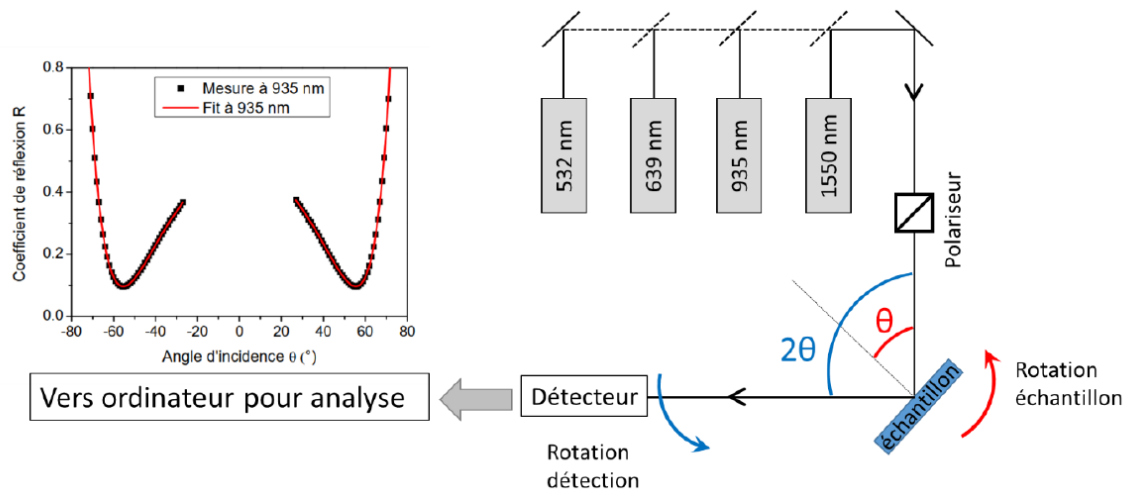


Figure 27 : Schématisation du montage expérimental pour la mesure d'indice de réfraction [42].

Avec une lumière polarisée P, l'intensité réfléchie est minimale pour un angle d'incidence particulier " θ_B : angle de Brewster". La loi de Snell-Descartes décrit le comportement de la lumière à l'interface entre deux milieux transparents d'indice n_1 et n_2 comme suit :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (38)$$

À partir de l'équation de Snell-Descartes, découle l'expression de l'angle de Brewster :

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (39)$$

Ainsi, en connaissant la valeur de l'angle de Brewster d'après l'expérience, il est possible de retrouver l'indice du matériau considéré.

La Figure 28 représente l'évolution de l'indice de réfraction pour chaque composition en fonction de la longueur d'onde. Quatre longueurs d'onde différentes ont été utilisées (532, 639, 785, et 935 nm). La valeur de l'indice aux autres longueurs d'onde est ensuite calculée grâce à une loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (40)$$

On peut noter une augmentation régulière de l'indice de réfraction avec la concentration en oxyde de niobium. A 935 nm par exemple, l'indice de 1,806 pour le BPN37 augmente jusqu'à 1,848 pour le BPN40. Cette évolution est en accord avec les travaux de Vogel *et al.* [66] et Cardinal *et al.* [51] qui ont observé une augmentation significative de la polarisabilité avec la teneur croissante en ion de transition d^0 .

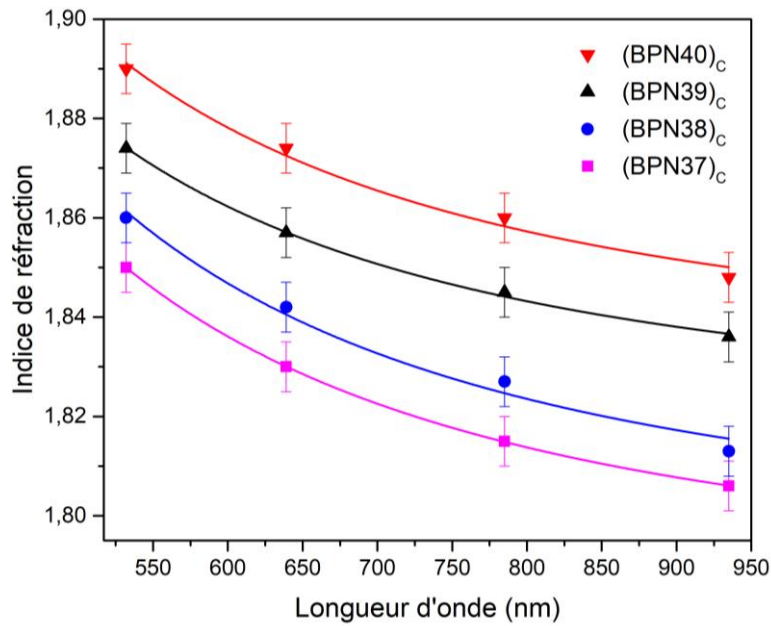


Figure 28 : Evolution de l'indice de réfraction des verres BPNx à différentes longueurs d'onde : 532, 639, 785 et 935 nm.

II.1.2.4.2. Transmission

Les spectres de transmission optique (UV-Visible-NIR) dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 3200 nm ont été mesurés avec un spectrophotomètre à double faisceau (Cary 5000 Varian) à température ambiante. La deuxième partie du spectre entre 2500 et 5000 nm a été mesurée avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

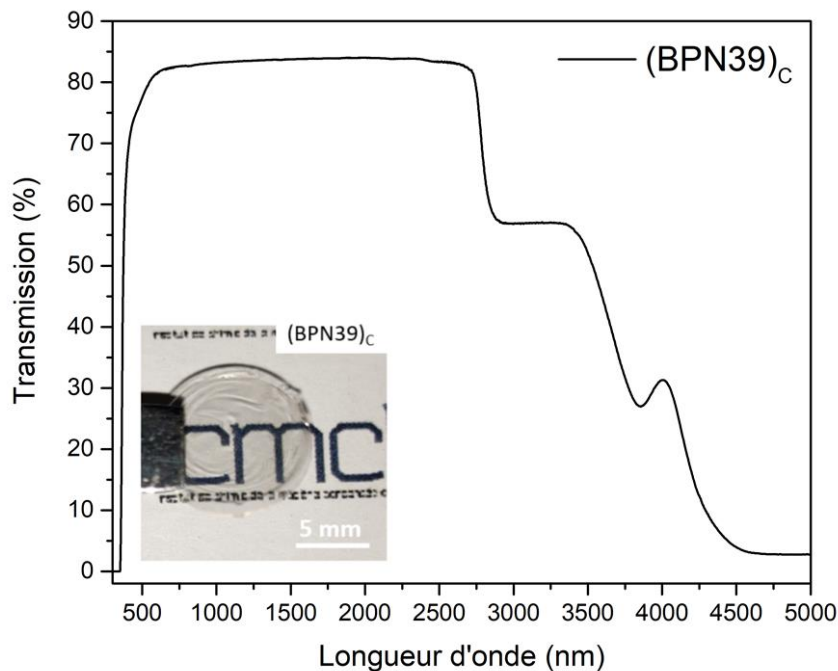


Figure 29 : Fenêtre de transmission de la matrice vitreuse BPN39 couvrant une gamme spectrale de 450 nm à 5 μ m pour un verre de 1,2 mm d'épaisseur.

Des échantillons optiquement polis de 1,2 mm d'épaisseur ont été utilisés pour les mesures. La Figure 29 présente un exemple de la fenêtre de transmission d'un verre massif BPN39. La transmission maximale théorique du matériau a été calculée en utilisant l'équation suivante : $T_{\max} = 2n / (n^2+1)$ avec $n_{935 \text{ nm}} = 1,836$ (Figure 28). En tenant compte de la précision de l'appareil, la valeur calculée de 84% est en accord avec celle mesurée de 83 %. Les absorptions autour de 2,7 μm correspondent aux groupements hydroxyles OH résiduels dans le verre étant donné qu'aucune précaution n'a été prise pour atténuer cette impureté. Le verre présente donc une fenêtre de transmission maximale allant de 450 nm dans le visible à 2700 nm dans le proche IR.

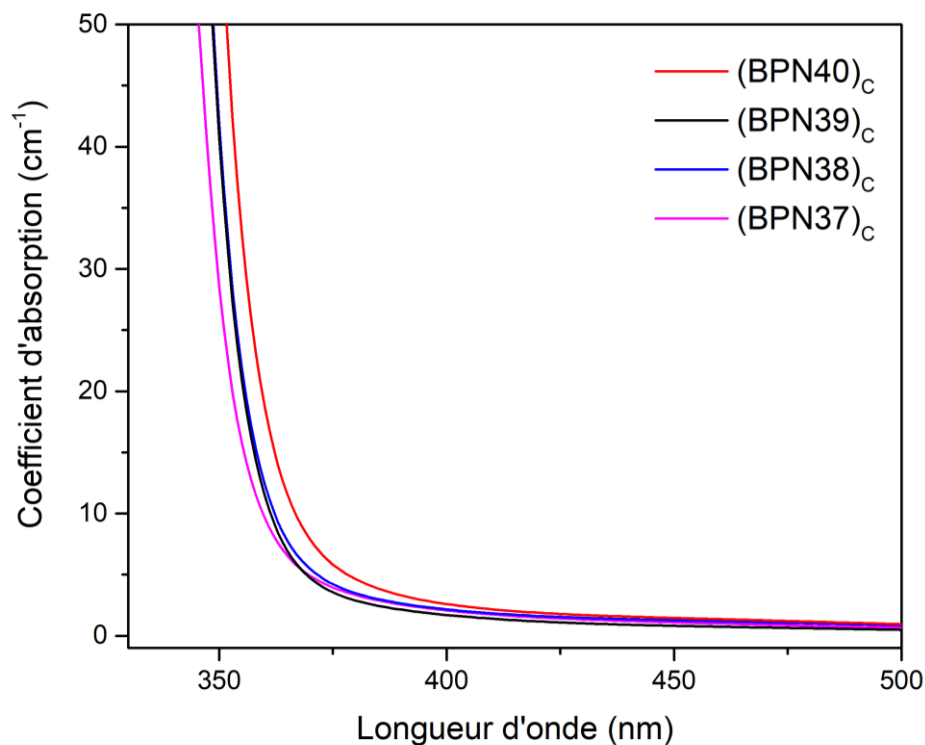


Figure 30 : Coefficient d'absorption des verres BPNx.

La Figure 30 illustre la variation du coefficient d'absorption des verres de la série des BPNx après correction par les pertes de Fresnel (équation 7). Aux courtes longueurs d'onde se trouve le front d'absorption lié aux transitions électroniques entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Les courbes sont normalisées à l'épaisseur de chaque échantillon. On remarque une augmentation de la longueur d'onde de coupure avec l'augmentation de la concentration en oxyde de niobium. Cette augmentation est liée à l'introduction du Nb_2O_5 qui renforce les liaisons Nb-O-Nb, provoquant ainsi un élargissement de la bande de conduction [61]. Un élargissement de la bande de conduction signifie que l'énergie requise (E_{gap}) pour une absorption par transition électronique entre la BV et la BC diminue, ou en d'autres termes que la longueur d'onde incidente augmente ($E=hc/\lambda$).

L'évolution de la longueur d'onde de coupure est faible, cela peut être lié à la légère variation de concentration en Nb_2O_5 entre les différentes compositions.

II.1.3. Etirage des préformes

Le fibrage d'une préforme de verre se fait grâce à une tour de fibrage. La Figure 31 représente une photo de la tour de fibrage de l'ICMCB, ainsi qu'une schématisation du protocole de fibrage.

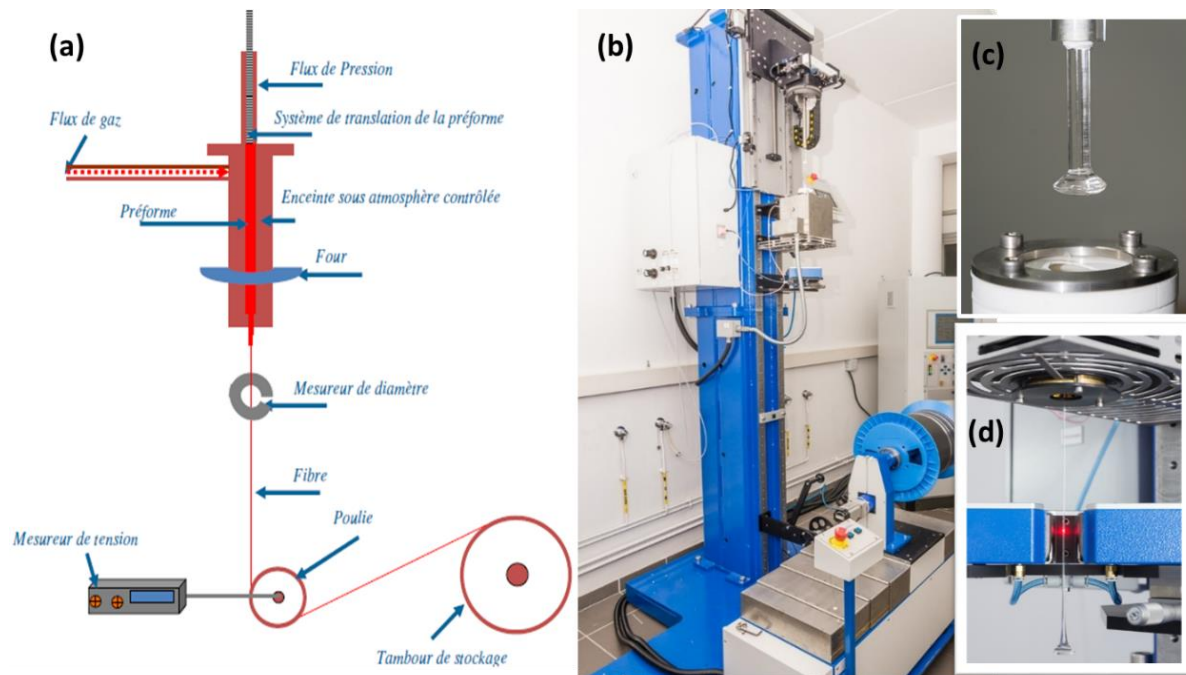


Figure 31 : (a) Schématisation du protocole de fibrage [33] (b) tour de fibrage à l'ICMCB (c) préforme à l'entrée du four (d) Initiation du fibrage par la goutte et la fibre passant par un mesureur de diamètre.

Lors de la réalisation de la fibre optique, la préforme est suspendue verticalement (Figure 31.c) dans un four annulaire, elle est placée de façon que son extrémité inférieure soit centrée dans la zone la plus chaude du four. Lorsque le four atteint une température de consigne dite « température de fibrage » (supérieure à T_g ; viscosité $\sim 10^{5.5}$ Pa.s) le verre entame sa déformation progressive jusqu'à former une goutte de verre qui, s'écoule par gravité sous son propre poids. Il s'agit de l'étape d'initiation de l'étirage de la préforme. Une fois la goutte arrivée au niveau du tambour, celle-ci est coupée et la fibre de verre est accrochée sur un tambour en rotation. La préforme est descendue progressivement dans le four de façon à compenser la perte de matière causée par l'étirage et ainsi d'assurer un fibrage continu. Le fibrage est un processus homothétique basé sur la conservation des dimensions relatives entre la préforme et la fibre. Le volume de matière consommée ($V_{\text{préforme}}$) est égal au volume de la fibre fabriquée (V_{fibre}).

$$V_{\text{préforme}} = V_{\text{fibre}}$$

Sur un intervalle de temps, on a :

$$\pi \cdot \left(\frac{\Phi_{\text{préforme}}}{2}\right)^2 \cdot V_{\text{préforme}} = \pi \cdot \left(\frac{\Phi_{\text{fibre}}}{2}\right)^2 \cdot V_{\text{fibre}}$$

Soit :

$$\Phi_{\text{préforme}}^2 \cdot V_{\text{préforme}} = \Phi_{\text{fibre}}^2 \cdot V_{\text{fibre}} \quad (41)$$

$\Phi_{\text{préforme}}$ et Φ_{fibre} sont les diamètres respectifs de la préforme et de la fibre, $V_{\text{préforme}}$ et V_{fibre} sont respectivement la vitesse de descente de la préforme dans le four et la vitesse d'enroulement de la fibre sur le tambour. Un mesureur de diamètre (Figure 31.d) permet de visualiser in situ le diamètre de la fibre lors de son fibrage. A titre d'illustration des grandeurs mises en jeu, l'insertion d'une préforme de 8 cm de long et de 1 cm de diamètre à 2 mm/min, permet l'obtention d'une fibre de 200 m de long et 200 μm de diamètre si la vitesse d'enroulement est de 5 m/min.

Les différents paramètres à prendre en compte lors du fibrage et qui vont influencer l'obtention d'une fibre optique de bonne qualité aux dimension désirées sont cités ci-dessous.

La vitesse de descente de la préforme dans le four (feed rate). Cette vitesse joue notamment sur le diamètre de la fibre. En augmentant la vitesse de descente, on augmente l'apport de la matière dans le four, ce qui a un impact direct sur le diamètre de la fibre résultante.

La vitesse d'enroulement du tambour. Cette vitesse affecte d'une manière directe le diamètre de la fibre obtenue. Toutes choses égales par ailleurs, son augmentation entraîne la réduction du diamètre de la fibre. A l'inverse lorsque la vitesse d'enroulement diminue, le diamètre de la fibre augmente.

La tension liée à la température d'étirage est aussi mesurée lors du fibrage. Elle est influencée par la vitesse d'enroulement et plus directement par la température. Si la tension est très faible (température élevée), la fibre est très fragile et le fibrage n'est pas contrôlé. Si la tension est forte (basse température), la fibre risque de se casser. En règles générales, une tension comprise entre 8 et 15 g permet une bonne gestion du fibrage et le maintien des propriétés mécaniques du verre.

L'atmosphère du four. Une atmosphère contrôlée dans le four est maintenue tout au long du fibrage (généralement Ar, O₂ ou He). Cela permet tout d'abord d'éliminer les impuretés de l'atmosphère ambiante qui risquent de réagir avec la surface de la préforme mais aussi d'éviter d'éventuelles réaction parasites d'oxydo-réduction du verre en surface. Un flux contrôlé de gaz permet également de maintenir une température homogène au sein du four.

Le fibrage consiste donc en la montée en température d'une préforme de verre jusqu'à atteindre la viscosité adéquate requise pour son étirage. Tout au long du processus il est nécessaire d'éviter la cristallisation du verre, à la fois pour garantir sa mise en forme mais également pour le maintien des propriétés optiques de la fibre.

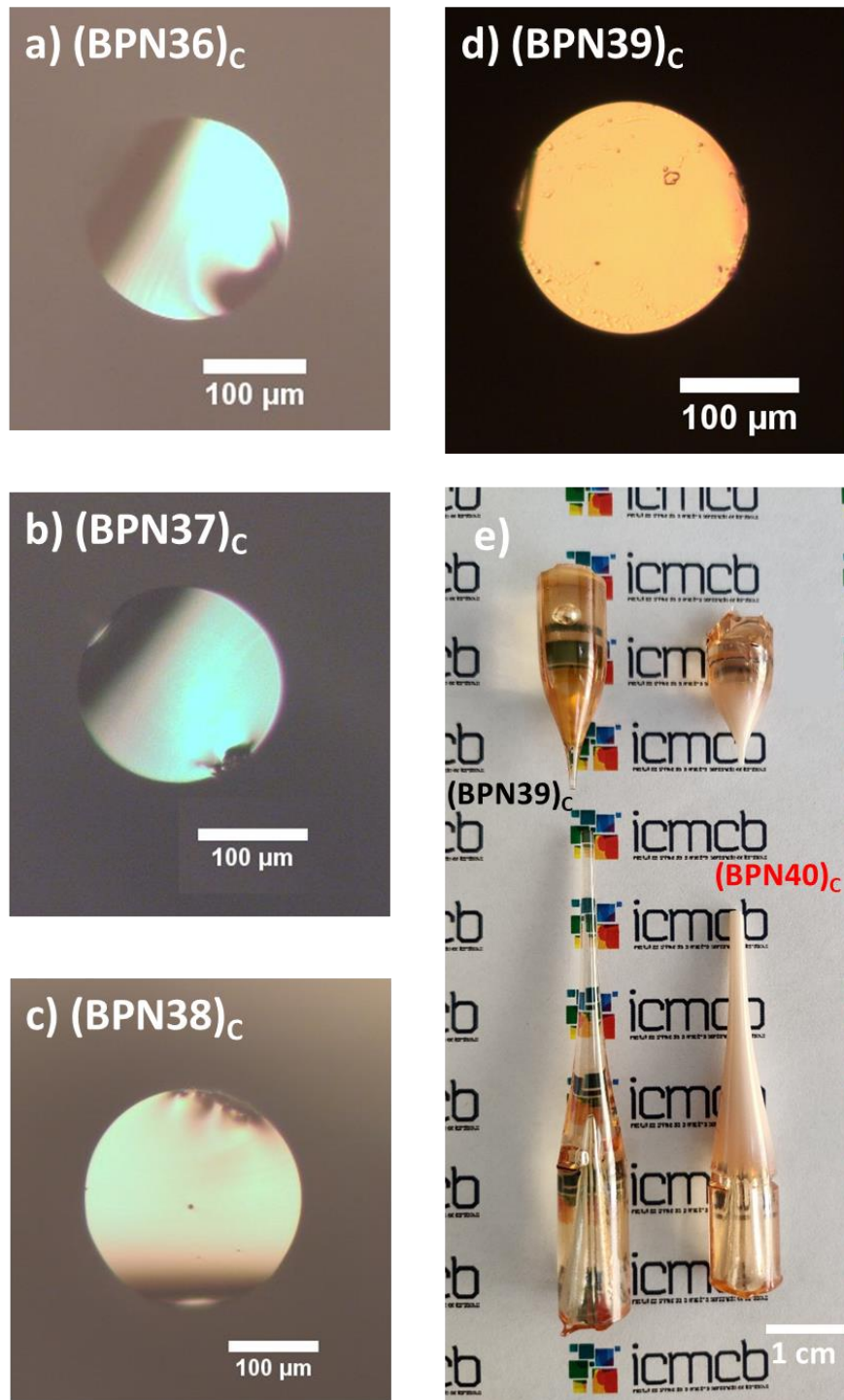


Figure 32 : (a, b, c, d) Section des fibres pour les différentes compositions réalisées avec un microscope optique en réflexion. (e) Photographie de la goutte et du reste de la préforme après le fibrage du BPN39 (gauche) et du BPN40 (droite).

Les préformes de BPN36, 37, 38 et 39 ont été étirées avec succès sur une dizaine de mètres avec des températures comprises entre 715 et 740 °C, à savoir des températures en bonne adéquation avec celles estimées par mesure de viscosité (Figure 26). En variant les paramètres de fibrage plusieurs sections ont été obtenues avec des diamètres différents variant entre 150 et 250 μm . La Figure 32 (a-d) montre une vue de la surface de chaque fibre obtenue pour un diamètre $\sim 200 \mu\text{m}$.

La tentative d'étirage de la préforme avec 40% molaire d'oxyde de niobium n'a permis l'obtention que d'un seul mètre de fibre, la dévitrification du réseau vitreux survenant durant le fibrage. Constaté visuellement d'après la couleur blanchâtre de la goutte qui se forme (Figure 32.e), une caractérisation plus complète sera présentée dans la partie suivante. Les préformes contenant jusqu'à 39 % molaire en Nb_2O_5 conserve leur qualité optique.

Il est important de préciser que toutes les expériences de fibrage des verres (BPNx) ont été réalisées sous flux d'oxygène contrôlé ($3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). L'atmosphère dans le four a également un impact sur la cristallisation. Des études antérieures, menées sur des verres fluorés et tellurites ont démontré la capacité d'éviter la cristallisation au cours du fibrage en contrôlant l'atmosphère dans le four [67, 68]. Concernant les verres borophosphate, Petit *et al.* [69] ont rapporté l'étirage sous hélium d'un BPN40 dopé Er^{3+} . Pourtant, en raison de l'hélium, une réduction majeure des ions Nb^{5+} en Nb^{4+} avait été observée. Cela a conduit à une perte drastique de la qualité optique de la fibre résultante, la rendant ainsi inexploitable pour d'éventuelles applications. Dans notre cas, le fibrage est réalisé sous oxygène afin de maintenir le degré d'oxydation (+V) du niobium.

II.1.4. Caractérisations des fibres

II.1.4.1. Structure

La capacité de fibrage est directement liée à la « stabilité thermique » vis-à-vis de la dévitrification d'un verre. On rappelle que le fibrage consiste à élever la température de la préforme jusqu'au point de ramollissement approprié sans dépasser la température de début de cristallisation pour éviter toute forme de dévitrification. De plus, en s'approchant de cette température, une nucléation peut être enclenchée qui induira la génération des cristallites. Pour vérifier l'état amorphe de la fibre, des analyses de diffraction par rayons X (DRX) ont été effectuées sur les fibres BPN après étirage. Les mesures ont été faites sur poudre par un diffractomètre Philips Xpert (rayonnement $\text{CuK}\alpha$, en géométrie θ - θ ,) à température ambiante et entre (8 – 80°). Le pas et le temps de comptage étaient respectivement de $0,0167^\circ$ et 5,66 s. Les phases cristallines ont été identifiées à l'aide du logiciel EVA.

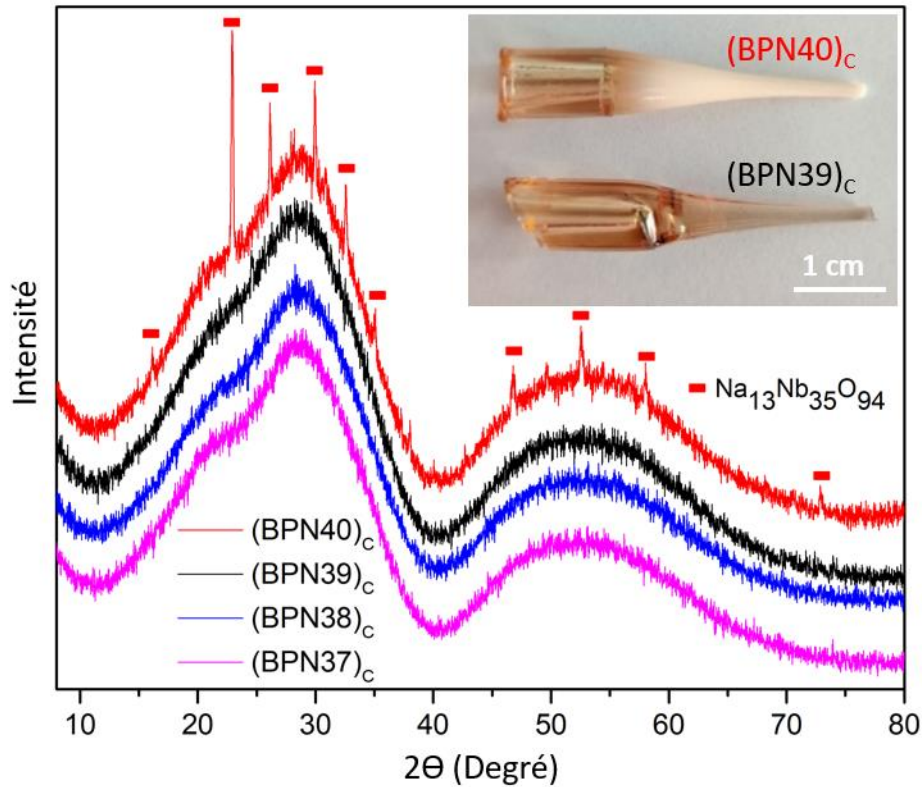


Figure 33 : Diffractogrammes des rayons X des fibres réalisées avec les verres BPNx. Insert : photo des gouttes formée au début du fibrage du BPN39 et BPN40.

Les diffractogrammes des fibres sont représentés en Figure 33, une photo des gouttes formée au début du fibrage du BPN39 et BPN40 étant insérée. Les analyses DRX des verres BPNx contenant jusqu'au 39% molaire en oxyde de niobium montrent des halos typiques d'un matériau amorphe. Pour le BPN40, la diffraction des rayons X montre des pics de cristallisation assez fins (typique de cristallites micrométrique) indexés par la phase $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ (ICSD N° 24882). Cette phase est similaire à une phase générée après un traitement thermique d'un BPN42 à 690 °C pendant 6 h [64]. La goutte de la préforme du BPN39 ne montre aucun signe visuel d'hétérogénéités ou d'inclusions, alors que celle du BPN40 montre une modification préjudiciable empêchant l'étirage de fibres de qualité optique. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

La spectroscopie Raman nous a permis d'identifier les changements structuraux induits suite à l'étirage des préformes BPN40 et BPN39. Les spectres Raman ont été enregistrés avec un instrument micro-Raman confocal LabRAM (résolution typique de 3 cm^{-1}), à température ambiante. Un laser continu à 532 nm a été utilisé pour l'excitation.

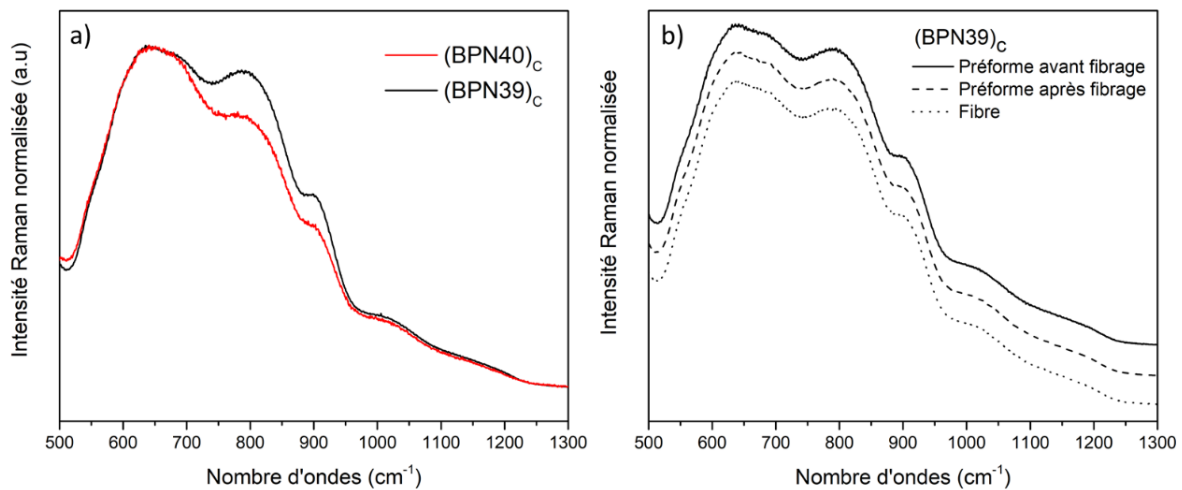


Figure 34 : Spectres Raman (a) sur les gouttes du BPN39 et BPN40 (b) sur la préforme du BPN39 avant et après le fibrage ainsi que sur la fibre.

La Figure 34.a montre les spectres Raman normalisés entre 500 et 1300 cm^{-1} réalisés sur la goutte des deux préformes (Insert Figure 33). Ils mettent en évidence la modification structurale subie par le verre BPN40 lors du fibrage du fait de sa dévitrification. La légère cristallisation initie l'affaiblissement des bandes à 810 et 905 cm^{-1} caractéristique de la présence d'octaèdres NbO_6 au sein du réseau vitreux et intensifie la bande centrée à 640 cm^{-1} associée à la formation de blocs d'octaèdres NbO_6 [64, 65].

Une comparaison similaire est effectuée sur la préforme du BPN39 avant et après étirage ainsi que sur la fibre pour identifier une éventuelle déviation structurale induite par le processus (Figure 34.b). Les trois signatures Raman normalisées se superposent précisément, ce qui signifie qu'aucune modification structurale ne s'est produite pendant le processus d'étréage des verres BPN39.

La structure du verre a été bien identifiée dans des travaux antérieurs [51, 70]. Plus précisément, la large bande à 640 cm^{-1} , est attribuée aux modes Nb–O avec Nb–O–Nb, indicatif d'une structure tridimensionnelle d'octaèdres NbO_6 connectés par les sommets type bronze de tungstène. La bande à 810 cm^{-1} est attribuée à des octaèdres NbO_6 possédant à la fois des connexions Nb–O–Nb et Nb–O–P ou Nb–O–B avec des octaèdres NbO_6 . La bande à 905 cm^{-1} est attribuée aux liaisons courtes Nb–O des octaèdres NbO_6 distordus et connectés à un ion alcalin. Les modes Raman au-dessus de 960 cm^{-1} sont attribués aux modes vibrationnels de groupements phosphate.

II.1.4.2. Atténuation

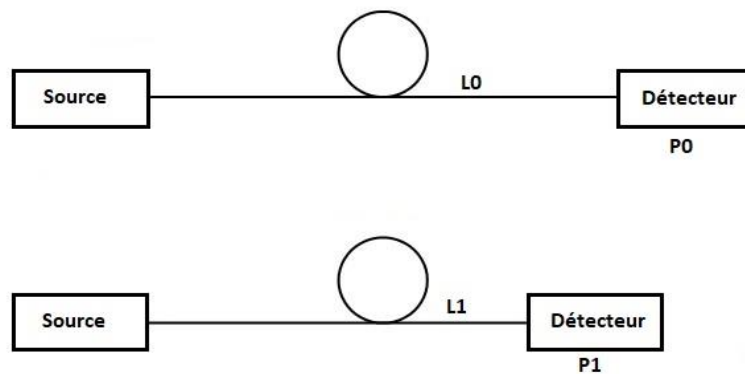


Figure 35 : Schématisation de la méthode de mesure de l'atténuation par "Cut back".

Suite au fibrage, il est important de vérifier la qualité optique de la fibre, et cela en mesurant l'atténuation de son signal optique. Pratiquement, l'atténuation est mesurée suivant la méthode dite du « cutback ». Elle consiste à mesurer la puissance transmise P_0 par une fibre de longueur initiale L_0 , puis de mesurer la puissance P_1 transmise pour une longueur de fibre L_1 plus courte après coupure d'une section connue de la fibre. Pour raccourcir la longueur de la fibre, une clive a été réalisée dont la qualité est contrôlée par microscopie optique. L'alignement optique en sortie de la fibre est optimisé avant chaque mesure. Le coefficient d'atténuation exprimé en dB/m est alors donné par la relation ci-dessous. Une schématisation du montage est illustrée en Figure 35.

$$\alpha_{dB/m}(\lambda) = \frac{10}{L_0 - L_1} \log \frac{P_1(\lambda)}{P_0(\lambda)} \quad (42)$$

La source utilisée ici est une lampe halogène (DH-2000-BAL 200 – 2500 nm) couplée à l'entrée de la fibre. Le signal est collecté par un spectromètre (200 – 1100 nm) de marque Avantes. Les mesures sont faites sur une longueur initiale de fibre de 2 mètres environ avec un diamètre homogène sur l'ensemble des échantillons (~200 μm). La Figure 36 représente l'atténuation optique des fibres BPN37, 38 et 39 étirées à partir des préformes coulées pour des fibres monomodales (sans gaine). Les pertes varient entre 5 et 10 dB/m, ce qui représente des valeurs d'atténuation relativement élevées. En insert de la Figure 36 on voit une photo de la section de chaque fibre prise par un microscope optique en transmission. On remarque clairement la présence de volutes (i.e. sirop) révélant des fluctuations de densité dans le verre, probablement due à la méthode de fabrication de ces préformes de borophosphate obtenues

par coulée. Ces fluctuations de densité induisent une inhomogénéité des indices de réfraction de la fibre, entraînant par la suite l'augmentation des pertes optiques.

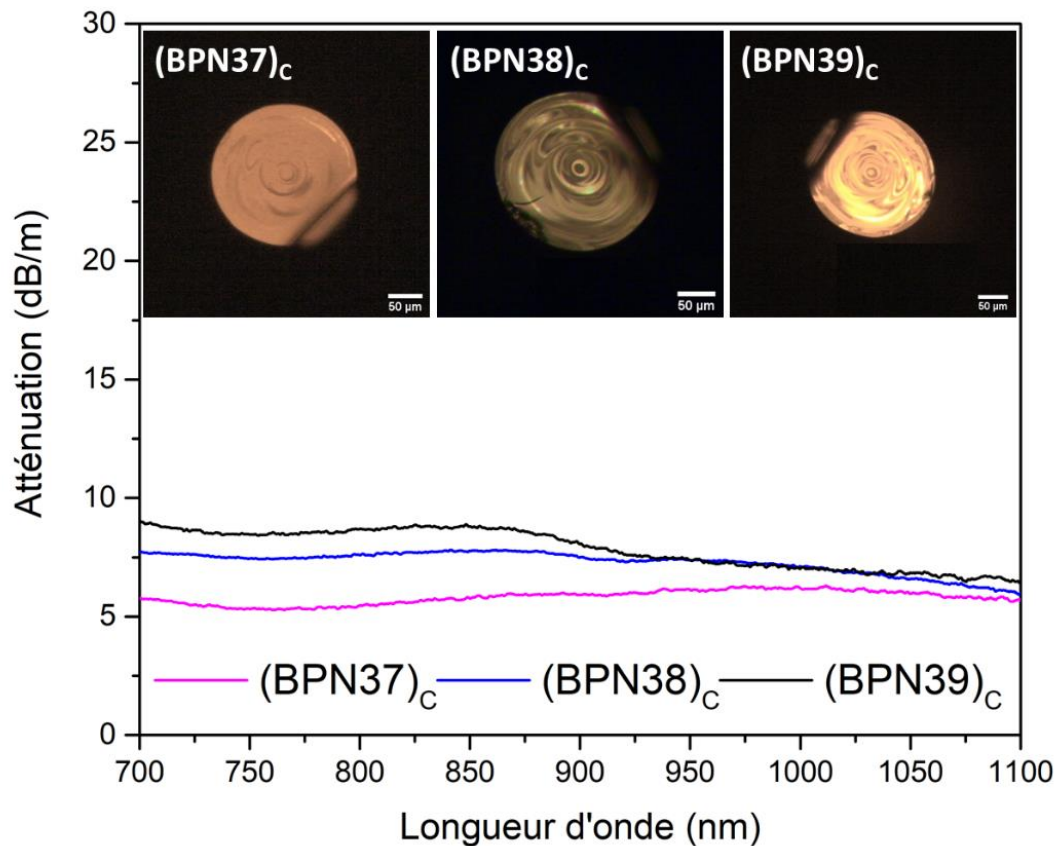


Figure 36 : Atténuation optique des fibres BPN37, 38 et 39 obtenues par étirages des préformes coulées. En insert, les clichés des sections transverses de chaque fibre prise par un microscope optique en transmission.

Pour conclure sur cette première partie abordant la capacité de fibrage de BPN, les données obtenues par DRX et spectroscopie Raman montrent que le verre BPN avec 39% molaire d'oxyde de niobium représente la limite supérieure pour le fibrage sous oxygène.

Dans la partie suivante, nous allons nous focaliser à mieux comprendre l'origine des volutes présentes dans les verres et ainsi optimiser la synthèse des verres pour diminuer les pertes optiques dans les fibres. Cette étude s'est focalisée sur le verre BPN39.

II.2. Optimisation des pertes par fluctuation de densité

Dans la partie I.2.3, l'origine des pertes dans les fibres optiques a été détaillée. Ces pertes peuvent être dues à des absorptions principalement reliées aux transitions électroniques au sein du matériau ou à des impuretés présentes telles que des ions des métaux de transition (Fe^{2+} etc...) ou des groupements hydroxyles présents dans le verre par exemple.

Les pertes élevées mesurées dans la partie précédente (II.1.4.2) entre 700 et 1100 nm sont dans la fenêtre de transmission du matériau. Les pertes éventuelles par absorption dans cette gamme peuvent donc être associées aux impuretés présentes dans le verre et pas aux absorptions intrinsèque au verre. Ils peuvent provenir des matières premières (précurseurs), ou encore des contaminations lors de la synthèse. Leur impact peut être maîtrisé par des synthèses sous atmosphère contrôlée en boîte à gants dans le cas des groupements hydroxyles ou en portant une grande attention à l'acquisition de précurseurs de haute pureté. Ces travaux sont actuellement en cours dans le groupe 3 de l'ICMCB.

D'autre part, les pertes par diffusion proviennent principalement des différences de densité au sein du matériau à l'échelle microscopique [71, 72]. Plusieurs études ont rapporté que l'intensité de la lumière diffusée dans les verres est proportionnelle à l'amplitude des fluctuations de densité [73-75]. A titre d'exemple, Tsujikawa *et al.* [75] ont synthétisé des échantillons avec différentes fluctuations de densité en utilisant différents traitements de fabrication. Ils ont enregistré une diminution du coefficient de diffusion Rayleigh dans les échantillons ayant moins de fluctuations de densité que d'autres de même composition et cela dans différents verres : silice purs, dopés P_2O_5 et dopés GeO_2 .

Il en découle que l'amplitude des fluctuations de densité joue un rôle très important dans la qualité optique du verre. Dans cette deuxième partie de ce chapitre, une étude des fluctuations de densité dans les verres BPNx sera réalisée afin de minimiser les atténuations optiques dues à ces dernières dans les fibres optiques de BPN.

II.2.1. Homogénéité des préformes coulées

Dans un premier temps, pour éviter toute ambiguïté, il est nécessaire de s'assurer que les fluctuations observées dans la fibre et provenant de la préforme sont effectivement des fluctuations de densité, et en aucun cas liées à une déviation de la composition chimique ou de la structure. Pour se faire, deux mesures ont été réalisées : par spectroscopie Raman pour vérifier l'homogénéité structurale et par microscopie électronique (EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) pour vérifier l'homogénéité de la composition.

Dans la Figure 37.a est représentée l'image MEB réalisée en mode électrons rétrodiffusés, elle met en évidence la présence de quelques impuretés à la surface du verre. A part ces

impuretés, les cartographies EDS correspondantes (Figure 37.b, c, d, e, f) ne montrent aucun contraste de la composition du verre remarquable dans les zones les plus riches en "sirop".

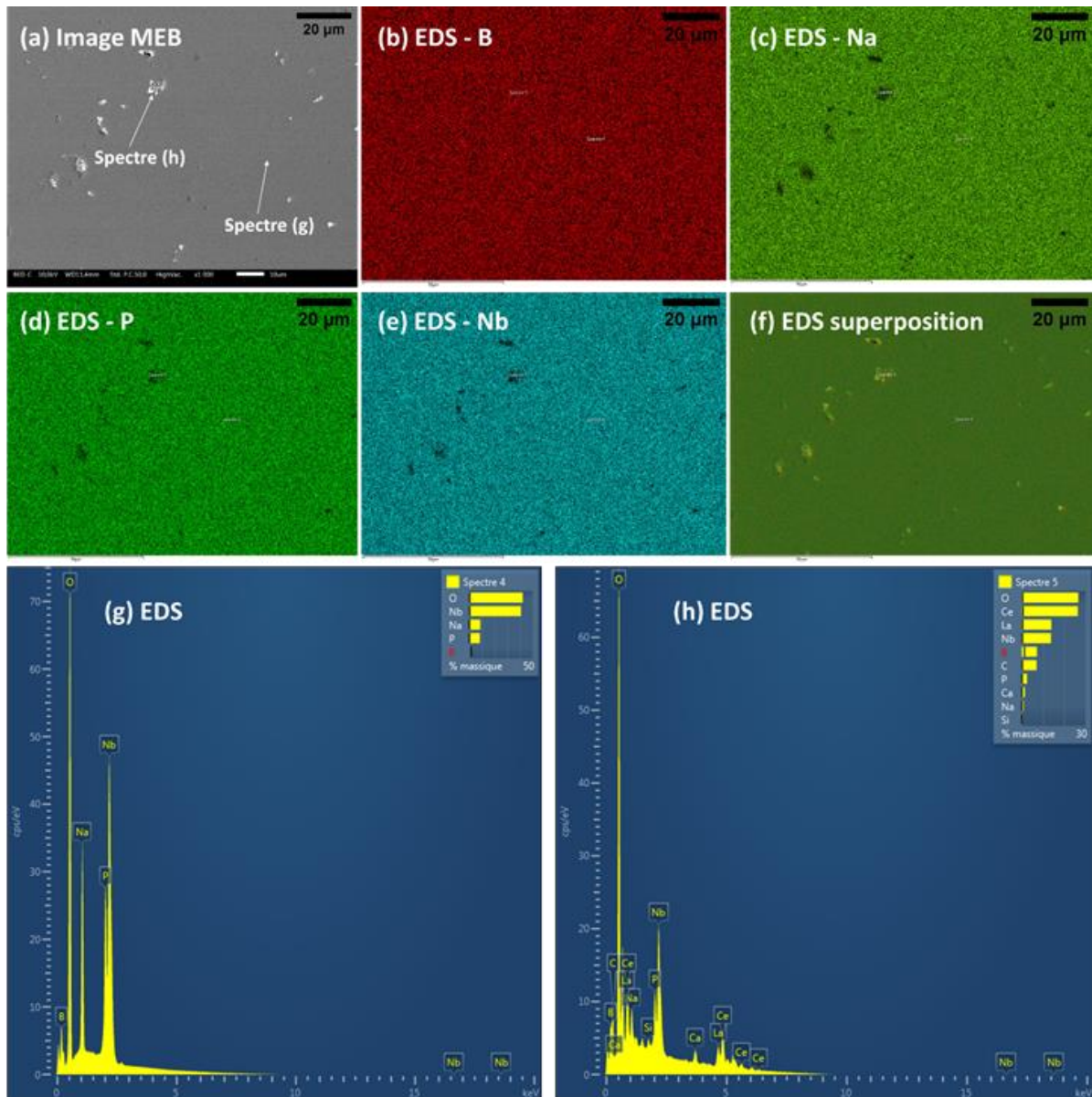


Figure 37 : (a) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du verre (BPN39)c. Cartographies EDS correspondantes du (b) Bore (c) Sodium (d) Phosphore (e) Niobium (f) et de tous les éléments. Spectre EDS pris dans un endroit (g) homogène (h) présentant une impureté.

Les Figure 37.g, h correspondent respectivement aux spectres acquis dans un endroit homogène et un autre avec une impureté. Les pics supplémentaires sur le spectre de la Figure 37.h représentent les impuretés composées de cérium et de lanthane qui proviennent des abrasifs utilisés lors du polissage des verres.

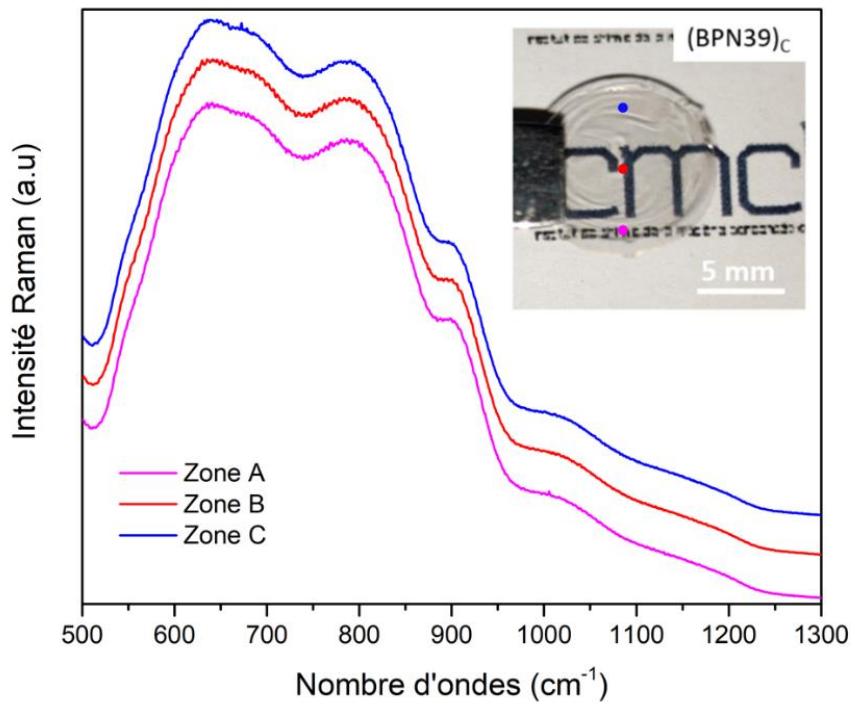


Figure 38 : Spectres Raman normalisés sur différentes zones de l'échantillon (BPN39)_c. En insert : échantillon (BPN39)_c préparé par la méthode "Cast in mold" (Coulée).

Les spectres Raman (Figure 38) effectués en différents points de l'échantillon coulé n'ont pas mis en évidence de variations structurelles.

Ces deux résultats indiquent que l'inhomogénéité observée n'est vraisemblablement pas associée à des variations structurelles ou de la composition chimique mais à des variations de densité figées au sein du verre lors de la trempe.

II.2.2. Optimisation de la synthèse

L'un des objectifs principaux de cette thèse est la fabrication des fibres BPN de qualité optique. Comme déjà expliqué auparavant, l'élaboration des préformes pour le fibrage nécessite généralement la coulée du verre à l'état liquide dans un moule préchauffé à une température beaucoup plus basse. Ce phénomène de trempe rapide peut créer des flux de convection entre le verre liquide (1250 °C pour les BPN) et le moule (~600 °C) entraînant ainsi des fluctuations de densité au sein de la préforme de verre.

Angeli *et al.* [76] ont étudié l'influence de la vitesse de trempe sur l'homogénéité d'un verre de borosilicate. Ils ont démontré que celle-ci a un impact important sur l'homogénéité de l'échantillon, les vitesses lentes étant les plus susceptibles de préserver l'homogénéité du matériau. De même, Levelut *et al.* [77] ont étudié les fluctuations de densité dans les verres de silice en fonction de leur histoire thermique. Ils ont supposé que ces fluctuations soient

figées dans le verre à la température fictive, qui est déterminée par la vitesse de refroidissement et l'histoire thermique de l'échantillon. La température fictive est la température à laquelle la structure liquide est figée dans l'état vitreux. De plus, il a été rapporté que les fluctuations de densité et l'intensité de diffusion de la lumière sont proportionnelles à la température fictive du verre [78, 79]. Par conséquent, l'atténuation de ces inhomogénéités devrait conduire à une amélioration remarquable de la transparence optique de l'échantillon. On peut donc supposer qu'en refroidissant lentement l'échantillon, sa température fictive sera réduite et également les fluctuations de densité dans le verre.

Afin d'estimer comment cette étape affecte les fluctuations de densité dans le verre, les préformes seront préparées selon une stratégie alternative. Cette méthode consiste à ne pas couler le verre, pour éviter les gradients de chaleur brusque causés lors d'une trempe classique, mais aussi en le refroidissant lentement pour diminuer la température fictive.

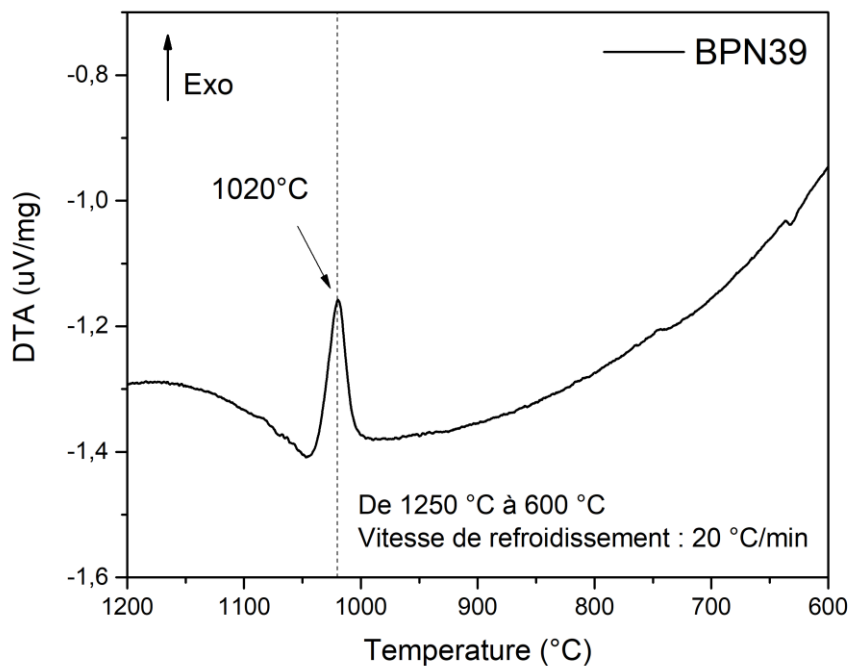


Figure 39 : La température de cristallisation lors du refroidissement du verre fondu identifiée par DTA pour un échantillon de BPN39.

Il faut faire attention à prendre en considération la cristallisation du verre lors d'une trempe lente. Une mesure de ATD est effectuée sur le verre de BPN39 en partant de l'état liquide à 1250 °C vers la température ambiante à 20°C/min (Figure 39). On observe à 1020 °C un phénomène exothermique caractéristique de la cristallisation de l'échantillon.

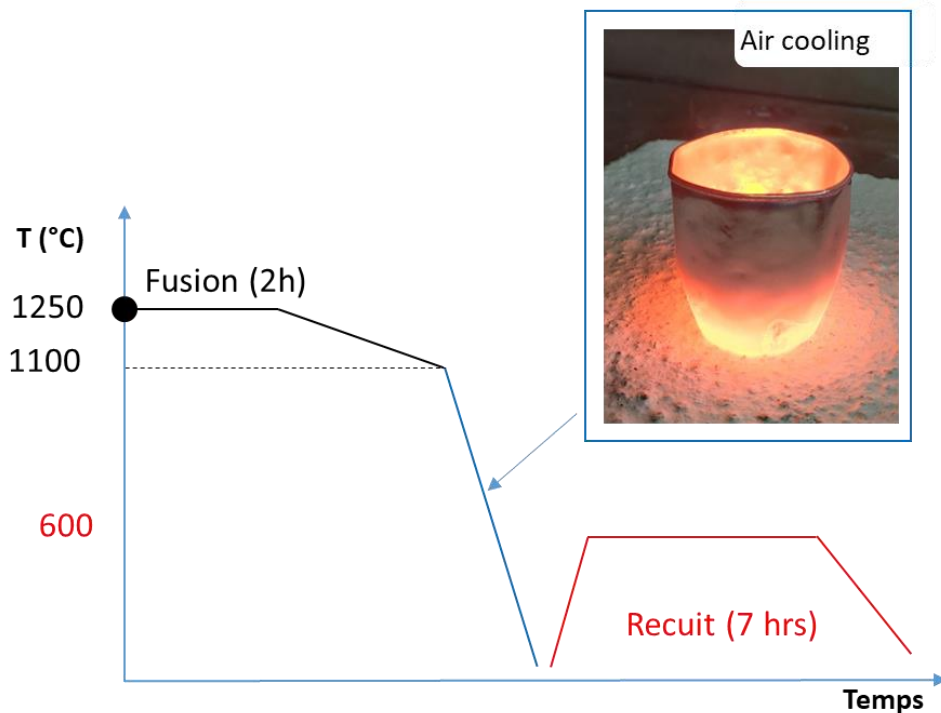


Figure 40 : Profil thermique de la synthèse d'une préforme mono indice non coulée de BPN39.

Contrairement à la coulée, la méthode de non coulée consiste à laisser le verre (~80 g) refroidir dans le creuset tout au long de l'étape de trempe. Après l'étape de fusion à 1250 °C, le verre est refroidi (~20 °C/min) dans le four jusqu'à une température T (au-dessus de la température de cristallisation identifiée par DTA), puis laissé à refroidir jusqu'à température ambiante à l'air libre. Les préformes non coulées sont dénommées (BPNx)_{UC-T°C} pour « Uncasted » avec T étant la température à laquelle le creuset est retiré du four. Le verre est ensuite retiré du creuset et recuit pendant 7 h à $T_g - 20$ °C. Après retour complet à température ambiante, le lingot de verre recuit est ensuite percé mécaniquement pour en extraire une préforme cylindrique (8 mm de diamètre et 4 cm de longueur).

II.2.3. Propriétés optiques

II.2.3.1. Transmission

Les échantillons préparés par les deux méthodes de synthèse (coulée et non coulée) sont analysés en spectroscopie UV-visible afin d'étudier l'évolution de la qualité optique des échantillons. La Figure 41.a représente les spectres de transmission d'un échantillon coulé et de deux échantillons non coulés d'épaisseurs similaires après polissage.

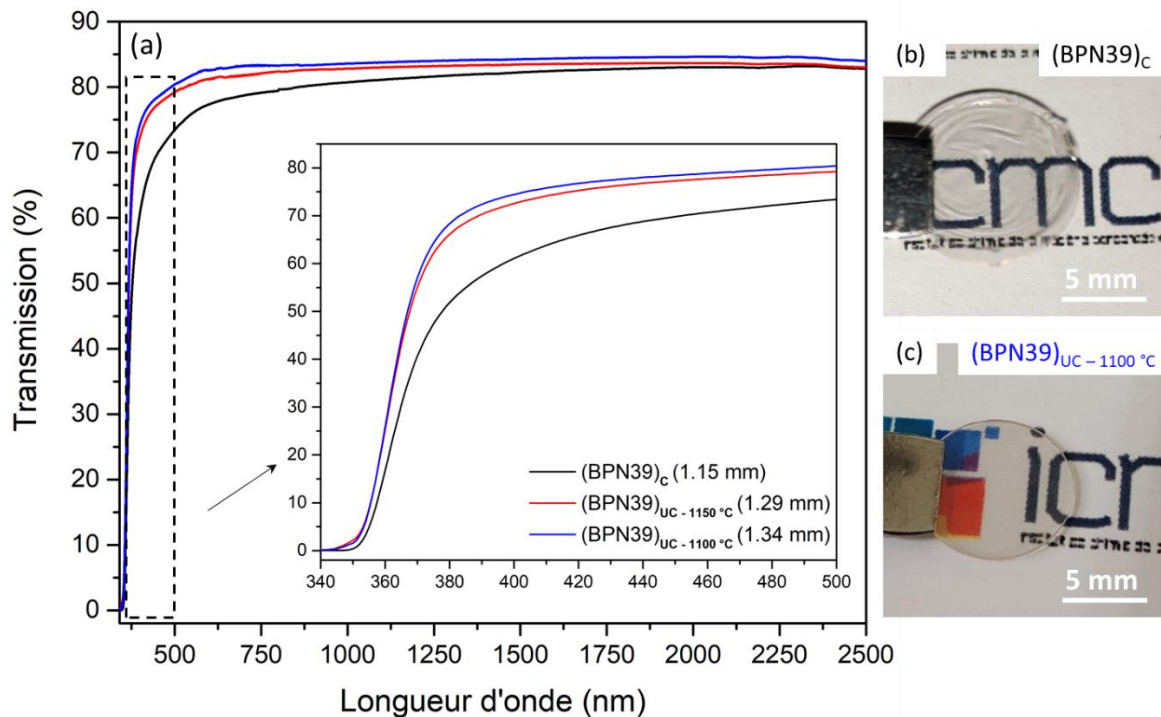


Figure 41 : (a) Spectres de transmission optique des échantillons polis de BPN39 synthétisés par différentes méthodes : $(\text{BPN39})_C$: coulé ; $(\text{BPN39})_{UC-1150^\circ\text{C}}$: non coulé à 1150°C ; $(\text{BPN39})_{UC-1100^\circ\text{C}}$: non coulé à 1100°C . Photographie de l'échantillon (b) $(\text{BPN39})_C$ et (c) $(\text{BPN39})_{UC-1100^\circ\text{C}}$.

Une meilleure transparence des verres est notable, notamment dans la zone de band gap (insert Figure 41.a) entre l'échantillon coulé $(\text{BPN39})_C$ et les échantillons non coulés $(\text{BPN39})_{UC-1150^\circ\text{C}}$ et $(\text{BPN39})_{UC-1100^\circ\text{C}}$. La transmission maximale du matériau, en tenant compte des pertes de Fresnel et les réflexions sur les deux faces de l'échantillon, a été calculée à 84 % en utilisant l'équation suivante : $T_{\text{max}} = 2n / (n^2 + 1)$. Seuls les échantillons non coulés s'approchent de cette valeur maximale. L'amélioration de la qualité optique et de l'homogénéité du verre peuvent être visualisées aussi à l'œil nu sur les échantillons polis comme le montre les Figure 41.b-c. Le verre $(\text{BPN39})_{UC-1100^\circ\text{C}}$ présente une transmission maximale avec peu de diffusion et une absorption intrinsèque jusqu'à 350 nm correspondant à l'absorption de l'oxyde de niobium. L'absorption intrinsèque des trois échantillons étant la même (même composition), la différence est alors à relier principalement à la diffusion dues aux fluctuations de densité.

La diffusion est supposée être la combinaison des deux principaux phénomènes responsables des pertes optiques dans les verres : la diffusion Rayleigh ($<$ longueur d'onde) et la diffusion liée aux fluctuations de densité macroscopique (diffusion de Mie) de l'échantillon. La différence des spectres, exprimés en coefficient d'absorption, entre les échantillons de $(\text{BPN39})_C$ et $(\text{BPN39})_{UC-1100^\circ\text{C}}$ est montrée en Figure 42. Nous observons un excellent fit en fonction de la longueur d'onde en utilisant l'équation 43 où A est le coefficient de diffusion dû aux défauts

dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde, B celui dû à la diffusion de Rayleigh et C une constante.

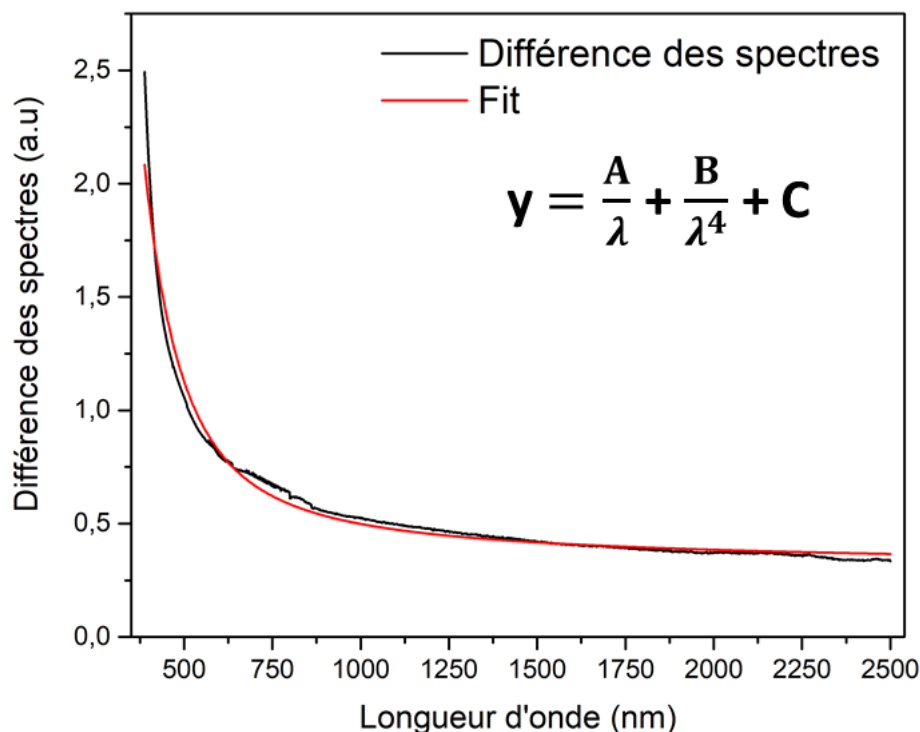


Figure 42 : Fit de la différence des spectres de transmission du (BPN39)_C et (BPN39)_{UC-1100 °C} exprimé en coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Si l'on considère que la distribution spatiale de l'indice de réfraction dans l'échantillon coulé est assimilée à des particules sphériques de petite taille ayant un indice différent de celui du verre, alors le coefficient de diffusion Rayleigh (B dans l'équation 43) peut être décrit par le modèle de Rayleigh-Gans tel qu'exprimé en équation 44 [80]. Une estimation de la taille des particules peut être calculée avec N la densité des particules, V le volume des particules, r le rayon des particules, n l'indice de réfraction des particules et Δn est la différence d'indice entre les particules et le verre environnant.

$$y = \frac{A}{\lambda} + \frac{B}{\lambda^4} + C \quad (43)$$

$$B = \frac{2}{3} N V 2\pi^4 r^3 (n \cdot \Delta n)^2 \quad (44)$$

Afin d'estimer la taille des particules dans l'échantillon (BPN39)_C, nous considérons l'indice de l'échantillon coulé mesuré par la méthode de l'angle de Brewster comme l'indice des particules $n((\text{BPN39})_C) = 1,836$ (Figure 28). $n = 1,822$ est l'indice de réfraction mesuré sur l'échantillon

non coulée (BPN39)_{UC-1100°C}, cela nous donne $\Delta n = n((\text{BPN39})_{\text{UC-1100}^\circ\text{C}}) - n((\text{BPN39})_{\text{C}}) = 0,014$. D'après la modélisation, le rayon des particules est estimé à 42 nm. Nous pouvons donc dire que la différence entre les spectres est principalement inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde car le poids relatif du facteur B est de 99% par rapport à A et C, ce qui correspond à une diffusion Rayleigh. Malgré la dominance du terme lié à la diffusion Rayleigh, nous ne pouvons pas ignorer l'effet des deux autres termes sur la qualité du fit.

En effectuant une trempe lente et sans coulée, on peut supposer que la température fictive de l'échantillon (BPN39)_{UC-1100 °C} est inférieure à celle de l'échantillon (BPN39)_C. Les différences remarquables sur l'homogénéité globale observées sur les échantillons massifs et sur les spectres de transmission entre les deux méthodes de fabrication sont donc principalement liées à une diminution de l'amplitude des fluctuations de densité lorsque l'on ne coule pas le verre.

II.2.3.2. Ombroscopie

Les fluctuations de densité conduisent à une variation locale de l'indice de réfraction au sein du verre. L'homogénéité spatiale de ce dernier est une propriété importante qui quantifie la qualité d'un verre optique. Un verre avec une variation de l'indice de réfraction inférieure à 10^{-4} est considéré comme un verre de qualité optique [81]. Afin d'illustrer l'inhomogénéité et les défauts des échantillons dus aux variations d'indice de réfraction, nous avons imagé les échantillons en utilisant une méthode d'imagerie par ombroscopie.

L'ombroscopie est une technique de projection directe qui consiste à placer un objet transparent à étudier entre une source lumineuse et un écran recevant la lumière, dans le but de mettre en évidence les fluctuations lumineuses sur l'écran dues aux variations d'indice de réfraction au sein du matériau. Une schématisation du montage expérimental est illustrée en Figure 43.a. La source utilisée est un laser He-Ne 632.8 nm, il est focalisé avec un objectif mitutoyo (20x, NA 0,42) sur un échantillon poli miroir des deux côtés. L'échantillon repose sur un micro-positionneur "xyz" qui permet de visualiser différentes zones de l'échantillon. L'échantillon peut être tourné ($\pm 10^\circ$) pour faire la distinction entre les défauts de surface du au polissage et les stries internes. Le laser, l'objectif, l'échantillon et l'écran de diffusion sont alignés sur le même axe optique. Les images sont prises avec un appareil photo haute résolution "Sony A7 III".

Trois échantillons ayant la même épaisseur (1 mm) ont été analysés : une lame de microscope commerciale de la marque Fischer, un échantillon BPN39 coulé : (BPN39)_C et un BPN39 non coulé : (BPN39)_{UC-1100 °C}. La détermination de la taille des défauts et une estimation de la surface analysée est obtenue à partir des images prises (Figure 43 b, c, d). Les images

observées sur l'écran correspondent à un spot laser de 2 mm de diamètre. Comme le montre la Figure 43.b, nous pouvons clairement voir que l'image d'une lame de microscope commercial est très homogène. Contrairement à la lame de microscope, le contraste d'éclairage de l'échantillon coulé (BPN39_c) projeté sur l'écran présente des variations entre des zones sombres et plus claires qui doivent être liées aux variations de l'indice de réfraction (Figure 43.c). Les zones sombres représentent le sirop dans l'échantillon.

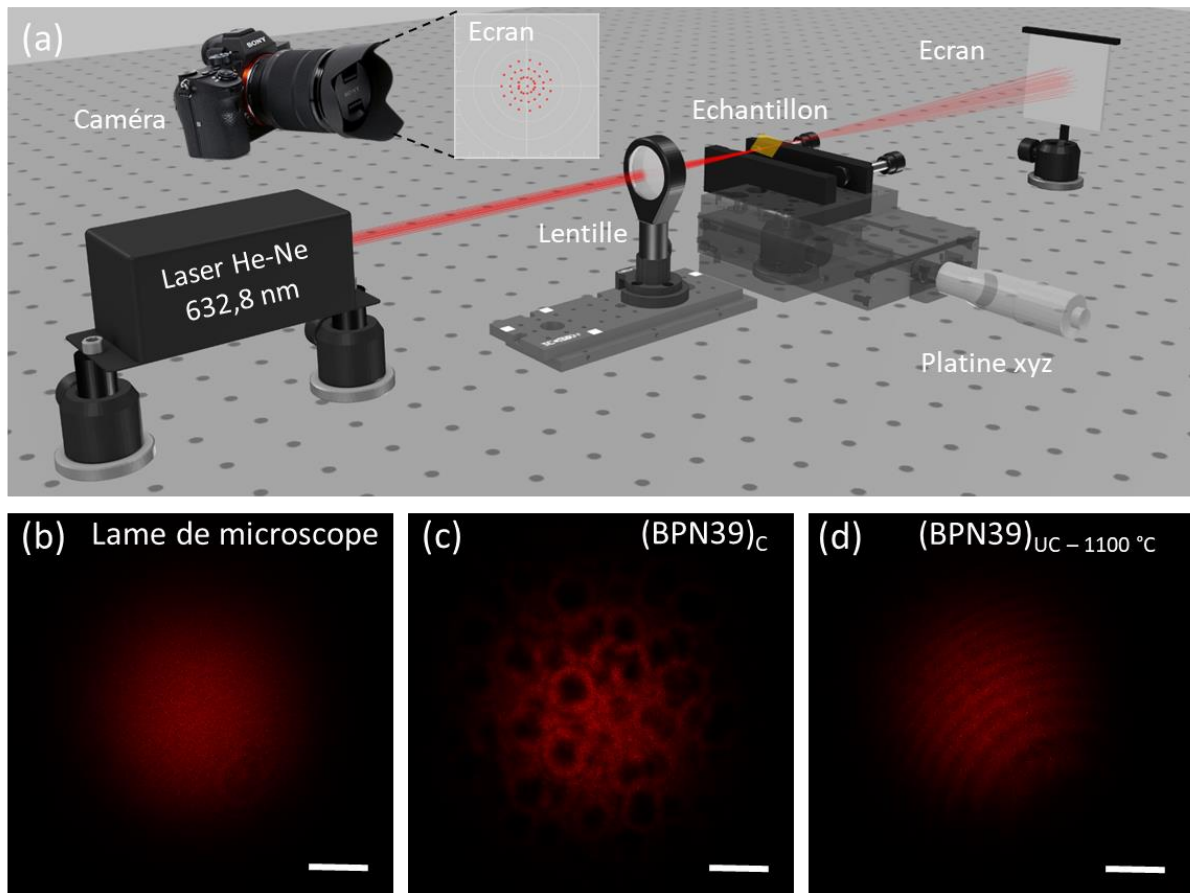


Figure 43 : Imagerie par ombroscopie : (a) Schématisation du montage expérimental (b) Cliché ombroscopique d'une lame de microscope commerciale de chez Fischer (c) Cliché ombroscopique d'un échantillon coulé (BPN39)_c (d) Cliché ombroscopique d'un échantillon non coulé (BPN39)_{UC-1100 °C} (barre d'échelle = 2 cm).

Notez également que l'image de l'échantillon coulé (Figure 43.c) est plus grande que celle des deux autres car elle est proportionnelle à la quantité de déviations causées par les variations d'indice de réfraction. La variation de l'indice de réfraction déforme l'onde sortant de l'échantillon, et plus l'inhomogénéité spatiale de l'indice de réfraction est importante, plus les rayons lumineux intercepteront l'écran avec un angle solide plus grand. Par analogie, l'image de l'échantillon non coulé à 1100 °C présente une meilleure homogénéité (Figure 43.d). Les

stries qui apparaissent sont dues aux interférences des ondes lumineuses traversant l'échantillon, causée par une légère inclinaison de l'échantillon sur le micro-positionneur. En plus, il est important de noter que même si les échantillons sont tournés par rapport au faisceau incident, certaines stries restent visibles en raison du fait que l'échantillon a des faces qui ne sont pas parfaitement parallèles. Les images brutes montrent que le verre borophosphate de niobium BPN39 non coulé est homogène avec des fluctuations de densité/indice comparables à celles des lames de microscope commerciales.

De plus, grâce au traitement d'image, nous calculons la variation de l'amplitude des stries des différents échantillons. Les images brutes (Figure 43 b, c, d) prises par la caméra sont ensuite traitées et analysées avec différents filtres de fréquence spatiale numérique sur une zone sélectionnée égale pour les différents échantillons.

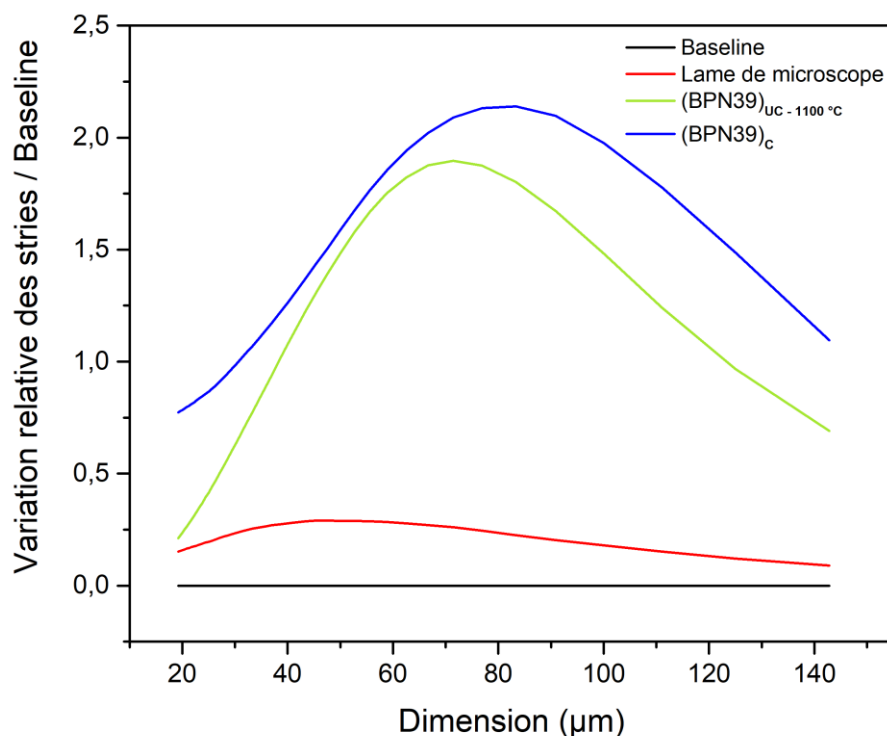


Figure 44 : Variation relative de l'amplitude des stries en fonction de leur taille.

Tout d'abord, un filtre gaussien F_G avec une fréquence de coupure spatiale très basse a été appliqué pour chaque image brute afin d'éliminer le bruit à haute fréquence spatiale. Cette étape nous permet d'avoir une image de référence $[F_G(I_m)]$ pour chaque échantillon qui permet de s'affranchir des effets liés à la topologie ou à la forme de l'échantillon poli. Dans un second temps, sur les mêmes images brutes, une fonction passe-bande de convolution F_{Π} apodisée par une fonction gaussienne a été appliquée successivement dans l'intervalle suivant $[f_{\min} ; f_{\max}]$.

= fréquence spatiale de nyquist] (~45 étapes) pour obtenir une réplique de l'image filtrée à différentes fréquences [$F_{\Pi}(\text{Im})$]. Pour chaque valeur de la fréquence spatiale, une erreur estimée a été calculée par rapport à l'image de référence de l'échantillon (équation 45). N est le nombre de pixels.

$$E = \frac{1}{N^2} \iint \frac{F_{\Pi}(\text{Im}) - F_G(\text{Im})}{F_G(\text{Im})} \quad (45)$$

La dérivée des spectres d'erreur calculés à l'aide de l'équation 45 pour chaque échantillon nous donne l'amplitude des stries dans l'échantillon. Cette amplitude est comparée en fonction des dimensions des stries/fréquence spatiale pour chaque échantillon avec l'image de base, qui est l'image du faisceau laser (Figure 44).

Comme l'image de la ligne de base est prise sans échantillon dans l'axe optique du faisceau laser, il est logique que la variation relative soit nulle. La lame de microscope avec une très bonne qualité optique présente une variation relative avec un maximum à 0,28. La Figure 44 met clairement en évidence la différence entre la lame de microscope commerciale et les verres synthétisés au labo, ces derniers ayant une variation relative autour de 2, environ huit fois celle du verre commercial. L'échantillon non coulé (BPN39)_{UC-1100 °C} conduit à des variations relatives plus faibles en amplitude par rapport à l'échantillon coulé (BPN39)_C quelle que soit leur taille. Une amplitude de stries inférieure signifie une homogénéité améliorée et une meilleure qualité optique. Le déplacement du maximum de la courbe de l'échantillon non coulé vers les dimensions inférieures signifie que non seulement l'amplitude des stries est réduite, mais également leur taille.

Les stries de plus grandes dimensions sont celles majoritairement réduites par cette technique puisque les variations relatives par rapport à la ligne de base affichent la plus forte diminution aux dimensions supérieures à 70 μm . Il est important de noter que tous les échantillons subissent le même protocole d'agitation lors de l'étape de fusion avant la trempe, car il a été démontré que l'agitation affecte positivement la taille des stries et donc l'homogénéité du verre [82]. Cela peut être un autre moyen de réduire encore plus la taille et l'amplitude des stries afin de se rapprocher de la qualité optique de la lame de verre commerciale (courbe rouge).

II.2.3.3. Atténuation

L'ombroscopie donne des informations plutôt qualitatives sur la qualité optique des verres massifs, et comment cette qualité évolue en fonction du protocole de synthèse de la préforme. Afin de voir l'effet de l'amélioration de la qualité optique des préformes sur la fibre résultante, une série de préformes coulées et non coulées ont été préparées et étirées sous forme de

fibres. Les mesures d'atténuation ont été réalisées par la méthode de Cut-back à 1 μm sur des longueurs de fibres initiales d'environ 2 m de (Figure 45).

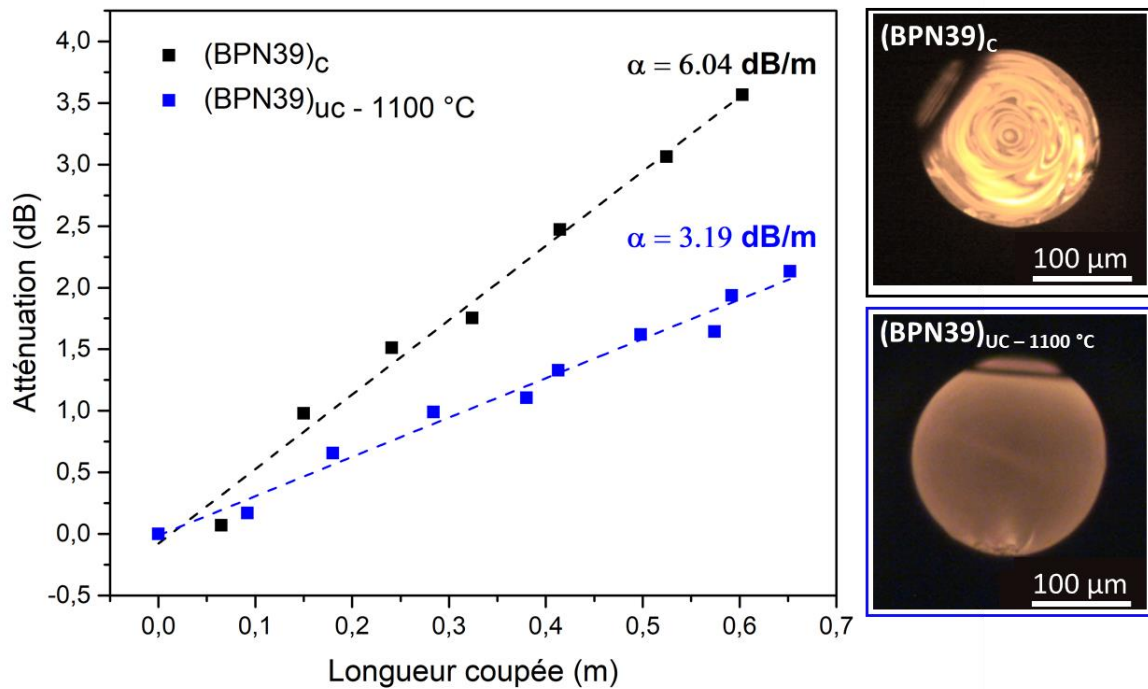


Figure 45 : Atténuation optique à 1 μm sur des fibres BPN39 étirées d'une préforme coulée (noir) et d'une préforme non coulée (bleu) ainsi que les photos de section de fibres en transmission [83].

La fibre étirée à partir de la préforme non coulée présente un niveau d'atténuation $\sim 3,19 \text{ dB/m}$, soit presque la moitié de celle étiré à partir d'une préforme coulée ($\sim 6,04 \text{ dB/m}$). Il est à noter que cette importante amélioration de l'atténuation est atteinte même si les préformes coulées ont une surface mieux polie que les non coulés qui elles ont été mécaniquement carottées pour obtenir des préformes cylindriques.

Les pertes élevées proviennent des fluctuations de densité dans la préforme coulée, comme le montrent clairement les photos de section des fibres (Figure 45). Les fluctuations de densité conduisent à une fluctuation locale de l'indice de réfraction générant une diffusion de la lumière et donc des atténuations optiques plus élevées. Bien que les pertes pour la fibre non coulée restent relativement élevées pour une application pratique, il faut noter qu'elles ont été mesurées sur des fibres monoindices qui peuvent présenter des imperfections de surface (poussières, imperfection de la surface de la préformes, etc...) et qu'aucun protocole de purification n'a été introduit à ce stade.

II.2.3.4. Interprétation

D'après les mesures de transmission et les résultats de l'ombroscopie, on peut conclure à la présence de variations d'indice de réfraction combinées à la fois à l'échelle microscopiques (~ 42 nm) et macroscopiques (~ 80–140 µm) dans le matériau. Nous jugeons d'après les résultats exposés ci-dessus que l'absence de coulée améliore l'homogénéité du matériau à ces deux échelles.

Il est difficile de discriminer précisément l'impact de l'amélioration du processus de synthèse sur chacun de ces deux échelles, étant donné que les mesures de transmission optique et d'ombroscopie ont été faites sur des échantillons massifs et les pertes optiques sur des fibres. Les mesures de cutback montrent une amélioration de l'atténuation optique d'environ 50% entre les deux méthodes. Les résultats de l'ombroscopie montrent une diminution de l'amplitude des stries de 20% pour les particules supérieures à 90 µm entre l'échantillon coulé et non coulé, soit 40% de la diminution de l'atténuation optique des fibres. En supposant que le procédé d'étirage transfère de manière homothétique la forme des stries dans l'échantillon, et que le facteur de recouvrement entre la région guidante et la région de la fibre contenant les stries soit égal à 1, on peut dire que l'amélioration de la diffusion Rayleigh due aux fluctuations de densité conduit à améliorer de 60% l'atténuation optique dans les fibres BPN. Cette amélioration est en partie due à l'histoire thermique du verre et à sa vitesse de refroidissement. Le refroidissement lent abaisse la température fictive dans le verre qui est proportionnelle au coefficient de diffusion dû aux fluctuations de densité [78]. En conséquence, la réduction des fluctuations de densité dans les préformes de verre borophosphate riches en niobium tend à réduire leur atténuation optique de près de moitié dans la fibre de verre résultante.

L'utilisation de précurseurs de plus hautes puretés et la production de fibres cœur/gaine devrait améliorer encore davantage la mesure des pertes. Il est important de mentionner que toutes les préformes ont été étirées dans les mêmes conditions de température afin de comparer uniquement l'effet du processus de fabrication sur les pertes optiques. En effet, Tsujikawa *et al.* ont démontré sur une fibre de silice dopée GeO_2 [78] que le coefficient de diffusion Rayleigh dans la fibre est proportionnelle à la température d'étirage de la préforme. L'étirage lent à une température plus basse est donc considéré comme une méthode qui permet de réduire encore plus l'atténuation dans les fibres optiques. Enfin, on s'attend à ce que l'adaptation de la composition du verre $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ représente une autre option pratique pour réduire davantage l'amplitude des fluctuations de densité. Par exemple, Laberge *et al.* [84] ont montré qu'une telle amélioration pouvait être obtenue en ajoutant de l'oxyde de calcium ou de l'alumine à des verres binaires $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Néanmoins, cette voie doit être suivie avec

précaution afin de préserver les propriétés optiques du matériau, à savoir sa transmission dans le proche IR ainsi que sa forte non linéarité.

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, le fibrage des verres borophosphate riches en niobium a été exploré. Dans la première partie, et après corrélation entre étude expérimentale de fibrage et caractérisations sur les fibres (DRX et Raman), nous avons montré que la matrice de BPN avec 39% Nb_2O_5 représente la limite supérieure du fibrage sous oxygène.

Dans la deuxième partie, la relation entre la méthode de synthèse du verre et les pertes optiques a été étudiée afin de garantir l'utilisation potentielle des verres de borophosphate de niobium comme guides d'ondes. Le processus de trempe dans le creuset sans procéder à la coulée diminue les fluctuations de densité dans le verre par la réduction des gradients de température et des flux de convection. Cette approche permet l'obtention de fibres possédant des pertes significativement plus faibles. Des travaux sont en cours pour réduire davantage les pertes dans les fibres, notamment par la synthèse des fibres cœur/gaine.

Ces résultats fournissent à la fois un aperçu des propriétés chimiques, rhéologiques et optiques des verres borophosphate riches en niobium ainsi que des informations pratiques de mise en œuvre pour l'obtention de fibres de qualité optique pour des applications dans le proche infrarouge.

Chapitre III. Polarisation thermique des fibres BPN

De nombreuses études ont portées sur les propriétés structurales ainsi que sur la relation entre la composition et les propriétés linéaires et non linéaires des verres BPN. Ces verres à fortes concentration en oxyde de niobium présente un fort effet Kerr [63]. Une réponse non linéaire du second ordre élevée peut également être obtenue à la suite de l'application d'un champ électrique en température au sein d'une couche formée à l'anode et appauvrie en espèces cationiques (Na^+) [5, 16, 70]. Cette réponse provient de l'interaction entre le champ électrique statique induit par la migration des porteurs de charges et la susceptibilité du troisième ordre intrinsèque du verre. Ce phénomène est appelé "Electric field induced second harmonic generation" (EFISH).

L'utilisation potentielle de ces matériaux vitreux repose sur la possibilité de mise en forme de ces verres sous forme de couche ou de fibre en vue d'une intégration future dans des dispositifs optiques. Concernant la performance optique non linéaire, Karam *et al.* [85] ont montré qu'il était possible au sein de films minces sodo-niobate d'obtenir une réponse non linéaire de second ordre élevée avoisinant les meilleurs performance enregistrée à ce jour dans un matériau inorganique ($\chi^{(2)}=29 \text{ pm/V}$ à $1,06 \mu\text{m}$). Les fibres optiques représentent une autre classe importante de composants pour les applications optiques et photoniques. Cette technologie, relativement peu onéreuse, permet de générer une grande longueur d'interaction et de la surface de verre pouvant être mis à contribution pour exalter les effets non linéaires des matériaux.

Par conséquent, dans ce chapitre, nous étudions de manière approfondie la capacité des fibres BPN à être polarisées thermiquement. Le choix de la composition s'est porté sur le composé BPN39 qui est le verre susceptible de présenter la plus forte réponse non linéaire tout en conservant la stabilité thermique requise pour être étiré sous forme de fibres optiques comme démontré au Chapitre II.

III.1. Poling des verres massifs

Le but de cette première partie est d'expliquer dans un premier temps le traitement de polarisation thermique et les propriétés qui en découlent puis dans un deuxième temps d'étudier la transposition du poling thermique des verres massifs aux fibres optiques.

III.1.1. Traitement de polarisation thermique

Les traitements de polarisation thermiques ont été réalisés à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) au sein du groupe de spectroscopie moléculaire (GSM).

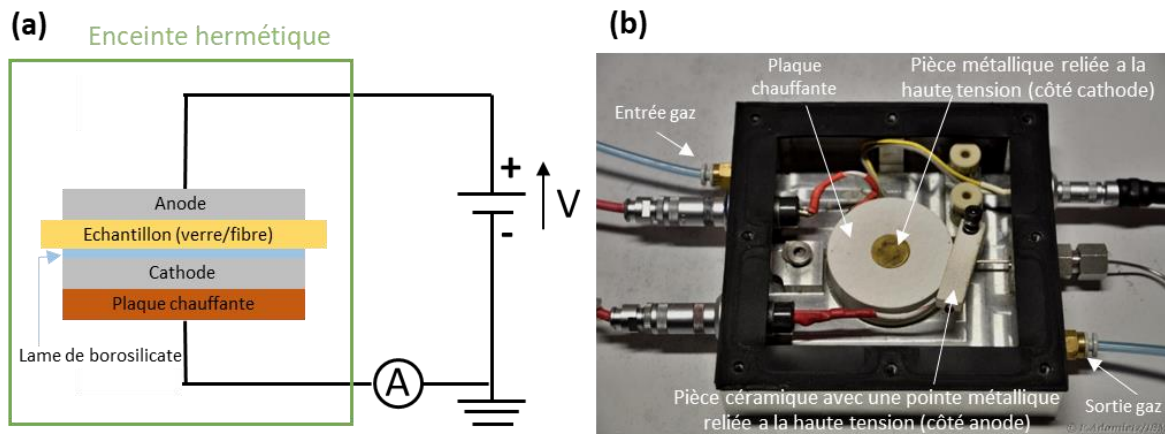


Figure 46 : (a) Schéma du principe du poling thermique et (b) photo de la cellule de poling développée à l'ISM.

La cellule de poling utilisée est composée d'une enceinte hermétique permettant d'atteindre un vide primaire. Cette dernière est reliée à une arrivée de gaz permettant d'effectuer les traitements de poling sous atmosphère contrôlée (Azote). La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple inséré dans l'enceinte. Le système chauffant est constitué d'une cartouche chauffante dans laquelle est insérée une pièce métallique (coté cathode) reliée à une source de haute tension. L'échantillon est placé entre deux électrodes comme le montre la Figure 46.a et une pièce en céramique repose sur l'anode (Figure 46.b) pour garantir que l'ensemble ne bouge pas pendant le traitement. La cathode utilisée est une pièce coupée dans un wafer de silicium. Une lame de verre commercial de borosilicate (~150 μm) est placée entre la cathode et l'échantillon. Le rôle de cette dernière est de permettre le transfert du sodium déplacé par le poling (du verre vers la lame), et aussi de préserver la qualité optique (i.e. transparence) de l'échantillon. L'anode peut être homogène ou bien structurée, celles utilisées dans ces travaux sont constituées d'une couche mince de platine ou d'or déposée sur un verre commercial. Les anodes structurées en or sont préparées à l'ISM par photolithographie (III.3.2.1). Les anodes en platine, structurées ou homogènes, sont élaborées au laboratoire LAAS de Toulouse.

Après avoir assemblé la cellule de poling thermique comme représenté en Figure 46.a, le traitement se fait en plusieurs étapes :

- Augmentation de la température jusqu'à la température cible (250 °C) avec une rampe de ~ 20°C/minute.
- Pompage du gaz jusqu'à atteindre le vide.
- Remplissage la cellule avec de l'azote et maintien d'un débit de 6L/min.
- Application de la tension : 100V/min.

- Une fois la tension cible atteinte (0,5 - 1 kV), les paramètres restent inchangés pour 30 minutes.
- Baisser la température à l'ambiante.
- La tension est coupée lorsque la température dans la cellule est faible (< 50°C).
- Le flux de gaz est arrêté et l'échantillon peut être récupéré.

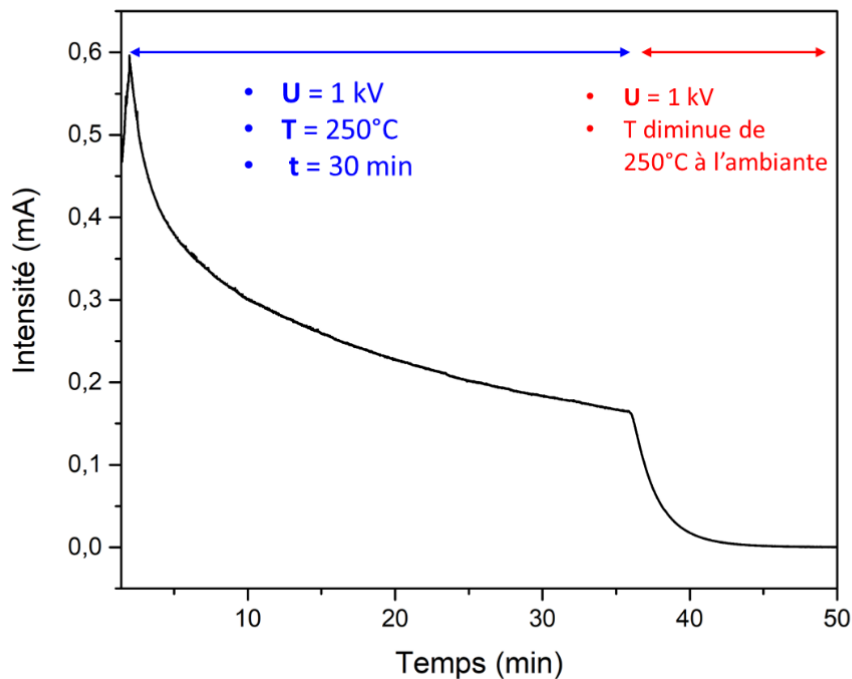


Figure 47 : Courant mesuré en fonction du temps lors du traitement de poling thermique d'un échantillon massif de BPN39. Conditions de poling : 30 minutes à 1 kV sous azote à 250°C.

Le verre polarisé est un BPN39 d'environ 4 cm² de surface et 1 mm d'épaisseur. Une électrode homogène en platine (1x1 cm) est utilisée pour l'application du champ électrique. Les conditions de polarisation utilisées ici sont issues de travaux antérieurs [42, 86] et ont été étudiées et optimisées en fonction de la composition des verres BPN. Le verre a été chauffé d'abord à 250°C avant l'application du champ électrique de 1 kV. Le traitement a été effectué sous un flux continu d'azote ~6L/min. Ces conditions sont maintenues pendant 30 min, la température étant ensuite ramenée à la température ambiante avant de couper le champ électrique.

La Figure 47 montre l'évolution du courant pendant le traitement de polarisation thermique du verre BPN39. Une valeur maximale de courant est atteinte (0,6 mA) après application de la tension de 1 kV, ceci en accord avec de précédentes mesures [86]. Cette mesure donne une idée sur le mouvement des charges dans le verre. La première chute ($t < 35$ min) qui est

relativement lente correspond à la migration des ions mobiles de l'anode vers la cathode. La seconde chute ($t > 35$ min) correspond à la diminution de la température et donc à l'ancrage des entités mobiles dans le verre.

III.1.2. Effet du poling thermique sur la composition et la structure

Des caractérisations essentielles après le traitement de polarisation permettent d'évaluer son efficacité. La migration du sodium du côté anodique vers le côté cathodique est un signe d'un traitement de polarisation efficace. Pour quantifier le déplacement des alcalins dans le verre polarisé, des mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ont été réalisées.

Cette technique permet de vérifier la composition d'une surface multicouche. Elle est de nature destructive, des ions secondaires étant produits en pulvérisant la surface avec un faisceau d'ions primaires (O^+). Ces ions secondaires sont analysés par un spectromètre de masse afin de déterminer leur nature. La surface est ainsi progressivement ablatée par le faisceau d'ions. Une fois la mesure terminée, la profondeur du cratère ainsi créé est ensuite mesurée par profilométrie optique. Ces mesures ont été réalisées via la plateforme de caractérisation des matériaux (Placamat) sur un instrument "ToF.SIMS 5 de IONTOF".

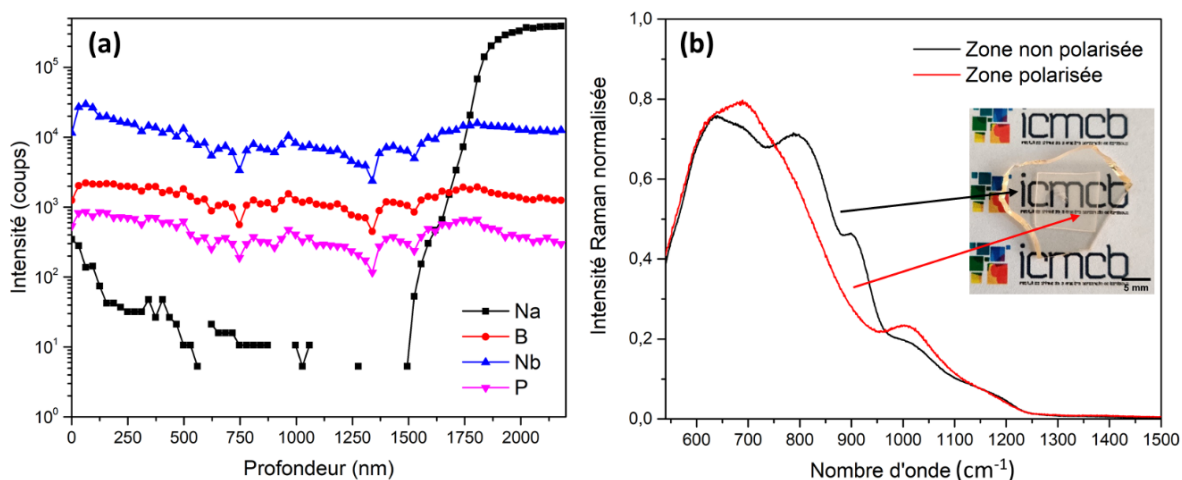


Figure 48 : (a) Variation de la concentration des éléments chimiques présents dans le matériau en fonction de la profondeur analysée par ToF.SIMS (coté anode) après le traitement de poling de 30min à 1kV à 250°C (b) Spectres Raman normalisés effectués dans la zone non polarisée (noir) et dans la zone polarisée (rouge). Insert : photographie de l'échantillon de BPN39 après le traitement de poling.

Les mesures de ToF-SIMS ont été réalisées dans la profondeur de l'échantillon sur une surface de $500 \times 500 \mu m$ de la zone polée. La Figure 48.a illustre la variation de la concentration en

sodium sous la surface anodique, 0 nm étant la surface. Cette mesure n'est pas quantitative, le nombre de coups mesurés étant propre à la concentration de chaque élément. A titre d'exemple, bien que l'intensité de signal attribué aux ions phosphore et au niobium présentent à peu près le même ordre de grandeur pour le profil de concentration en Tof-SIMS, cela ne signifie pas que leur concentration dans la matrice est proche. La concentration de sodium est assez faible (parfois en dessous de la sensibilité de l'instrument < 10 coups) pour une profondeur inférieure à 1500 nm. A partir de 1500 nm, la concentration en sodium commence à croître pour atteindre sa valeur maximale à 2000 nm. L'épaisseur de zone déplétée en sodium est donc estimée à 1,6 μm . Les concentrations des autres éléments de la matrice de verre restent inchangées sur toute l'épaisseur mesurée.

Il est attendu que l'absence de sodium dans la zone polée identifiée par Tof-SIMS induise un changement de la structure du réseau vitreux dans cette zone. Ce changement structural est évalué par spectroscopie Raman. Dans la Figure 48.b sont représentés les spectres Raman normalisés pris dans la zone non polarisée (noire) et dans la zone polarisée (rouge). La bande à 905 cm^{-1} visible sur le spectre de la zone non polarisée est attribuée aux liaisons courtes Nb-O des octaèdres distordus de NbO_6 formant une liaison avec un atome de sodium. Cette bande disparaît dans la zone polarisée, ce qui est accord avec le départ des ions sodium dans cette zone.

Ces deux mesures confirment la migration des porteurs de charge et la création d'une couche appauvrie en ions sodium à la surface anodique du verre.

III.1.3. Propriétés optiques

L'analyse des propriétés non linéaires, en particulier le signal de seconde harmonique, est réalisé à l'aide de l'expérience des franges de Maker. Cette mesure consiste à illuminer l'échantillon à la fréquence ω et à enregistrer le signal transmis à la fréquence 2ω . En comparant la réponse de l'échantillon à celle d'une référence (α -quartz,) il est possible de quantifier la susceptibilité non linéaire du second ordre. Le montage expérimental est présenté sur la Figure 49.

Un laser centré à 1550 nm et délivrant des impulsions de 20 ns avec une cadence de 30 Hz est utilisé comme source d'excitation. La puissance du laser est contrôlée par une lame demi-onde ($\lambda/2$) et un polariseur de type Glan. Une partie du faisceau diffusé est collectée par une fibre optique de façon à mesurer l'intensité incidente $I\omega$. L'état de polarisation incident est contrôlé en combinant une lame demi-onde ($\lambda/2$) avec une lame quart d'onde ($\lambda/4$). L'angle correspondant à la polarisation est l'angle Ψ . Le filtre situé avant l'échantillon supprime une éventuelle réponse de seconde harmonique provenant des optiques. L'échantillon peut tourner autour de l'axe optique, l'angle lié à cette rotation est l'angle $\theta \in [-80 ; 80]$. La réponse de

seconde harmonique $\chi^{(2)}$ est ensuite analysée (p : parallèle au plan d'incidence ou s : perpendiculaire au plan d'incidence) puis mesurée par un photomultiplicateur et le signal est envoyé vers un oscilloscope.

Deux types de mesures peuvent être effectuées avec ce dispositif :

- La mesure à polarisation fixe en fonction de l'angle θ noté θ -ij. i étant la polarisation incidente et j la polarisation analysée avec $i, j = p, s$.
- La mesure avec un angle d'incidence fixe en fonction de la polarisation incidente notée ψ -p ou ψ -s, avec p ou s la polarisation d'analyse. Cette mesure est particulièrement utile pour sonder les différentes composantes du tenseur $\chi^{(2)}$ et ainsi déduire l'origine du signal de la seconde harmonique.

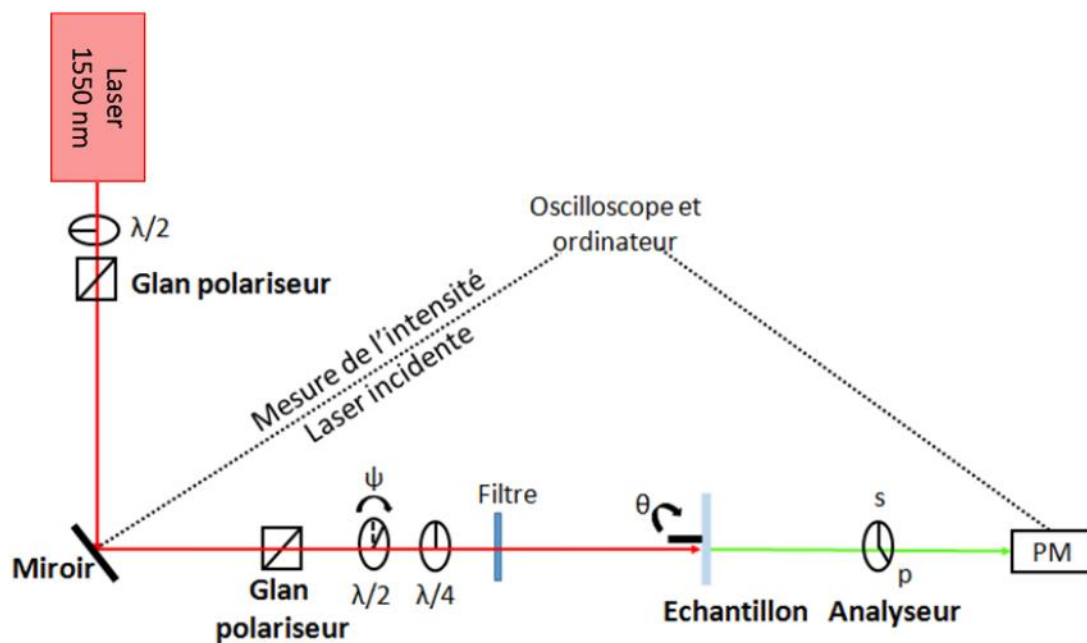


Figure 49 : Schéma du montage expérimental des franges de Maker [42].

Les données expérimentales sont ensuite simulées à l'aide d'un modèle développé par V. Rodriguez *et al.* [87]. Ce modèle permet de modéliser des systèmes optiques multicouches qui sont anisotropes et absorbants. Dans notre cas, le verre est considéré comme un système de deux couches : le massif de 1 mm sans réponse non linéaire du second ordre et la zone polée de 1,6 μm .

L'analyse des franges de Maker avec les ajustements correspondants est présentée en Figure 50. Les scans θ (Figure 50.a) sont modélisés pour les angles positifs uniquement puisque que les scans Ψ ont été réalisés à angle fixe de $+60^\circ$.

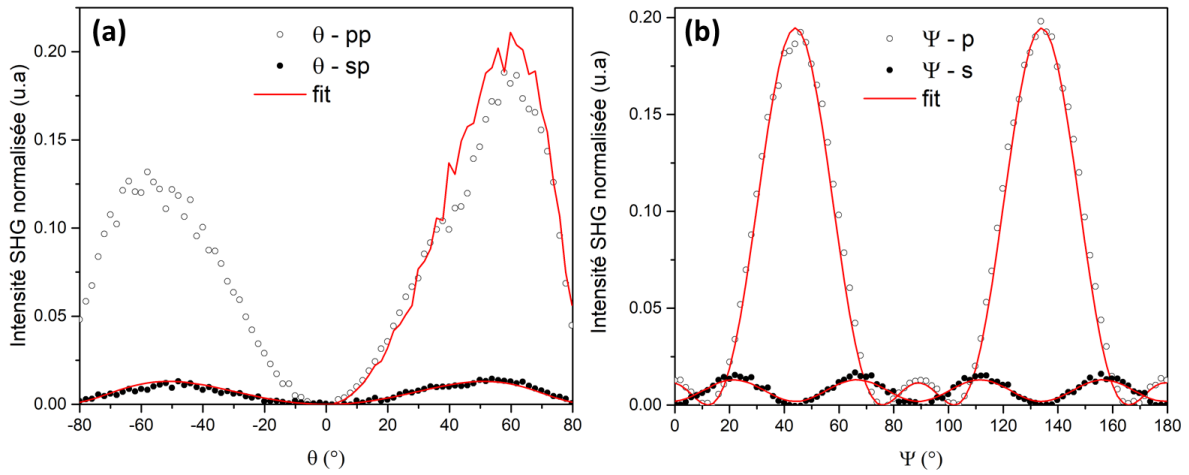


Figure 50 : Analyse des franges de Maker pour l'échantillon BPN39 massif ayant subi un traitement de poling thermique. Réponse de seconde harmonique en transmission en fonction de (a) l'angle d'incidence θ (pp et sp) et de (b) la polarisation incidente Ψ analysée p et s.

Nous pouvons noter un bon accord entre les données expérimentales et simulées. Les simulations montrent ainsi que dans cette configuration le tenseur $\chi^{(2)}$ induit détient deux termes non nuls qui vérifient la relation suivante $d_{33}/d_{31} = 3$ (champ selon z). Cela valide l'origine électro-optique de la SHG, en accord avec des études précédentes sur les verres BPN [5, 70]. En d'autres termes, la susceptibilité non linéaire du second ordre induite provient de l'interaction entre le champ électrique statique (E_{int}) créé par le gradient de charge et la susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ intrinsèque au verre. Le $\chi^{(2)}$ s'exprime donc de la manière suivante :

$$\chi^{(2)} = 3 \cdot \chi^{(3)} \cdot E_{int} \quad (46)$$

L'intensité de seconde harmonique est donnée dans la partie I.3.2.5. Tous les paramètres dont dépend cette dernière sont déjà connus sauf la susceptibilité du second ordre. Cet ajustement permet donc également d'extraire la susceptibilité non linéaire du second ordre $\chi_{zzz}^{(2)}$ qui a pour valeur 4,52 pm/V. Elle est supérieure à celle rapportée précédemment (1,3 pm/V) dans une autre étude sur des verres de composition similaire (BPN40) [70], cependant, la profondeur de la zone polarisée rapportée par les auteurs est plus grande (4,2 μm). L'amplitude du champ électrique implémenté est influencée par l'épaisseur de la zone polée. Ainsi, si le même champ est implémenté sur une épaisseur plus faible (1,6 μm dans notre cas), ce dernier est plus concentré dans la couche polarisée, ce qui implique un champ interne (E_{int}) d'amplitude plus fort et donc un $\chi^{(2)}$ plus important ($\chi^{(2)} = 3 \cdot \chi^{(3)} \cdot E_{int}$).

III.2. Elaboration de fibres plates

L'étude de la capacité de fibrage des BPN (Chapitre II) a été réalisée sur des préformes cylindriques pour obtenir des fibres circulaires classiques. Ici, l'objectif est de tester le traitement de polarisation thermique sur les fibres. Par conséquent, une surface plate plutôt que circulaire est préférable, ce qui nous a amené à la réalisation de fibres plates (ou "ruban") pour générer une surface mieux adaptée au traitement de polarisation.

Des verres de borophosphate de niobium (BPN_x) de composition [(100-x) (0,95 NaPO₃ + 0,05 Na₂B₄O₇) - x Nb₂O₅], avec x = 39 le pourcentage molaire d'oxyde de niobium, sont synthétisés en utilisant la méthode conventionnelle de trempe directe du liquide fondu dans un moule, comme décrit dans la partie II.1.1. Le moule ici est constitué de 5 pièces en acier inoxydable, une pour former la base, et les quatre autres pour définir les dimensions de la préforme (longueur / largeur). Les préformes sont ensuite découpées aux dimensions souhaitées avant d'être polies pour obtenir une surface de qualité optique (Figure 51.a).

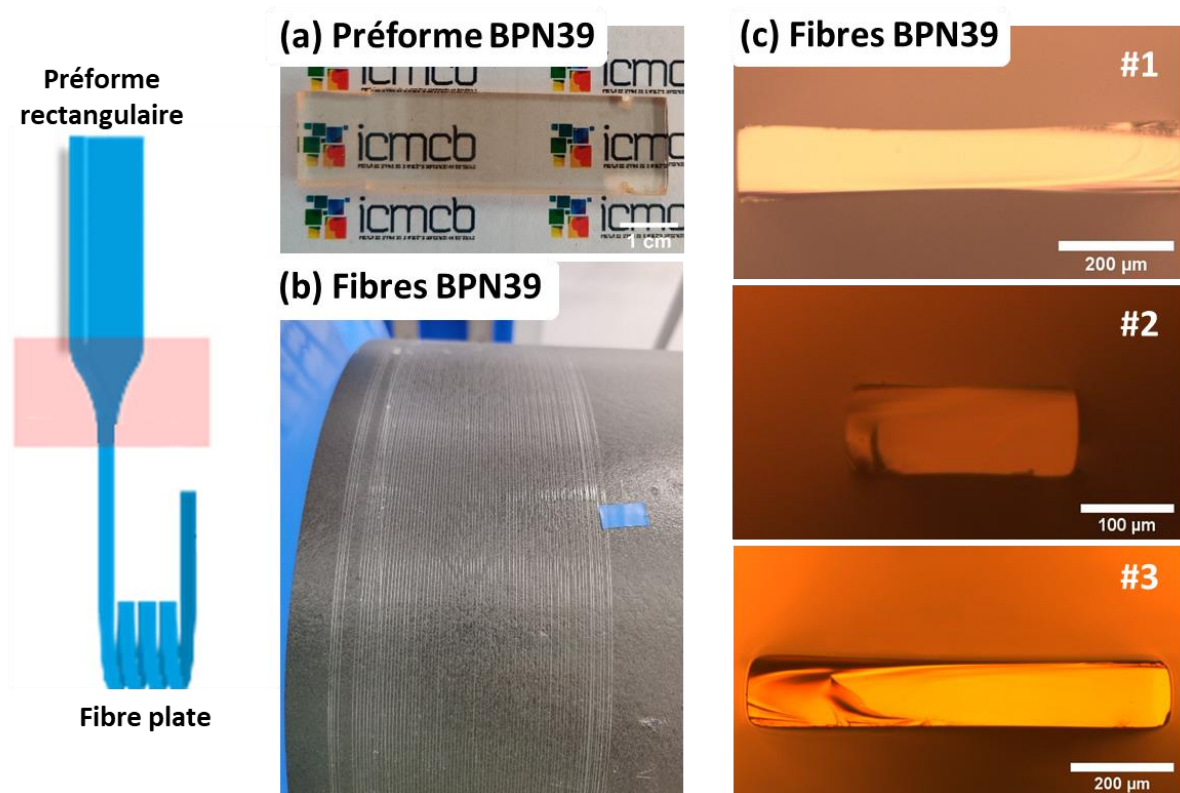


Figure 51 : Gauche : schématisation de l'étirage d'une préforme rectangulaire. (a) exemple d'une préforme rectangulaire de BPN39. (b) photographie de la fibre sur le tambour (c) vue par microscopie optique des sections des fibres plates correspondantes.

Les préformes ont été étirées avec succès de façon homothétique en fibres de plusieurs dizaines de mètres de long (Figure 51.b) en utilisant l'approche conventionnelle "preform to

fiber". Le processus a été réalisé sous flux d'oxygène (2 L/min) afin d'éviter toute pollution externe de la surface du verre et de la réduction de Nb^{5+} en Nb^{4+} , tandis que les paramètres d'étirage (température, vitesse du tambour, vitesse de descente de la préforme) étaient contrôlés en continu. Des photos des sections de fibres obtenues pour chaque étirage sont présentées dans la Figure 51.c.

La géométrie parfaitement rectangulaire de la préforme dérive vers une forme cylindrique sur les bords lorsqu'elle est étirée, ceci étant clairement visible sur les trois figures de la section des fibres prises en microscopie optique (Figure 51.c). De plus, une courbure au centre de la fibre peut être observée notamment pour la fibre #1 de la Figure 51.c. Ceci est très probablement dû aux effets de tension de surface qui se produisent lors de l'étirage de la préforme à haute température. Le traitement de polarisation thermique exige un très bon contact entre l'électrode et la surface de la fibre. Une surface aussi plate que possible est donc souhaitable. Pour conserver la géométrie, une viscosité plus élevée est nécessaire lors de l'étirage afin de limiter la capacité d'écoulement du verre. Ainsi, un contrôle précis de la température, et donc de la tension d'étirage, est important pour maintenir la géométrie plate de la fibre.

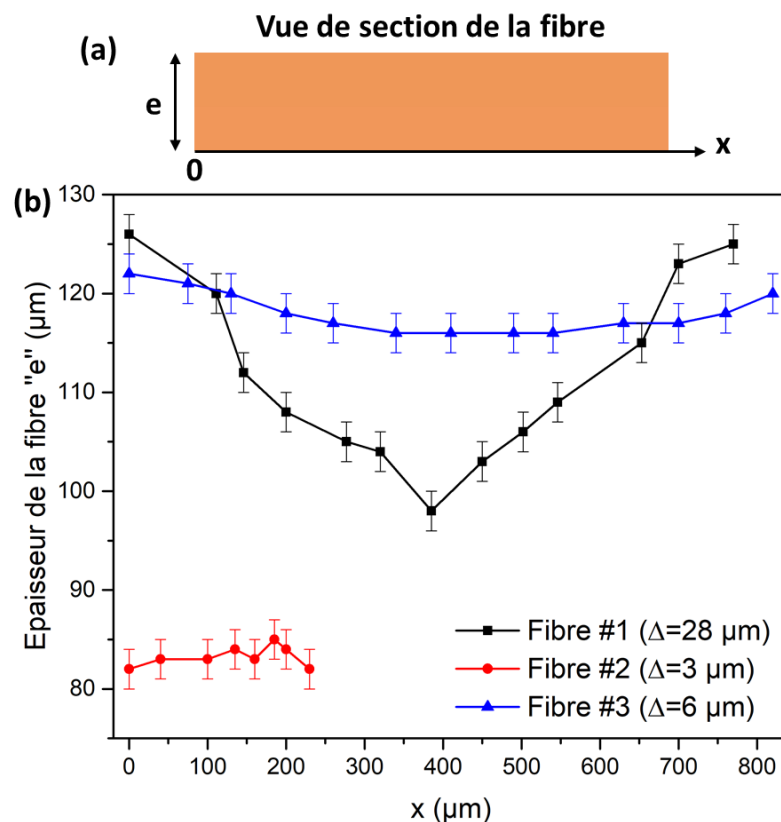


Figure 52 : (a) schématisation de la vue de section d'une fibre plate. (b) Variation de l'épaisseur des fibres.

La Figure 52 montre la variation de l'épaisseur des fibres sur leur largeur en différents points mesurée par microscopie optique. Pour la fibre #1, la tension lors de l'étirage était de ~6-8g, la variation d'épaisseur entre les extrémités et le centre de la fibre est de 28 μm . Pour une tension d'étirage plus élevée de ~12-15g (Fibre #2 et #3) (viscosité plus élevée), la section rectangulaire et la planéité de la surface sont bien préservées. La variation d'épaisseur pour les fibres #2 et #3 est de 3 et 6 μm respectivement. L'étirage des fibres étant un processus homothétique, outre la géométrie des préformes, nous pouvons souligner que le rapport largeur/épaisseur est conservé lors du transfert de la préforme à la fibre.

III.3. Poling μ -structuré des fibres

III.3.1. Electrode structurée à motifs carrés

III.3.1.1. Traitement de polarisation

Une étude similaire à celle réalisée sur le verre massif BPN39 a été conduite sur des fibres mais cette fois-ci avec des électrodes structurées. En effet, une électrode structurée permet d'exalter localement la réponse non linéaire induite [88]. L'électrode utilisée ici est en platine, les Figure 53.a,b montrant un schéma de l'électrode en platine et une photo de cette dernière prise par un microscope optique en réflexion respectivement. Elle est constituée d'une succession de zones non conductrices qui sont des carrés de $12 \times 12 \mu\text{m}$ et de zones conductrices qui sont les espacements de $4 \mu\text{m}$ entre les carrés.

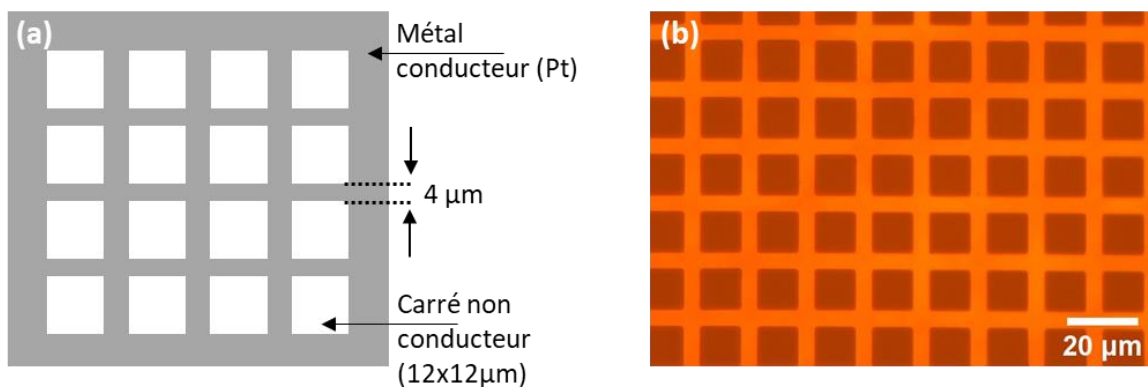


Figure 53 : (a) Schéma d'une électrode structurée en platine (b) image optique correspondante.

Les premiers essais de poling sur fibre qui seront présentés dans cette partie ont été réalisés sur 4 fibres plates de 3 cm centimètres de long, 1 mm de largeur et $160 \mu\text{m}$ d'épaisseur chacune. Les 4 fibres sont placées côte à côte sous l'électrode structurée comme le montre la Figure 54.a. Tout comme dans la partie précédente, à la cathode se trouve une pièce de silicium sur laquelle repose une lamelle de verre borosilicate (~ $150 \mu\text{m}$). Précédemment, le

poling avait été réalisé sur un verre massif de 1 mm d'épaisseur. L'empilement des verres entre les deux électrodes est considéré comme un circuit de résistances en série. Ainsi pour avoir la même résistivité du système, un verre de BPN39 (~800 μm) est placé entre la lame de borosilicate et les fibres de sorte que l'épaisseur totale "verre BPN + fibre BPN" soit égale à 1 mm. Le sandwich est donc composé de : Si / lamelle de borosilicate / verre massif BPN / fibre BPN / anode structurée. Le traitement de polarisation est effectué à 250 °C, pendant 30 minutes et sous une tension de 1000 V avec un flux continu d'azote de ~6 L/min.

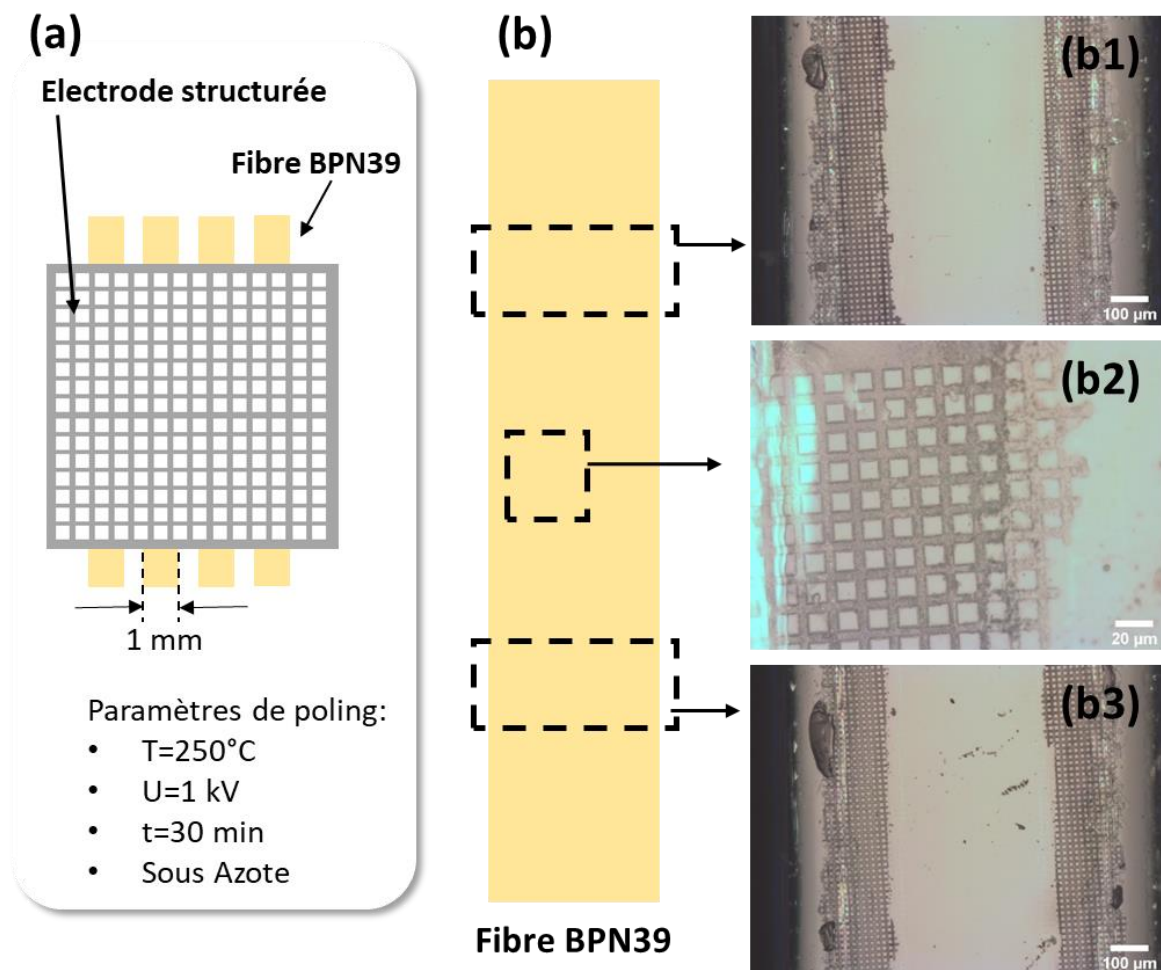


Figure 54 : (a) schéma de l'ensemble fibres/électrode pour le traitement de poling thermique (b) schéma d'une fibre et images optiques de la surface d'une fibre après poling thermique à différents endroits (b1, b2, b3) de la fibre.

Le motif de l'électrode est bien transféré sur une partie de la surface de la fibre après le traitement de poling avec une dégradation notable de la qualité optique de la surface (Figure 54.b1). Il apparaît néanmoins que si le transfert des motifs est bien homogène sur chacun des rebords des fibres dans toute leur longueur, aucun signe de poling n'est observé au centre

des fibres. Notez que ce résultat est le même pour les 4 morceaux de fibre polarisés ensemble, ainsi que pour une fibre polarisée seule. Le traitement est renouvelé plusieurs fois sur plusieurs fibres provenant de différents fibrages afin de vérifier si ce problème d'homogénéité du traitement provient de la planéité de la surface de la fibre, et donc du contact établi entre l'électrode et la fibre lors du traitement. Ces différents traitements de polarisation aboutissent au même résultat. Ceci laisse à penser qu'il s'agit plutôt d'un effet de bord du courant qui se produit lorsque l'électrode déborde en largeur de la fibre et non de problèmes liés à la géométrie (planéité) de cette dernière. En effet, sous l'effet du champ électrique, à l'interface entre la fibre et l'électrode et en raison de la présence d'un gaz (l'azote dans notre cas), un plasma se crée. Ce plasma contient une part importante de particules chargées (ions et électrons) qui le rend électriquement conducteur. Le fait d'avoir une interface plasma/électrode/verre amènera alors plus rapidement un courant au bord. Le poling s'activera donc en priorité au bord de la fibre sans pouvoir ensuite s'étendre complètement vers sa partie centrale.

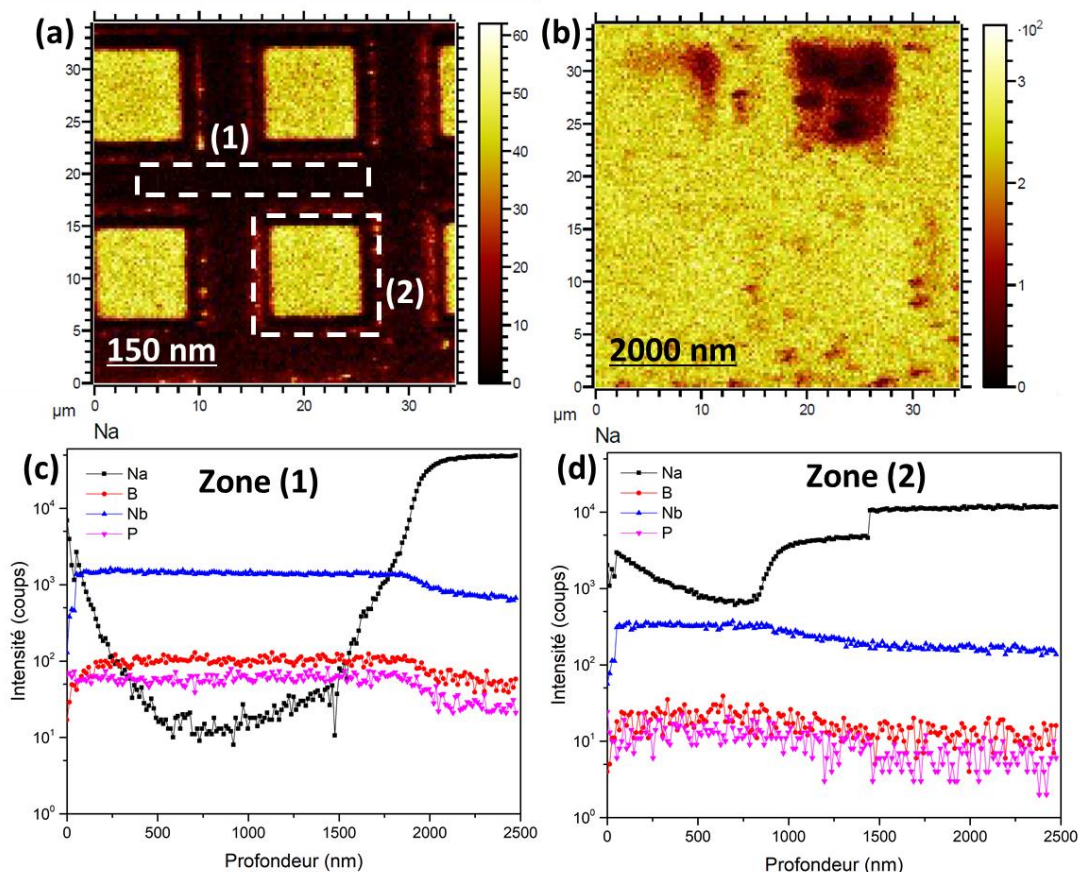


Figure 55 : Cartographie de la concentration en sodium après le poling thermique sous la surface anodique de (a) 150 nm et de (b) 2000 nm. Profil de variation des concentrations des constituants du matériau (Na, B, Nb et P) après poling sous la partie (c) conductrice (zone 1) et (d) non conductrice (zone 2) de l'électrode.

Des mesures ToF-SIMS ont été effectuées sur la fibre afin de quantifier la déplétion du sodium dans les zones où le poling est efficace. Les Figure 55.a,b représentent une cartographie de la concentration de sodium dans la zone analysée à 150 et 2000 nm en dessous de la surface anodique respectivement. À 150 nm au-dessous de la surface, le motif de l'électrode est clairement visible. Une très faible concentration (presque nulle) de sodium est observée sous les zones conductrices de l'anode (entre les carrés) alors que celle-ci reste inchangée sous les zones non conductrices (les carrés) de l'électrode. A 2000 nm sous la surface, le sodium est présent en quantité équivalente en tout point de la fibre.

Les Figure 55.c,d montrent respectivement le profil des concentrations des constituants du matériau (Na, B, Nb et P) en fonction de la profondeur dans les zones 1 et 2 (représentées en pointillées dans la Figure 55.a). Ces profils sont une moyenne de la variation de l'élément dans toute la zone analysée. Le profil de la zone 1 pris dans la zone en contact avec la partie conductrice de l'anode révèle une évolution attendue avec une faible concentration en sodium au départ, suivie d'une augmentation progressive à partir de 1500 nm. Le profil de la zone 2 est pris dans la zone en contact avec la partie non conductrice de l'électrode. Une légère diminution du sodium est observée au début. Elle peut être attribuée au fait qu'une faible déplétion en sodium a eu lieu en dehors des bords des motifs carrés de l'électrode et donc sous la zone non conductrice. On retrouve finalement une zone déplétée de la même épaisseur que celle trouvée sur le verre massif ~ 1,6 μm .

III.3.1.2. Propriétés optiques

Le montage des franges de Maker classiquement utilisé pour la mesure de SHG dans le cas du poling homogène ne se trouve plus adapté à ce type de poling reposant sur une structuration micrométrique de l'électrode. Ceci est principalement dû à la très grande surface sondée, qui est de l'ordre de la taille du faisceau laser (100 μm). D'autre part, il a été démontré que dans le cas du poling structuré, les lignes de champ pendant le processus peuvent être orientées dans le plan de l'échantillon et non pas seulement perpendiculairement au plan [89]. La Figure 56 schématise ce phénomène pour un poling homogène et structurée réalisée en même temps dans les mêmes conditions.

Dans la zone homogène (Figure 56.b), les lignes de champ pendant le traitement sont uniquement perpendiculaires au plan de l'échantillon (selon l'axe Z). En revanche, dans la zone structurée, une composante dans le plan de l'échantillon apparaît (selon l'axe X). Dans ce cas, des composantes dans le plan et hors du plan de l'échantillon coexistent.

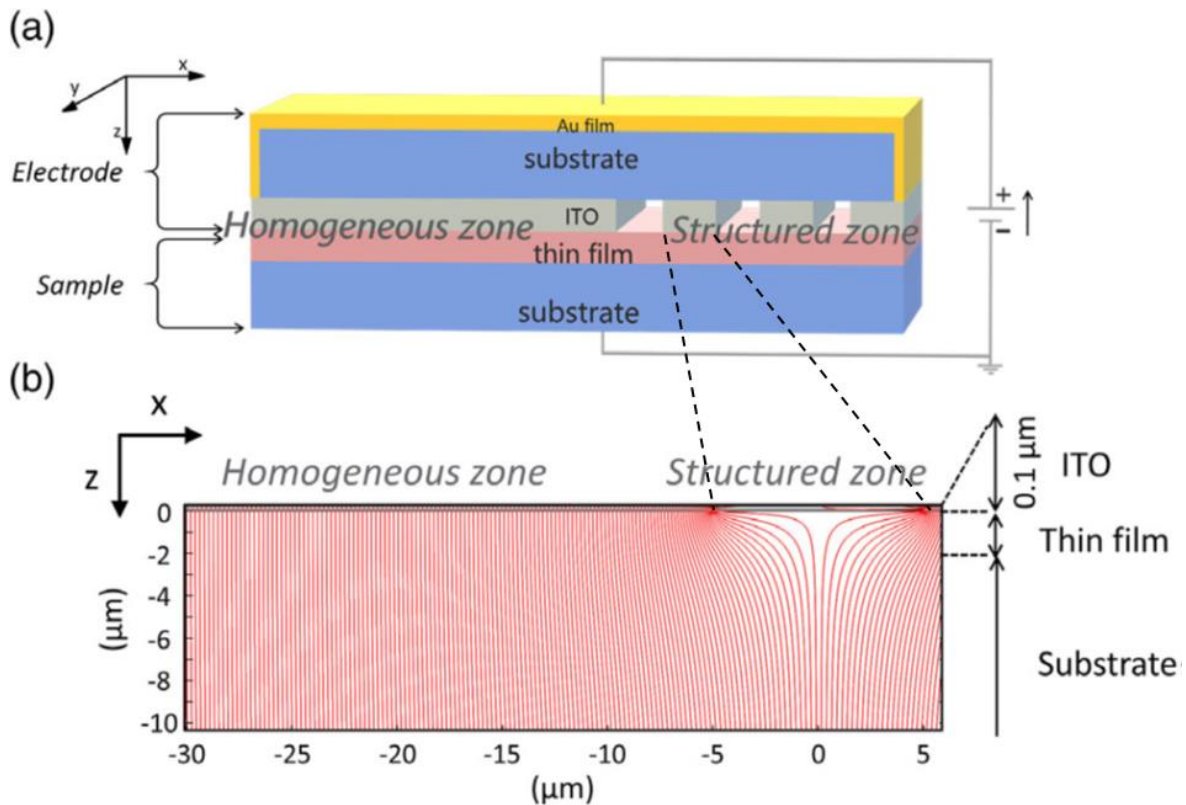


Figure 56 : (a) Schéma du dispositif de poling thermique. L'électrode est constituée de deux zones différentes : une zone homogène et une zone structurée. (b) Simulation des lignes de champ électrique (en rouge) appliquées par l'électrode au cours du traitement. [89]

Ici, le poling ayant été effectué dans des conditions similaires, nous attendons des effets similaires à l'interface entre les zones polées et non polées. Le poling structuré exige donc l'utilisation d'une technique d'analyse avec une meilleure résolution spatiale, ceci afin de voir à l'échelle micrométrique la distribution spatiale du signal de seconde harmonique en fonction de l'électrode utilisée. À cette fin, l'imagerie multiphotonique de seconde (SHG) et de troisième harmonique (THG) a été employée.

Les expériences ont été effectuées avec un microscope multiphotons à configuration standard de Thorlabs Inc. (série Bergamo®II). Le principe est illustré dans la Figure 57.a. Deux lasers femtosecondes à 810 et 970 nm sont utilisés comme source d'excitation pour la SHG et la THG respectivement. Ils sont combinés à des filtres spectraux passe bande pour détecter la réponse de second (405/10 nm) et de troisième (375/110 nm) harmonique de l'échantillon. Un polariseur est utilisé à la sortie du laser pour contrôler l'état de polarisation incidente linéaire. La polarisation incidente linéaire est orientée selon l'axe X ou Y choisi pour être parallèle aux bords des motifs carrés.

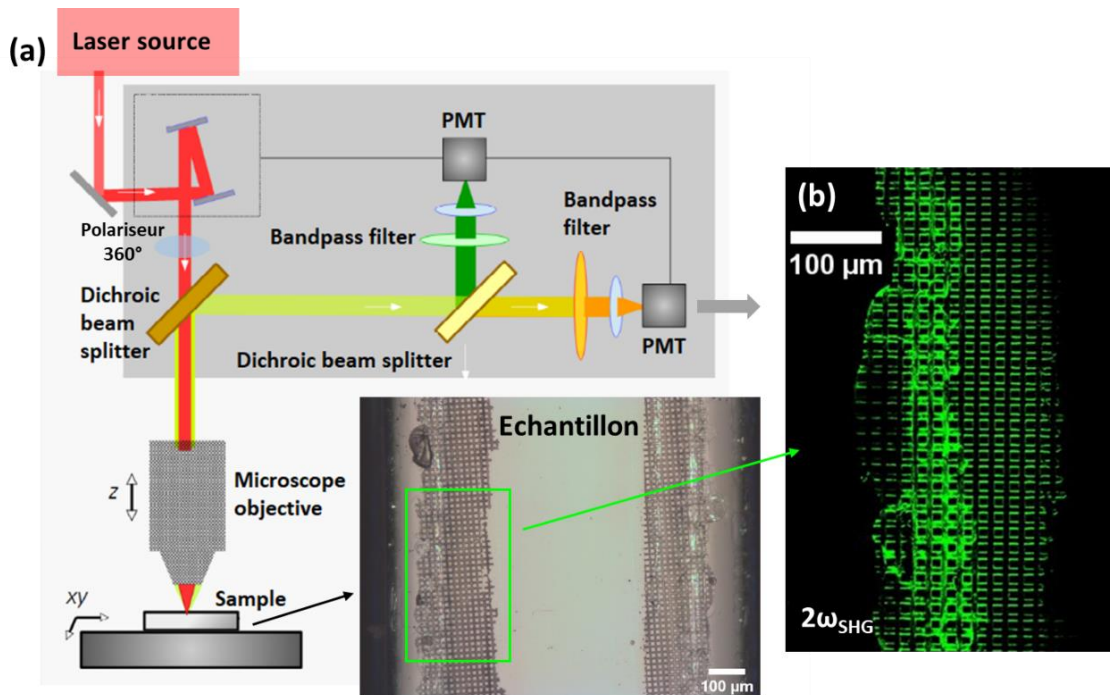


Figure 57 : (a) Schéma de principe d'un microscope multiphoton [90]. (b) Exemple d'image de SHG de la zone observable la plus grande possible.

Dans la Figure 57.b est donné un exemple de la réponse de seconde harmonique de la fibre vue avec le champ d'imagerie le plus grand possible. Nous pouvons y observer le signal SHG le plus fort à l'extrémité de la fibre, qui diminue progressivement en se rapprochant du centre de la fibre.

Les Figure 58.b,c montrent la réponse de seconde harmonique de l'échantillon en fonction de la polarisation incidente. Indépendamment de la polarisation, la réponse de seconde harmonique est localisée à l'interface entre les zones polarisées et non-polarisées uniquement. Ceci marque la capacité du poling structurée à exalter spatialement la réponse non linéaire de second ordre du matériau en fonction de l'électrode utilisée. Cela est dû à une forte accumulation de charge à l'interface des deux zones.

Si l'on tient compte de la polarisation de la source laser, celle-ci a un impact majeur sur l'apparition de certaines composantes du champ, au détriment de celles perpendiculaires entre elles. Selon la polarisation Linéaire-X ou Linéaire-Y, nous observons un signal délocalisé spatialement, différentes composantes du champ dans le plan de l'échantillon sont donc sondées. En accord avec les simulations numériques (Figure 56.b), la juxtaposition des zones conductrices et non conductrices induit, à leurs frontières, un champ enterré non seulement selon l'épaisseur de l'échantillon (cas du poling homogène) mais aussi avec des composantes dans le plan de l'échantillon. La réponse d'optique non linéaire, en particulier la réponse de

seconde harmonique, sera discutée plus tard pour les différents traitements de poling en même temps.

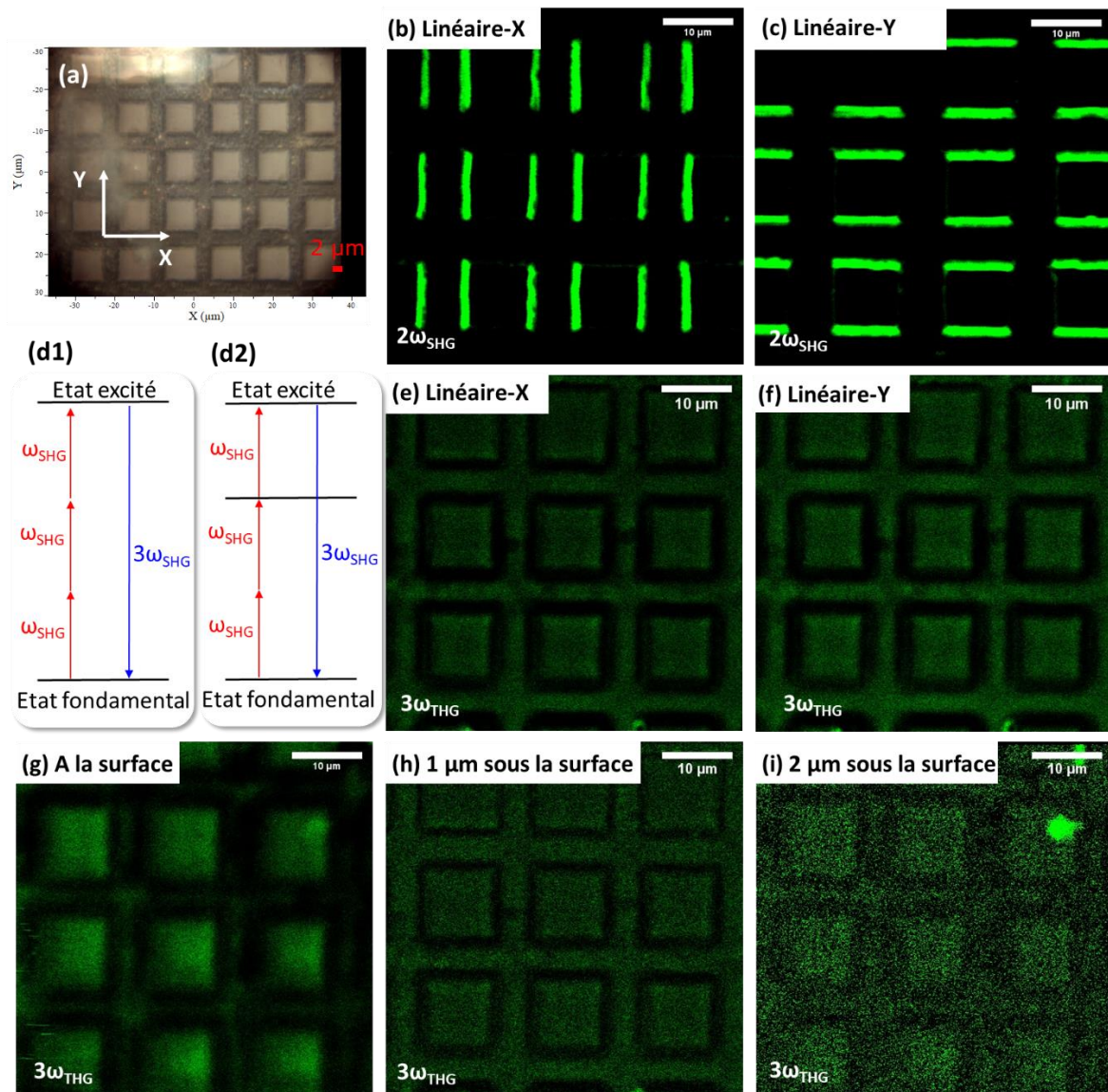


Figure 58 : (a) Image optique de la surface de la fibre après poling. (b, c) Réponse de la seconde harmonique enregistrée à la surface avec une polarisation incidente contrôlée. (e, f) Réponse de la troisième harmonique enregistrée sous la surface avec une polarisation incidente contrôlée.

Diagramme de Jablonski représentant la génération de la troisième harmonique dans le cas de (d1) $\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$ (d2) et de $2\omega + \omega \rightarrow 3\omega$. Réponse de la troisième harmonique enregistrée (g) à la surface, (h) à 1 μm sous la surface et (i) à 2 μm sous la surface pour la même polarisation incidente.

En ce qui concerne la réponse de la troisième harmonique, aucune modification localisée du signal en fonction de la polarisation n'est notée (Figure 58.e, f). Seule une diminution du signal THG est observée dans les zones où l'intensité de la SHG est forte, c'est-à-dire à l'interface entre les zones conductrices et non-conductrices de l'électrode. La mesure de la THG en

fonction de la polarisation confirme l'absence d'un processus à 2ω ($2\omega + \omega$) dans la THG (Figure 58.d2), le matériau présente donc une non linéarité d'ordre 3 qui résulte d'un processus à 3ω ($\omega + \omega + \omega$) (Figure 58.d1) [91, 92].

Les Figure 58.g, h à la surface et à un $1 \mu\text{m}$ en profondeur, montrent une diminution du signal THG sous la zone polarisée. A partir de $2 \mu\text{m}$ sous la surface, la réponse THG est presque homogène, avec néanmoins un léger contraste sur les bords des carrés, ce qui signifie que nous nous trouvons à l'extrémité inférieure de la zone polarisée. Ceci est en bon accord avec les mesures Tof-SIMS (Figure 55.c), $2 \mu\text{m}$ sous la surface étant la profondeur à laquelle la fibre retrouve sa concentration initiale en sodium. La diminution du signal THG sur les bords de chaque carré est associée à une diminution de l'indice de réfraction après le traitement de poling [93].

Avec ces premiers essais de polarisation des fibres, nous avons démontré la faisabilité du traitement de polarisation thermique sur des fibres rectangulaires de BPN39. Néanmoins, le traitement n'est pas parfaitement homogène sous la surface polarisée, une optimisation de l'architecture de l'électrode est donc nécessaire. Cette problématique sera abordée dans la partie suivante.

III.3.2. Electrode structurée à motifs rectangulaires

III.3.2.1. Traitement de polarisation - optimisation de l'électrode et du montage

Nous avons vu dans la section précédente les problèmes d'homogénéité du traitement dus aux effets de bord causés par l'électrode et la géométrie de la fibre. Une nouvelle géométrie d'électrode est proposée ici, avec un double objectif. Il s'agit tout d'abord de tenter de pallier les contraintes liées à l'homogénéité du traitement, mais aussi d'apporter une fonctionnalité à la fibre par une nouvelle structuration.

Les électrodes structurées ont été préparées par photolithographie. La résine photosensible positive est déposée par spin coating sur un verre borosilicate transparent ($1 \times 1 \text{ cm}$) qui sert de substrat. La structuration est ensuite réalisée par irradiation laser à 405 nm . Le verre est alors posé sur une platine (xyz) qui est contrôlée (position, vitesse de déplacement) par un programme qui permet l'automatisation de l'ablation laser. Suite à l'irradiation, le verre est placé dans le développeur pour dissoudre les zones irradiées (photorésist positive). Une couche d'or de 100 nm est par la suite déposée sur le substrat par spin coating pour remplir les trous formés par l'irradiation et qui formeront donc la partie conductrice de l'électrode. La résine dans les zones non irradiées est finalement éliminée par immersion de l'électrode dans une solution de diméthylsulfoxyde (lift-off), ce qui aboutit à l'obtention de zones conductrices

(Or) et non conductrices (substrat). L'autre face de l'électrode est ensuite rendue conductrice à travers d'un nouveau dépôt d'or (100 nm).

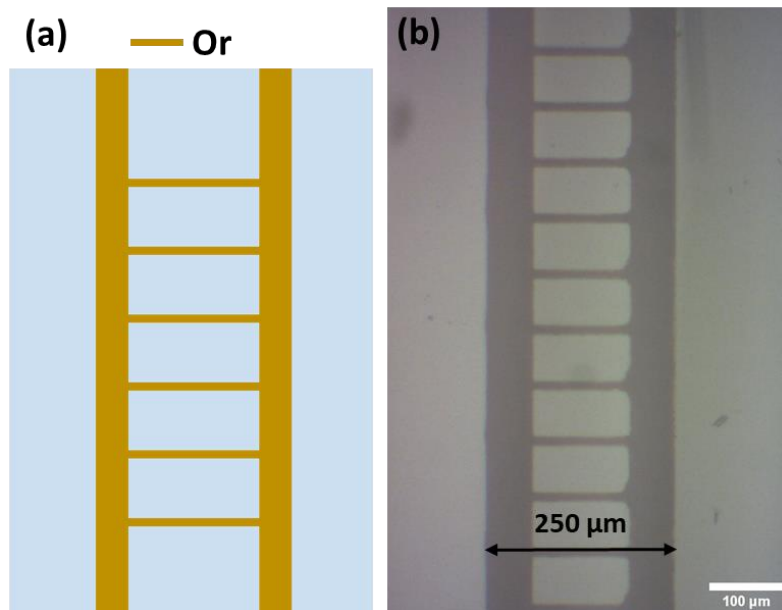


Figure 59 : (a) Schéma du motif de l'électrode structurée en or au laboratoire par photolithographie. Les parties en or représentent les zones conductrices et les parties en bleu représentent le substrat en verre non conducteur. (b) image optique correspondante.

La Figure 59.a illustre schématiquement l'électrode en or structurée utilisée pour les traitements de poling à venir. La partie conductrice est celle qui apparaît en noir sur la photo prise au microscope optique (Figure 59.b). Elle consiste en une échelle de 250 μm de largeur avec au centre une succession de zones conductrices (12 μm) et non conductrices (60 μm). Les deux lignes verticales latérales mesurent 60 μm de large.

Bien que l'objectif principal de ce travail soit la preuve de concept du μ-poling sur des fibres rubans, nous proposons un motif de structuration qui pourrait être orienté à terme vers des applications pratiques (guide d'onde, réseau de Bragg). L'idée avec ce motif en échelle est de diminuer l'indice de réfraction latéral par le traitement de poling afin d'assurer un guidage optique au centre. Puis, par la propagation de la lumière dans la région centrale structurée, d'assurer une conversion de fréquence par quasi-accord de phase (QPM).

Ici, l'électrode est plus large que la fibre mais la partie conductrice est centrée par rapport à cette dernière. Dans ces conditions, il est possible de mieux localiser le champ appliqué afin d'éviter les effets de bord dues à la géométrie de la fibre. Nous nous rapprochons ainsi du cas du poling sur massif où les bords du verre sont éloignés de l'électrode (de la structure métallique).

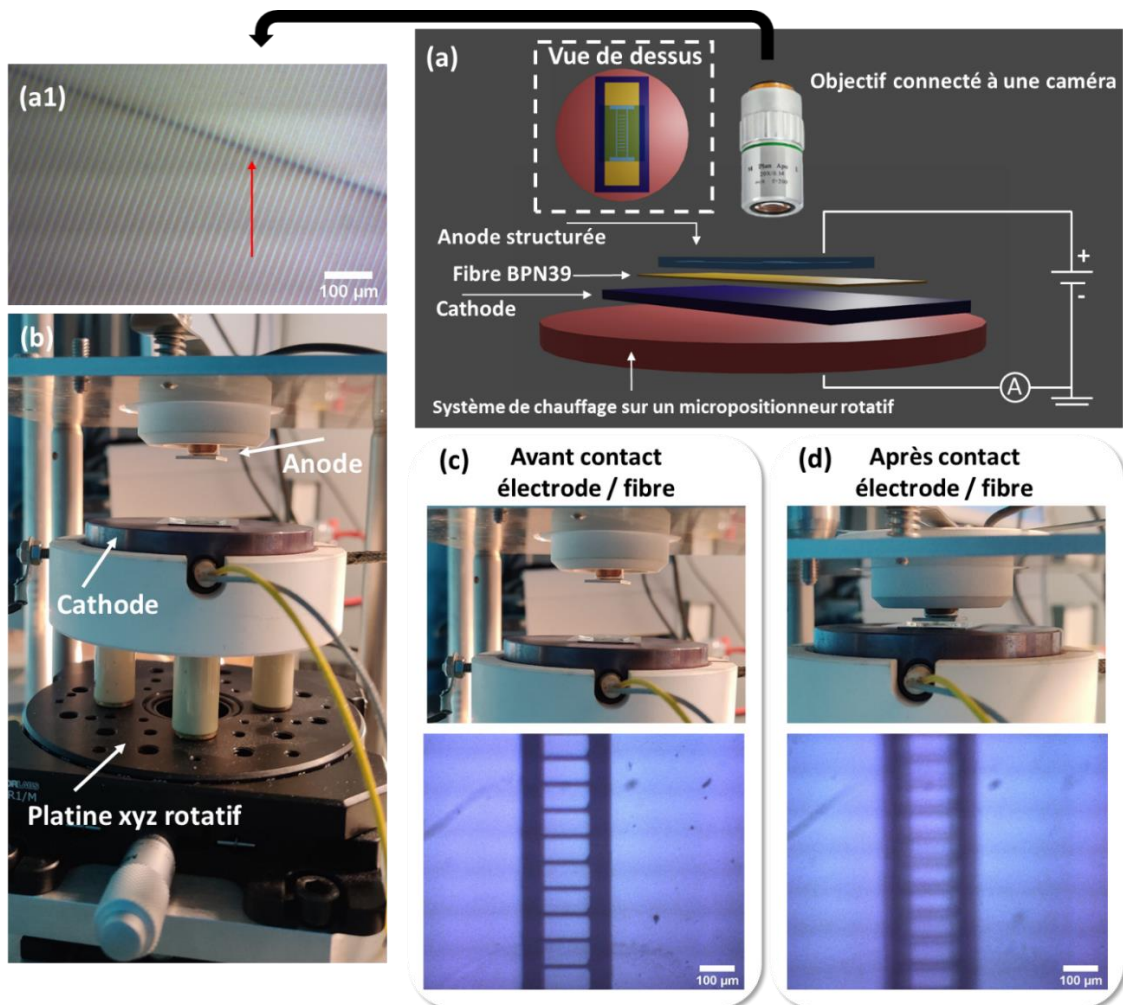


Figure 60 : (a) Schéma du principe du poling microstructuré (a1) exemple de photo prise par la caméra connectée à l'objectif montrant l'électrode au-dessus de la fibre dont l'un des bords est identifié par la flèche rouge. (b) montage du μ -poling (c et d) le montage et photos prises par la caméra connectée à l'objectif de l'ensemble électrode/fibre avant et après que le contact soit établi respectivement.

Suite à cette nouvelle géométrie d'électrode, l'optimisation du montage est rendu nécessaire pour être en mesure de micro-positionner l'électrode au-dessus de la fibre de façon à ce que le motif soit centré avec la fibre.

Le principe du poling reste inchangé (Figure 60.a). La particularité ici est que l'anode (électrode structurée) est connectée à la source de haute tension et fixée sur une pièce en céramique disposant d'une fenêtre. Au-dessus de l'anode est placée un objectif connecté à une caméra pour visualiser l'électrode et la fibre. La fibre, quant à elle, est placée sur la cathode qui repose sur une platine rotative (xyz). Avant d'établir le contact entre la fibre et l'électrode, la fibre est positionnée sous la partie conductrice de l'électrode. A titre d'exemple, la Figure 60.a1 montre une image prise par la caméra connectée à l'objectif avant le contact électrode/fibre. Nous

pouvons distinguer l'électrode (structurée en ligne) et le rebord de la fibre indiqué avec la flèche rouge. La Figure 60.c représente l'image de l'électrode utilisée ci-après pour le traitement de poling positionnée au-dessus de la fibre avant d'établir le contact, en soulevant la platine (selon z), le contact est considéré comme établi lorsque l'image devient floue (Figure 60.d).

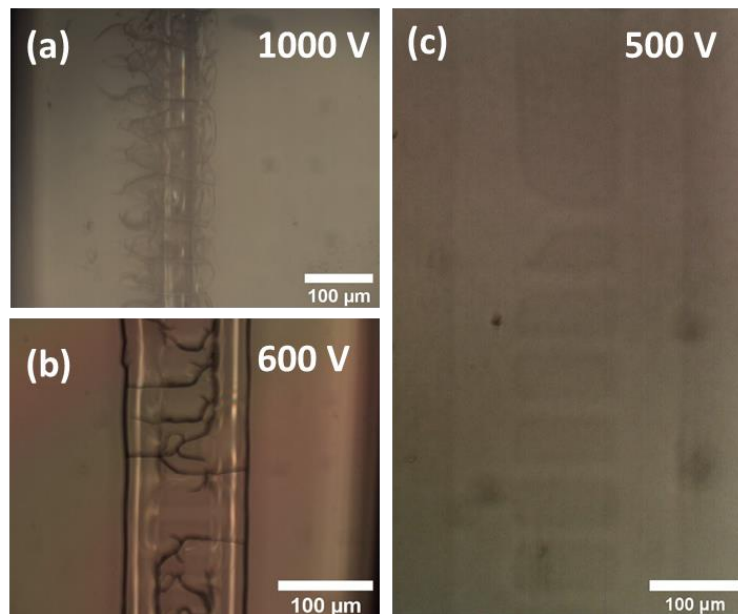


Figure 61 : Images optiques de la surface de la fibre après un traitement de poling à (a) 1000V (b) 600V (c) 500V.

L'épaisseur de la fibre BPN étant complétée par un verre massif afin que la résistivité globale du système (ensemble borosilicate/verre/fibre) reste identique aux expériences précédentes, le traitement de poling a été effectué dans un premier temps avec les paramètres utilisés précédemment (250°C, 1000 V, 30 minutes, azote).

La qualité de surface des fibres après poling est de première importance, car elle est essentielle pour les caractérisations postérieures au poling mais aussi pour les applications pratiques ultérieures. La Figure 61 montre l'état de surface des fibres après poling pour des traitements à 250°C sous flux d'azote pendant 30 minutes et pour des tensions comprises entre 1000 et 500 V. Les images sont prises par un microscope optique en mode réflexion.

Pour le traitement effectué à 1000 V (Figure 61.a), la surface de la fibre sous l'anode apparaît fortement endommagée, ne présentant plus une qualité optique. En comparant avec le poling de la partie précédente (électrode carrée), tous les paramètres sont les mêmes (tension, durée, composition), seule l'aire de la partie conductrice de l'électrode ayant diminué.

Le point clé de toutes ces optimisations est la structuration de l'électrode pour éliminer les effets de bord. Cette structuration de l'électrode est un levier utilisé par le poling pour exalter spatialement l'intensité du champ induit. Néanmoins, si ce champ est localement très fort, il

peut détériorer la surface du verre. D'autre part, la tension appliquée est proportionnelle à la densité de courant générée sur la surface du verre. Dans le cas d'un poling avec une électrode homogène ou avec une électrode structurée sur toute sa surface (cas des poling précédent), le courant est relativement homogène sur l'ensemble de la zone polée, donc la densité de courant est répartie sur toute la surface de l'électrode. Si cette même tension est appliquée sur une surface plus petite, la densité de courant est plus importante. Le manque de données sur ce paramètre ne nous permet pas de tirer de conclusion, mais nous pouvons anticiper qu'en diminuant l'aire de l'électrode, ces deux phénomènes combinés provoqueront la détérioration de la surface de la fibre sous la zone conductrice.

Le traitement de poling est principalement activé par la mobilité des alcalins avec la température appliquée. Des travaux précédents ont montré que la température appliquée a un effet significatif sur l'efficacité du traitement en fonction de la composition du verre et en particulier de la concentration des porteurs de charge dans la matrice vitreuse [42]. Les traitements de poling dans les sections précédentes effectués sur cette même composition (BPN39) à cette température (250°C) semblent être efficaces. La réduction de la température ne semble pas vraiment être la solution la plus appropriée.

L'aire de l'électrode étant fixée, ainsi que la température et l'épaisseur de la fibre, de multiples tests ont été effectués en réduisant progressivement la tension électrique appliquée. Le motif de l'électrode est mieux marqué à partir de 600 V (Figure 61.b) mais avec des fractures encore apparentes. Une bonne qualité optique de la surface de la fibre n'est finalement obtenue qu'à 500 V comme le souligne la Figure 61.c.

III.3.2.2. Effets sur la composition, structure et topologie

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la polarisation thermique modifie les propriétés du verre. La déplétion du sodium brise la centrosymétrie du verre et induit une réponse non linéaire du second ordre sous la surface de l'anode. Cette modification est accompagnée d'un changement des propriétés optiques linéaires et non linéaires (indice de réfraction, réponse du second ordre) ainsi que des propriétés structurales. Comme pour les poling précédents, après le traitement à 500V, des caractérisations structurales, topologiques et optiques ont été réalisées pour examiner les modifications survenant dans les régions polarisées.

Pour vérifier la migration des ions alcalins dans la fibre polarisée, des mesures ToF-SIMS ont également été effectuées dans la profondeur de la fibre sur une surface de 500x500 μm . La Figure 62.a montre la concentration en sodium à quelques nanomètres sous la surface anodique de la fibre. En présentant la cartographie du sodium à cette profondeur, le motif de l'électrode peut être clairement visualisé. Les zones noires présentant une concentration de sodium plus faible sont celles situées sous la partie conductrice de l'électrode. Cela signifie

que le sodium est localement déplété sous la zone polarisée mais reste présent sous la zone non polarisée. La Figure 62.b montre le profil de concentration élémentaire dans le rectangle rouge présenté dans la Figure 62.a., La concentration de sodium reste très faible sur une épaisseur de 300 nm à partir de la surface, les autres éléments n'étant pas affectés par le traitement de poling. En dessous de 300 nm, le verre retrouve une concentration normale en sodium. Cela se reflète également dans les cartographies en profondeur (Figure 62.c1, c2, c3), où le sodium retrouve sa concentration initiale partout dans la fibre à partir de 400 nm au-dessous de la surface. Bien que les poling précédents aient mentionné une couche de déplétion allant jusqu'à 1,6 μm , il faut noter que les paramètres de polarisation n'étaient pas les mêmes. La mince couche de déplétion rapportée ici pourrait être attribuée aux plus faibles paramètres de polarisation utilisés, notamment la plus faible tension (500 V).

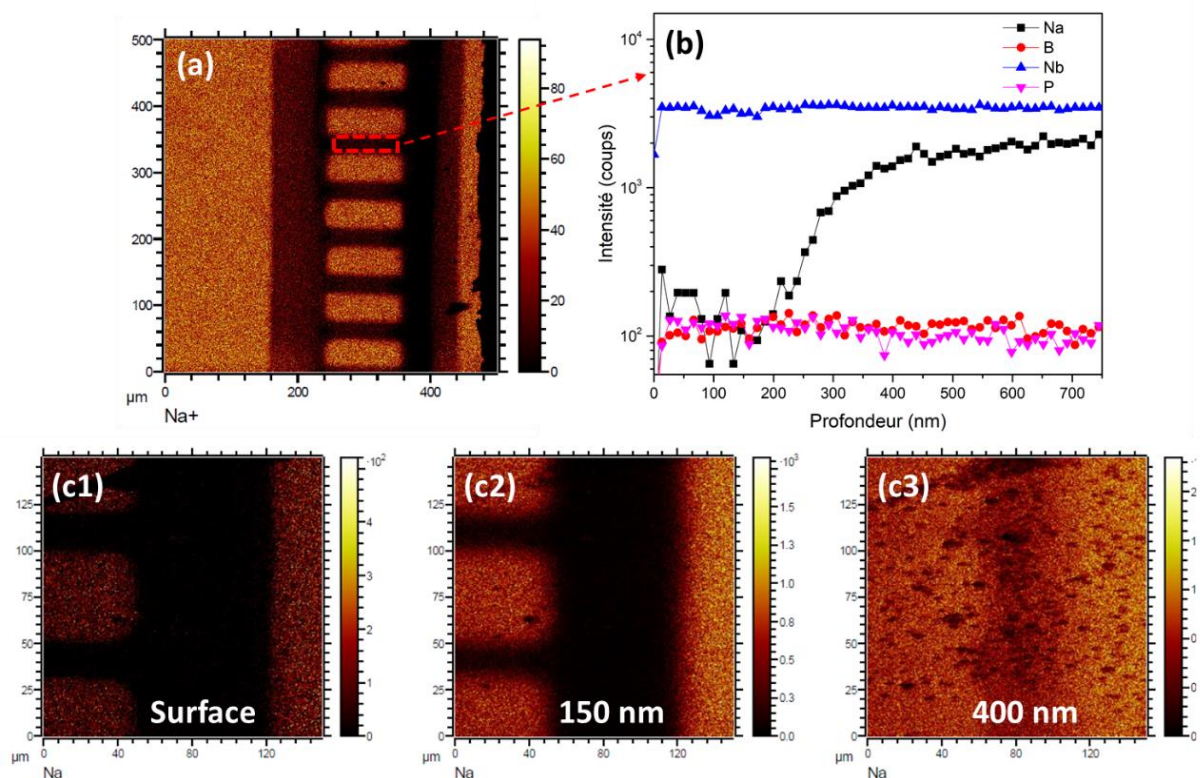


Figure 62 : (a) Cartographie de la concentration de sodium après poling à 500V sous la surface anodique (b) Profil de variation de la concentration des constituants du verre après le traitement de poling sous la partie conductrice de l'anode (c) Cartographie de la concentration de sodium après le traitement à la surface anodique (c1) et au-dessous de la surface de 150 nm (c2) et 400 nm (c3).

La zone polée est à présent étudiée par spectroscopie infrarouge afin de mettre en évidence des modifications locales de structure. La spectroscopie IR est une technique de spectroscopie vibrationnelle. Lorsque la fréquence du rayonnement incident entre en résonance avec les liaisons chimiques, elle génère un signal qui nous renseignera sur la

nature des liaisons dans le système. Les mesures ont été effectuées en réflexion spéculaire. Les spectres ont été enregistrés entre 550 et 1700 cm^{-1} (avec une moyenne de 150 scans) sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). Un miroir en or est utilisé comme référence.

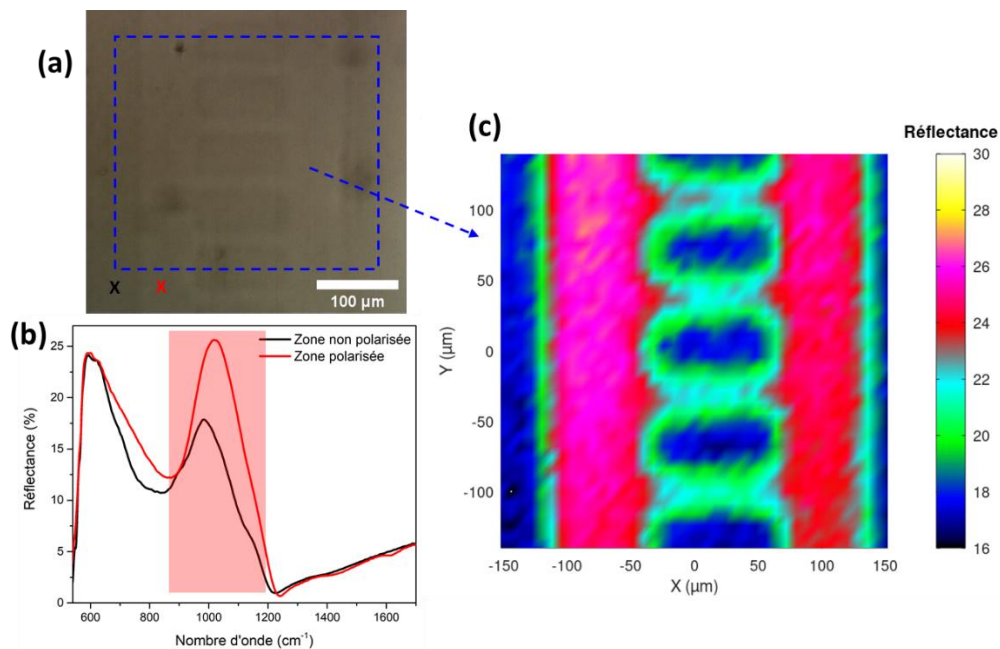


Figure 63 : (a) Image de microscopie optique de la surface de la fibre BPN39 après poling (b) spectres infrarouges mesurés en réflectance dans les zones non polarisées (noir) et polarisées (rouge) (c) Image de réflectance liée aux variations spectrales de la bande centrée à 1000 cm^{-1} .

La Figure 63.a représente la surface de la fibre après poling avec la zone analysée par FTIR encadrée par des pointillés bleus. Les croix noires et rouges représentent les endroits où les spectres ont été pris respectivement sur la zone non polarisée et polarisée, ces derniers étant présentés sur la Figure 63.b.

Sur la courbe noire de la zone non polarisée, la gamme spectrale entre 800 et 1300 cm^{-1} est composée de trois contributions [94]. Les deux contributions centrées à 830 et 1110 cm^{-1} sont attribuées aux entités pyrophosphates (dimères), tandis que la bande centrée à 990 cm^{-1} correspond aux entités orthophosphates (monomères). En utilisant également la spectroscopie infrarouge, Karam *et al.* [95] ont étudié l'effet de la concentration en sodium sur la structure des verres BPN. Ils ont démontré que lorsque la concentration en sodium diminue, une distorsion du réseau niobate se produit et la contribution des entités pyrophosphates diminue en faveur des entités orthophosphates avec une intensification de la bande autour de 1000 cm^{-1} . Le même comportement a été observé ici sur les spectres de réflectance dans la zone polarisée, qui est similaire à un verre moins riche en sodium. En intégrant la bande

correspondant aux entités orthophosphates (bande autour de 1000 cm^{-1}) de tous les spectres pris dans la zone analysée (rectangle bleu), on peut clairement mettre en évidence une plus grande intensité du pic à 1000 cm^{-1} situé dans la zone polarisée (Figure 63.c).

Conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature, des changements dans la topologie du verre après le traitement de poling sont attendus [96, 97]. Les effets topologiques à la surface de la fibre ont été étudiés par microscopie à force atomique (AFM).

Le rectangle bleu sur la Figure 64.a représente la zone analysée, l'image 3D correspondante mesurée par AFM est représentée sur la Figure 64.b. Le profil topologique selon l'axe x est présenté sur la Figure 62.d (courbe bleue : moyenne de 15 lignes dans le rectangle bleu selon l'axe x). Il apparaît que le verre subit une contraction avec une variation de profondeur. Cette contraction augmente progressivement depuis l'interface polarisée/non polarisée jusqu'à un maximum de 35 nm au milieu de la zone polarisée.

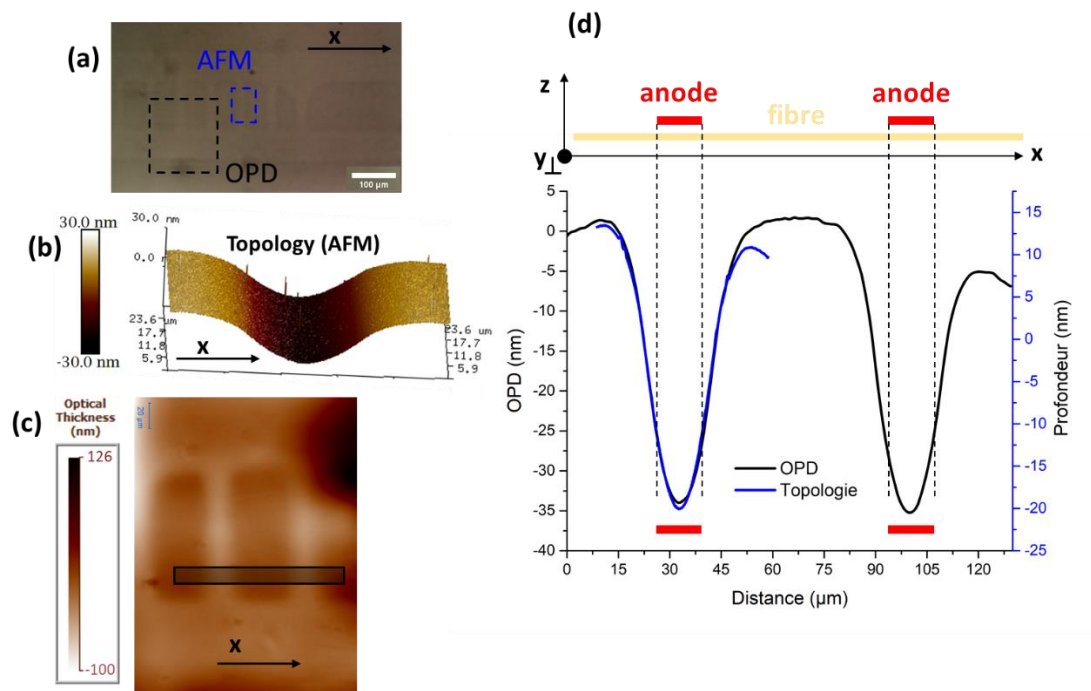


Figure 64 : (a) Image de microscopie optique de la surface de la fibre BPN39 après poling (b) Image 3D de la topologie mesurée par AFM (c) Image de contraste de phase montrant la différence de chemin optique (OPD) à la surface anodique de l'échantillon. (d) Profil de topologie (courbe bleue) et profil de différence de chemin optique le long de l'axe x entre les zones polarisées et non polarisées pris sur une moyenne de 25 lignes du rectangle noir dans la Figure 64.c.

Des effets différents ont été rapportés précédemment, à savoir des effets de bord intenses à l'interface polarisé/non polarisé [96], principalement en raison d'une accumulation de charges plus importante sur les bords des électrodes en raison d'un champ électrique appliqué plus intense (1200 V). La profondeur et la forme du profil mesurés par AFM sont influencés par

différents facteurs : les paramètres du traitement (temps, température) mais surtout l'intensité du champ électrique appliqué qui définit sa répartition à l'interface des zones polarisées et non polarisées [98]. Dans la plupart des études précédentes où de forts effets de bord sont observés par AFM, la distribution du champ électrique induit est principalement parallèle à la surface. Le profil topologique identifié par AFM peut donc donner une première idée de la distribution du champ électrique dans ces verres suite à ces conditions de traitement faible. Dans notre cas, compte tenu du profil de topologie parabolique, et surtout de l'absence d'effets prédominants à l'interface polarisé/non polarisé, nous pouvons dire que la distribution du champ électrique pourra être unidirectionnelle et perpendiculaire à la surface, et non parallèle comme habituellement dans les traitements de polarisation structurée. Ce sont des hypothèses qu'il faudra étayer par des expériences SHG qui donneront plus d'informations sur l'orientation du champ électrique.

Les variations de composition entre les zones polarisées et non polarisées affectent également les propriétés optiques linéaires. Cela a été observé précédemment dans des verres de composition similaire [85, 94, 95] et différentes (germanates de tantale, chalcogénures) [96, 97]. Les propriétés d'optique linéaire seront étudiées à l'aide d'une technique basée sur l'analyse du front d'onde.

Une caméra SID4Bio de "PHASICS" a été utilisée. Elle est placée sur un microscope à transmission et permet d'obtenir une image quantitative de la variation de phase induite par la différence de chemin optique (OPD) dans les différentes zones. Une lumière blanche est envoyée sur l'échantillon. La variation du chemin optique enregistrée dépend du produit de la variation de l'indice et de l'épaisseur. Ainsi, connaissant l'épaisseur de la zone polarisée, la valeur de la variation d'indice peut être déduite. Notons que dans le cas de variation topologique telle que dans notre cas, il faut être vigilant et les prendre en compte.

La Figure 64.c montre la variation du chemin optique (OPD) résultant de la modification de l'indice de réfraction suite au traitement de poling. Elle met également en évidence l'efficacité du μ -poling pour structurer l'indice de réfraction. Le profil OPD présenté dans la Figure 64.d (moyenne sur ~25 lignes du rectangle noir le long de l'axe x) confirme que le poling induit une zone d'indice de réfraction différente de celle du verre initial. Cette OPD est estimée à 34 nm entre le centre de la zone polarisée et la zone non polarisée.

Bien que toutes les données pour l'estimation de la différence d'indice de réfraction (Δn) soient acquises, un profil précis de sa variation n'a pas pu être obtenu. Ceci est dû aux variations paraboliques des effets topologiques (AFM) et optiques (OPD) qui dépassent les limites de l'anode (Figure 64.d). Cependant, une valeur approximative de Δn peut être acquise si on se concentre sur la variation de l'OPD et de l'AFM entre le centre de la zone polarisée et les zones non polarisées. Avec ces considérations, une diminution de 34 nm de l'OPD, une contraction topologique de 35 nm et une épaisseur de la couche déplétée d'environ 300 nm estimée par

Tof-SIMS, la différence d'indice de réfraction Δn ($\Delta n = n_{\text{poled}} - n_{\text{unpoled}}$) entre les régions polarisées et non polarisées peut être estimée à -0,02 (Voir Annexe 1 pour le détail du calcul). La valeur négative de Δn indique un indice de réfraction plus faible sous la surface polarisée des fibres, ce qui est en accord avec les diminutions d'indice observées dans les verres massifs [16]. La diminution de l'indice de réfraction après poling dans les verres BPN est attribuée à une diminution de la densité locale due à la diminution du taux de sodium dans la zone polarisée [95].

III.3.2.3. Propriétés optiques

Nous venons de voir dans la section précédente que la structuration induit des champs dans différentes orientations, selon l'épaisseur mais aussi dans le plan de l'échantillon. Les effets de la structuration de l'électrode sur les propriétés induites de seconde harmonique ont été étudiés en utilisant la microscopie confocale de seconde harmonique.

Cette technique permet de sonder l'échantillon avec une résolution pouvant atteindre 0,2 μm . Le signal de seconde harmonique a été enregistré en mode rétrodiffusion sur un spectromètre micro-Raman confocal HR800 modifié (Horiba/Jobin Yvon). La Figure 65 illustre le schéma du montage. Un laser picoseconde (EKSPLA PL2200) à 1064 nm est utilisé pour les mesures de $\mu\text{-SHG}$. Le laser passe d'abord par un régulateur de puissance, puis par un bloc de polarisation qui permet d'ajuster l'état de polarisation de la lumière en Linéaire-X ou Linéaire-Y.

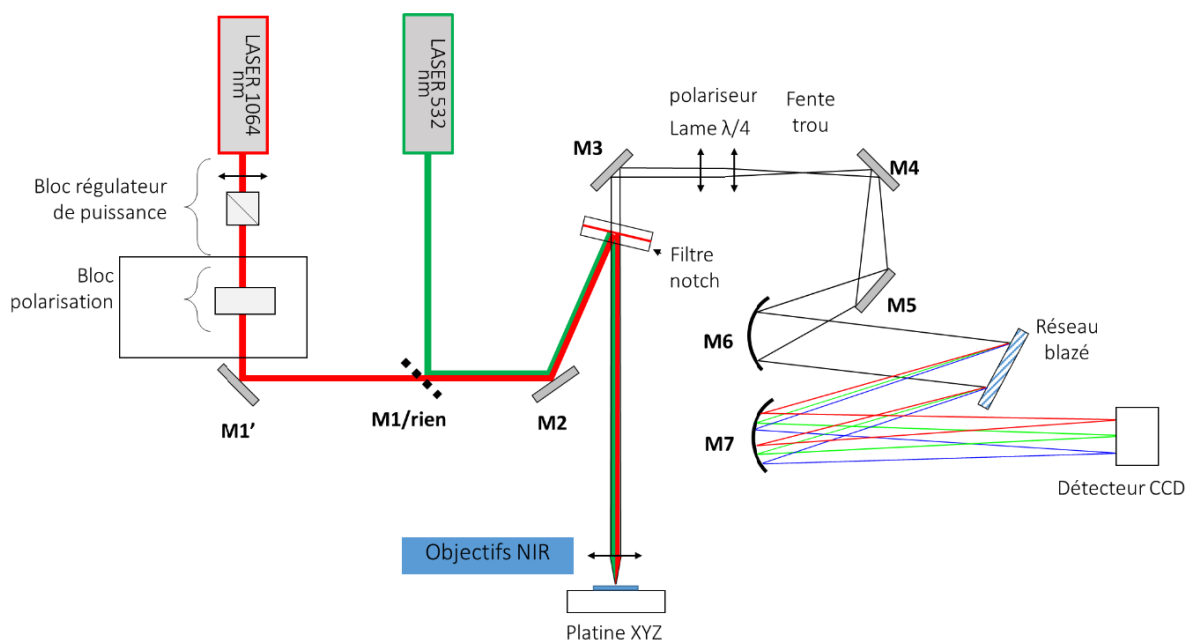


Figure 65 : Schéma du montage de la $\mu\text{-SHG}$ [42].

Le laser est ensuite envoyé vers l'échantillon et la lumière rétrodiffusée est renvoyée vers un filtre Notch pour éliminer la longueur d'onde du laser, la polarisation linéaire des signaux SHG réfléchis est analysée selon X ou Y. La lumière est ensuite renvoyée vers un réseau qui la diffracte vers un capteur CCD. Ce montage dispose également d'un laser continu à 532 nm pour la spectroscopie μ -Raman qui ne sera pas utilisé dans les travaux de cette thèse.

Les mesures SHG présentées sur la Figure 66.b sont réalisées avec une longueur d'onde d'excitation à 1064 nm, un objectif 100x d'ouverture numérique de 0,9, et une puissance laser incidente moyenne de 0,5 mW, l'analyse a donc été réalisée à 532 nm. La Figure 66.b1 et la Figure 66.b2 montrent les mesures de SHG réalisées avec une polarisation linéaire XX et YY respectivement. La première lettre représente la polarisation incidente et la seconde la polarisation d'analyse. Les deux mesures ont une réponse similaire (un même signal spatial et une intensité comparable). D'autres mesures effectuées sur un autre dispositif (Annexe 2 - Figure 88) pouvant accéder à des polarisations identiques (XX et YY) montrent également que les signaux sondés en XX et YY sont co-localisés.

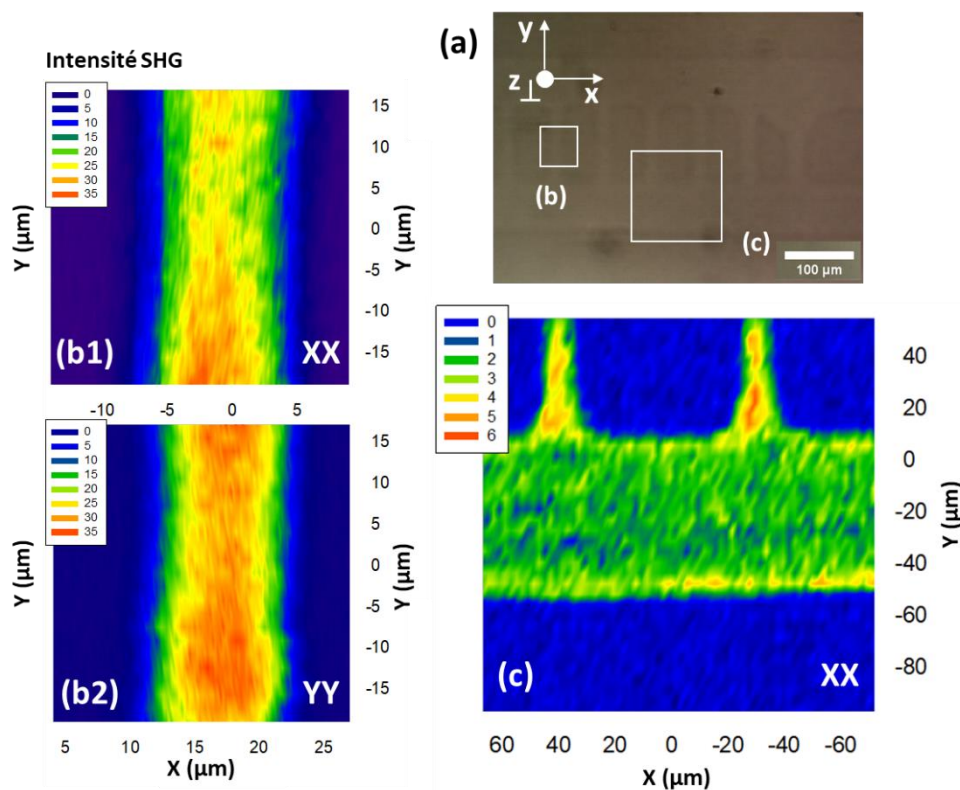


Figure 66 : (a) Image de microscopie optique de la surface de la fibre BPN39 après poling. Réponse de seconde harmonique pris avec un objectif 100x d'ouverture numérique (NA) 0,9 et une polarisation (b1) linéaire-X (b2) linéaire-Y pour une puissance laser incidente de 0,5 mW. (c) Réponse de seconde harmonique pris avec un objectif 20x de NA 0,4 et une polarisation linéaire-X pour une puissance laser incidente de 0,5 mW.

Les mesures μ -SHG montrent donc la présence d'un signal spatial similaire qui ne dépend pas de la polarisation. Nous avançons deux explications à ce fait. La première est que le signal de seconde harmonique mesuré n'est pas induit par un champ électrique mais par la diffusion hyper Rayleigh. Il s'agit d'une réponse de seconde harmonique qui provient des entités non centrosymétriques présentes dans les verres à l'échelle moléculaire. Dans ce cas, le signal doit être homogène sur toute la fibre, ce qui n'est pas le cas puisque nous observons une structuration de la SHG identique au motif de l'électrode. Cette première hypothèse est donc loin d'être correcte.

La deuxième hypothèse qui semble plus probable est que, puisque la zone sondée (taille du laser en z : 4 μm) est plus grande que la zone d'intérêt (zone déplétée 300 nm), et que le signal ne dépend pas de la polarisation, les mêmes termes du tenseur $\chi^{(2)}$ sont sondés à chaque fois avec les différentes polarisations, d'où la même réponse spatiale en SHG.

La distribution du champ dans la fibre après les traitements de poling avec différentes conditions sera discutée dans la section suivante.

III.3.3. Discussion de la non linéarité

Dans cette section, nous nous interrogeons sur la géométrie du champ à sonder, puis sur les composantes du champ qui peuvent être sondées en fonction de chaque polarisation utilisée. Nous rappelons que les précédentes expériences de poling structuré ainsi que les simulations de lignes de champ (Figure 56.b) montrent la présence simultanée de composantes de champ perpendiculaires à la surface de l'échantillon (selon Z) et parallèles à celle-ci (selon X et Y).

L'expression du tenseur $\chi^{(2)}$ induit par un champ selon Z a été introduite dans la partie I.3.2.1, nous la rappelons tout de même :

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; E_{int;z} \quad (47)$$

De même, le tenseur $\chi^{(2)}$ induit par un champ selon X et Y respectivement s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{12} & 0 \end{bmatrix}; E_{int;x} \quad (48)$$

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{21} & 0 & 0 \end{bmatrix}; E_{int;y} \quad (49)$$

Ainsi, le tenseur $\chi^{(2)}$ induit par un champ ayant les trois composantes est la somme de ces trois dernières :

$$\frac{1}{2}\chi^{(2)} = d = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & d_{31} & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{21} & d_{31} & 0 & d_{12} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & d_{21} & d_{12} & 0 \end{bmatrix}; E_{int;xyz} \quad (50)$$

La polarisabilité induite s'exprime donc comme suit :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & d_{31} & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{21} & d_{31} & 0 & d_{12} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & d_{21} & d_{12} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_zE_x \\ 2E_xE_y \end{bmatrix} \quad (51)$$

La configuration du système utilisé (microscope confocal) permet, en fonction de la polarisation analysée, de mesurer soit $P_x^{(2)}$ soit $P_y^{(2)}$:

$$P_x^{(2)} = 2 (d_{11}E_x^2 + d_{12}E_y^2 + d_{12}E_z^2 + 2d_{31}E_zE_x + 2d_{21}E_xE_y) \quad (52)$$

$$P_y^{(2)} = 2 (d_{21}E_x^2 + d_{22}E_y^2 + d_{21}E_z^2 + 2d_{31}E_yE_z + 2d_{12}E_xE_y) \quad (53)$$

La question est maintenant de savoir pour chaque polarisation accessible (linéaire-X, linéaire-Y), quels sont les termes du tenseur $\chi^{(2)}$ qui peuvent être sondés. Pour y parvenir, nous nous sommes référés à la fonction d'étalement du point (PSF pour "point spread function") calculée par Lara Karam lors de sa thèse à l'ISM [42]. La PSF donne des informations sur la distribution spatiale de l'intensité du champ incident au point focal. Pour plus d'informations sur le calcul de la PSF, se référer aux thèses de L. Karam [42] ou de Q. Li [99].

La Figure 67 montre la fonction d'étalement du point calculée pour une longueur d'onde de 1064 nm et un objectif d'ouverture numérique égal à 0,9 (mêmes conditions que les mesures SHG réalisées avec le microscope confocal et illustrées en Figure 66.a) pour une polarisation linéaire-X. Dans ce cas (linéaire-X), la PSF a une composante principale suivant x (E_x), et une autre suivant z (E_z), faible en comparaison de E_x mais non nulle ni spatialement décorrélée de E_x . Seul le champ selon y n'est pas sondé par cet état de polarisation ($E_y=0$; Figure 67.b).

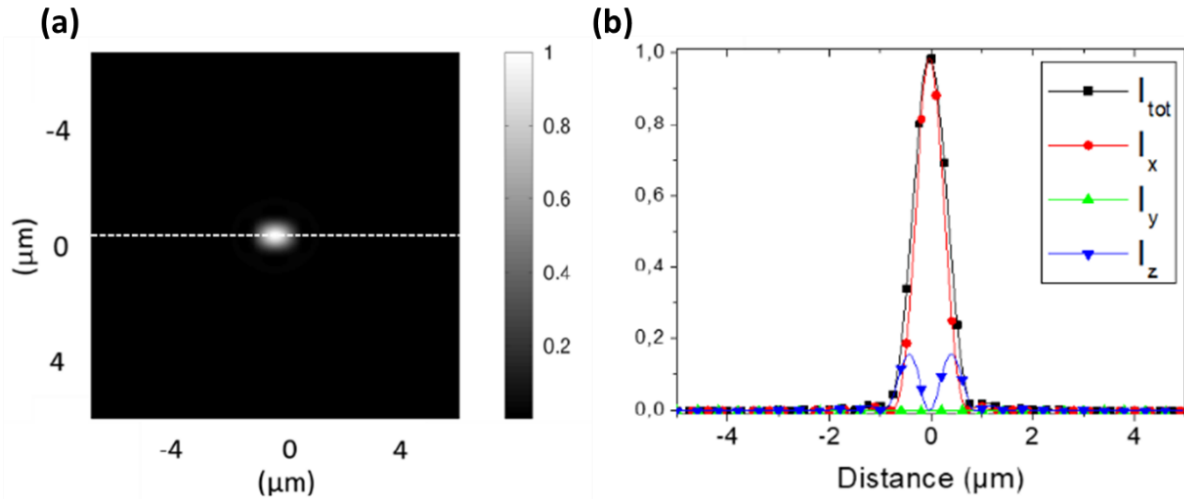


Figure 67 : (a) Fonctions d'étalement du point (PSF) calculées pour un objectif d'ouverture numérique 0.9 et une longueur d'onde de 1064 nm pour une polarisation Linéaire-X (b) Profil d'intensité des différentes composantes du champ selon la ligne pointillée du graphique (a).

Si l'analyse se fait selon X, $P_x^{(2)}$ (équation 52) s'écrit alors comme suit :

$$P_x^{(2)} = 2 (d_{11}E_x^2 + d_{12}E_z^2 + 2d_{31}E_zE_x) \quad (54)$$

Ainsi, la réponse de seconde harmonique induite par cet état de polarisation est la combinaison de la réponse due au $\chi^{(2)}$ induit par un champ suivant X (d_{11} , d_{12}) et suivant Z (d_{31}).

Par symétrie, si la polarisation incidente est linéaire-Y (polarisée Y), E_y se substitue par E_x qui s'annule et E_z quant à lui reste inchangé. Si l'analyse se fait selon Y, l'équation 53 s'écrit alors comme suit :

$$P_y^{(2)} = 2 (d_{22}E_y^2 + d_{21}E_z^2 + 2d_{31}E_yE_z) \quad (55)$$

Ainsi les termes sondés sont ceux selon Y (d_{22} , d_{21}) et selon Z (d_{31}).

Tableau 6 : Termes du tenseur de la susceptibilité non linéaire de second ordre sondés par les différentes polarisations incidentes XX et YY.

Polarisation	Termes du $\chi^{(2)}$ sondés	
	Dans le plan	Hors du plan
XX	d_{11}, d_{12}	d_{31}
YY	d_{22}, d_{21}	d_{31}

Dans le Tableau 6 sont résumés les différents termes du tenseur $\chi^{(2)}$ sondés avec chaque polarisation. Ceci révèle l'intérêt d'utiliser différentes polarisations pour sonder le matériau afin de découpler ces différents termes. On rappelle que pour la notation des polarisations "IJ" avec I, J = X ou Y, la première lettre correspond à la polarisation incidente et la seconde à la polarisation d'analyse.

- Cas du poling avec l'électrode à motifs carrés :

La Figure 57 présente les mesures SHG faites grâce au microscope multiphotons. Cependant, la PSF a été calculée à partir des mesures effectuées dans la configuration du microscope confocal μ -SHG (Figure 65). Afin de se rapprocher le plus possible des conditions dans lesquelles la PSF a été calculée, les mesures de SHG (XX et YY) après poling avec l'électrode à motifs carrés ont également été réalisées dans la même configuration (100x, 0,9NA). Elles sont présentées dans la Figure 68.

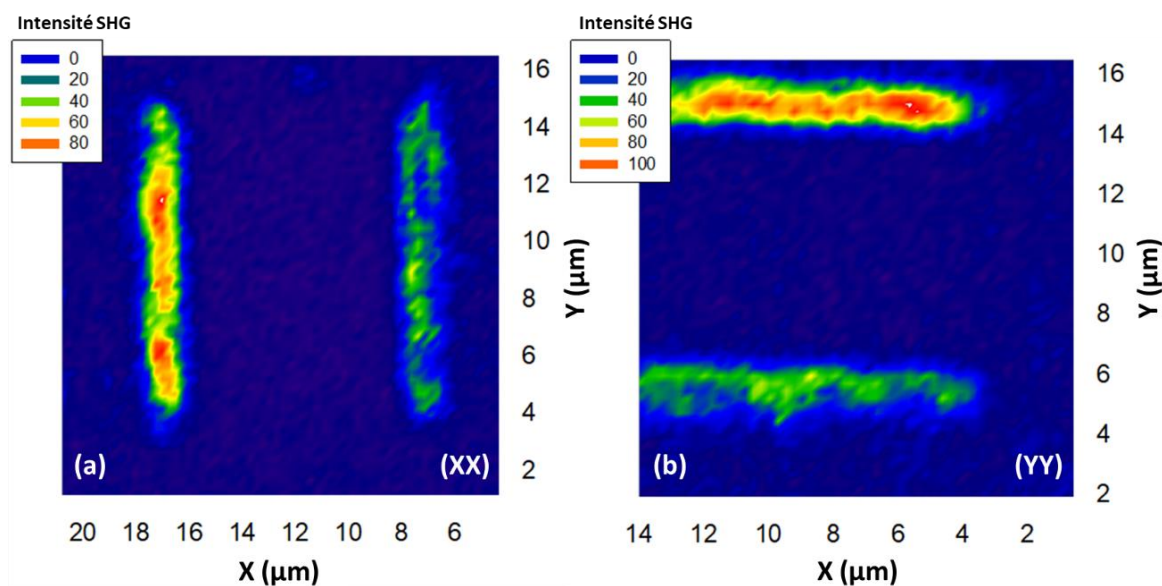


Figure 68 : Réponse de seconde harmonique pris avec un objectif 100x de NA 0,9 et une polarisation (a) linéaire-X (b) linéaire-Y pour une puissance moyenne de 0,5 mW suite au poling avec l'électrode à motifs carrés.

En accord avec les mesures précédentes (Figure 57), les signaux SHG sont localisés aux bords du motif carré correspondant aux bords des zones conductrices de l'anode. Les signaux de SHG en XX (Figure 68.a) et YY (Figure 68.b) montrent qu'ils dépendent fortement de la polarisation de la lumière incidente. Cette distinction spatiale du signal implique que les termes

du $\chi^{(2)}$ sondés par les deux états de polarisation sont différents. Les termes sondés ne sont pas communs et sont indépendants les uns des autres.

Le Tableau 6 présente les différents termes du tenseur $\chi^{(2)}$ sondés par une polarisation linéaire-X et linéaire-Y, analysés selon X et Y et notés (XX) et (YY) respectivement. Le terme ainsi sondé par la mesure (XX) est le d_{11} qui correspond à un $\chi^{(2)}$ induit par un champ selon X, celui sondé par la mesure (YY) est le d_{22} qui correspond à un $\chi^{(2)}$ induit par un champ selon Y.

Il convient de ne pas négliger la présence d'un faible signal co-localisé qui apparaît aux bords de l'électrode et diminue en s'éloignant d'elle. Ce signal correspond à un terme commun sondé par les deux états de polarisation qui est le d_{31} (champ induit le long de Z hors du plan de l'échantillon). Bien qu'il soit faible ce signal confirme qu'il existe des composantes du champ dans et hors du plan de l'échantillon dans le cas de la polarisation structurée.

- Cas du poling avec l'électrode à motifs rectangulaires :

Les mesures SHG (Figure 66) suite au poling avec l'électrode à motifs rectangulaires ont été présentées dans la partie III.3.2.3. Les conditions expérimentales correspondent à celles utilisées pour le calcul de la PSF. Ces mesures ont montré que la réponse SHG est co-localisée en fonction des deux états de polarisation, contrairement à ce qui a été observé pour le poling à motifs carrés. Cela implique que les termes du tenseur $\chi^{(2)}$ sondés par les deux états de polarisation sont les mêmes dans ce cas. Le Tableau 6 montre que le seul terme commun sondé par ces deux polarisations est le d_{31} associé à un champ hors du plan de l'échantillon (selon Z).

De plus, les calculs de PSF [42] montrent que la contribution du champ selon Z (E_z) est plus faible en polarisation linéaire avec un objectif de faible ouverture numérique. La mesure effectuée en polarisation linéaire avec un objectif 20x de NA = 0,4 (Figure 66.b) montre que pour une même puissance incidente (0,5 mW), l'intensité du signal émis est 10 fois plus faible. Cela vérifie que le terme sondé est bien le d_{31} . Autrement, la réponse de seconde harmonique le long de X ou Y ne devrait pas tellement s'affaiblir en polarisation linéaire même avec un objectif à faible ouverture numérique.

Cette conclusion, tirée des mesures de SHG et plus précisément au vu de l'absence d'une forte réponse SHG localisée à l'interface des zones conductrices (contrairement au poling avec l'électrode en carré réalisé à 1000 V), est en accord avec les données déjà présentées précédemment (OPD et AFM). Rappelons que la faible tension utilisée lors de ce traitement

de poling ne conduit pas à des effets de bord prédominants (topologiques et optiques) à l'interface électrode conductrice/non conductrice. Ceci peut être attribué à des effets de migration unidirectionnelle des porteurs de charge plutôt importants dans l'épaisseur de l'échantillon (selon Z) et non dans le plan de l'échantillon (X, Y) à l'interface polé/non polé. La direction du champ va donc suivre cette tendance pour obtenir un champ selon Z (E_z).

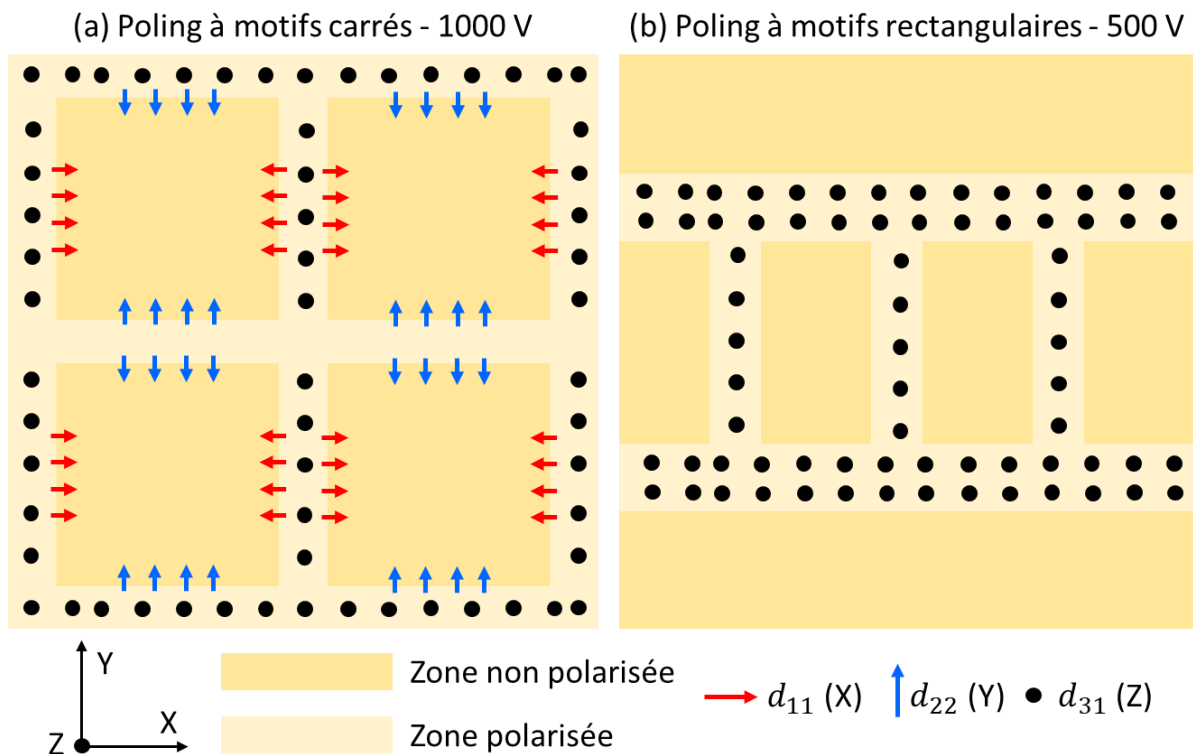


Figure 69 : Schéma représentatif du champ électrique statique induit après le traitement de poling par l'électrode à motifs (a) carrés (b) rectangulaires.

Les cartographies de SHG montrent que le champ électrique induit dans la couche polarisée présente des géométries différentes pour les deux traitements de polarisation. La Figure 69 représente schématiquement la distribution du champ induit à la surface anodique du verre après chaque traitement.

Lors du premier poling (électrode à motifs carrés), une haute tension de 1000 V est appliquée. Des effets de bord prédominants à l'interface entre la zone polarisée/non polarisée vont se produire et conduire à une exaltation du champ induit localisé à cette interface. Cette intensité de champ élevée doit être liée au contrôle directionnel du courant pendant le traitement de polarisation qui gouverne la direction des gradients de charge et par la suite la géométrie des champs statiques induits. Ainsi, le champ électrique statique induit est non seulement hors du

plan (cas du poling homogène) mais aussi dans le plan avec une plus forte intensité (Figure 69.a). Néanmoins, en raison de la géométrie de la fibre, l'homogénéité du traitement et la qualité optique de la surface de la fibre sont affectées. Dans le but d'optimiser la qualité du traitement, la tension doit être diminuée. Lorsque la tension est réduite, l'homogénéité du traitement est améliorée, mais l'effet d'exaltation du champ sur les bords est perdu. Les composantes du champ dans le plan de l'échantillon n'existent plus et on ne trouve qu'un champ dans une direction hors du plan de l'échantillon selon Z (Figure 69.b).

III.3.4. Distribution des charges

Les mesures de SHG sont directement liées au champ électrique statique induit et donc à la distribution des charges figées après le traitement. Ainsi, à partir des mesures de SHG, il est possible de remonter aux distributions des charges.

La réponse non linéaire enregistrée dans le cas du poling à motifs carrés est similaire à celle rapportée suite au poling structurée des verres massifs de BPN [88]. Une forte réponse au bord de l'électrode dans le plan de l'échantillon est observée, de deux ordres de grandeur supérieure à celle hors plan de l'échantillon loin du bord.

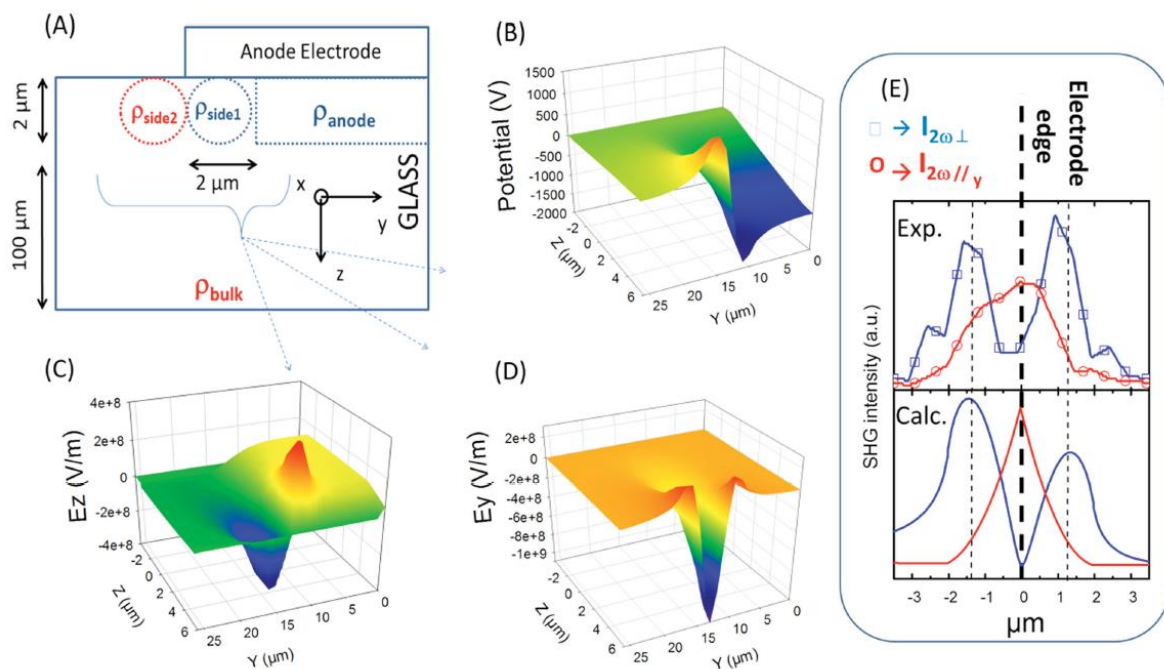


Figure 70 : (a) Schéma du modèle électrostatique. (b) Potentiel électrique calculé (c, d) L'intensité du champ électrique selon Z et Y respectivement. (e) Comparaison des réponses SHG entre les données expérimentales et les calculs du modèle électrostatique. [88]

Dussauze *et al.* [88] estiment que cette exaltation de la réponse aux bords de l'électrode peut être expliquée par une distribution non homogène de la densité de charges induisant une

amplification locale du champ électrique. Pour valider cette hypothèse, ils l'ont testée à l'aide d'un modèle électrostatique simple (Figure 70.a). Le potentiel résultant, ainsi que les composantes du champ électrique statique induit hors du plan (E_z) et dans le plan (E_y) de l'échantillon ont été calculés et sont montrés dans la Figure 70.b, c, d respectivement. Une correspondance entre les données simulées et expérimentales (Figure 70.e) est obtenue pour une densité de charge d'un ordre de grandeur différent proche du bord ($\rho_{\text{side1}} = -2 \times 10^4 \text{ C.m}^{-3}$) et loin du bord de l'électrode ($\rho_{\text{anode}} = -2 \times 10^3 \text{ C.m}^{-3}$).

La cartographie du potentiel obtenue à partir de la simulation montre qu'il y a un changement brutal du potentiel avec un potentiel positif en dehors de la zone polarisée et un potentiel négatif en dessous de la zone polarisée. La composante du champ électrique selon (E_z) a deux contributions principales de directions opposées loin du bord de l'électrode, tandis que celle du champ électrique dans le plan (E_y) est maximale juste au bord de l'électrode. Une bonne corrélation est obtenue entre le carré de E_y et de E_z simulé et le signal SHG mesuré, ce qui tend à prouver la fiabilité de ce modèle. L'exaltation de la réponse non linéaire au bord de l'électrode s'explique donc par une différence d'un ordre de grandeur entre les charges au bord et loin du bord de l'électrode. Le même phénomène a également été identifié suite à la polarisation structurée des verres germanate [96].

Les calculs de simulation pour le poling à motifs carrés ne sont pas effectués. Cependant, le même modèle présenté ci-dessus peut être utilisé. Les répartitions de charges sont concentrées sur les bords et donnent un champ fort dans le plan de l'échantillon et plus faible selon z en s'éloignant des bords de l'électrode.

Les traitements de polarisation de ce chapitre présentent des géométries de champ électrique différentes, comme le montrent les cartographies de SHG (Figure 66 et Figure 68). On s'attend donc à des distributions de charges différentes dans le cas de la polarisation à motifs rectangulaires. Dans ce cas, les mesures de SHG (Figure 66) montrent un fort champ hors du plan de l'échantillon au centre de la zone polarisée qui diminue progressivement en se rapprochant du bord de l'électrode. Comme nous l'avons déjà dit, l'effet d'exaltation du champ sur les bords est perdu à cause de la faible tension utilisée dans ce cas. Nous pouvons imaginer que les charges soient distribuées de manière graduée et sur une distance plus grande que la taille de l'électrode afin de supprimer les effets de bords intenses. Une représentation schématique des distributions de densité de charge utilisées pour la simulation est présentée à la Figure 71.a.

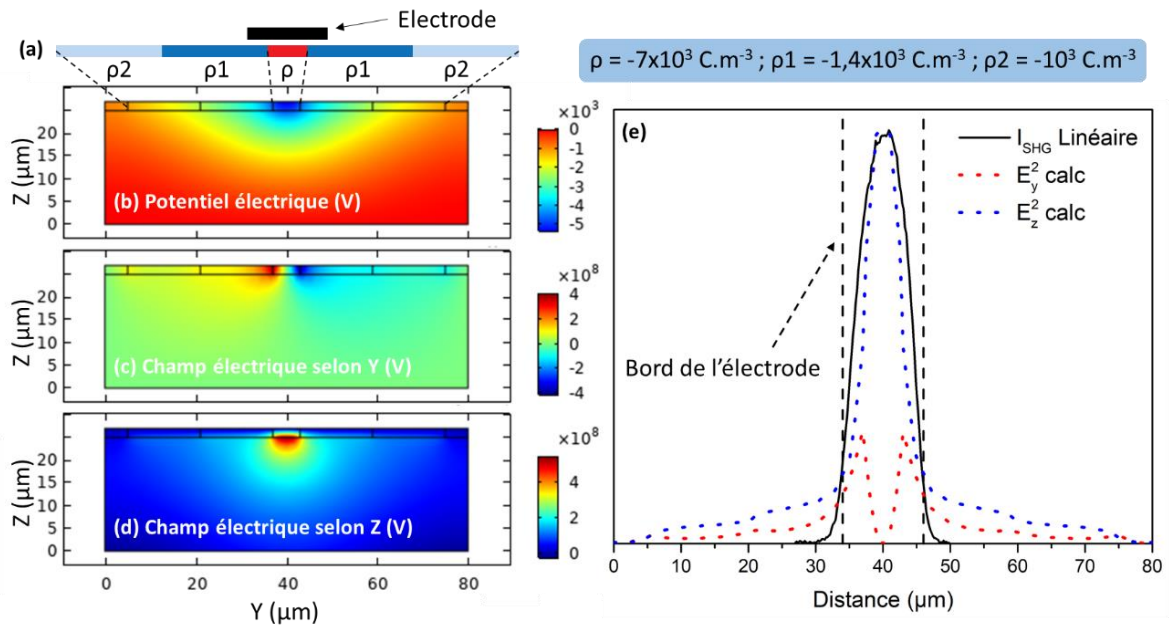


Figure 71 : (a) Schéma du modèle électrostatique avec la distribution des charges selon ρ , ρ_1 et ρ_2 . (b) Potentiel électrique calculé (c, d) L'intensité du champ électrique selon Y et Z respectivement. (e) Comparaison des réponses SHG entre les données expérimentales et les calculs du modèle électrostatique.

La simulation a été réalisée en utilisant trois valeurs de concentration de charge différentes : ρ sous l'électrode, ρ_1 près du bord de l'électrode, et ρ_2 loin du bord. Toutes les combinaisons possibles de valeurs de concentration de charge ont été testées pour l'ensemble des valeurs suivantes :

- Pour ρ : $[-10 \times 10^3 ; -9 \times 10^3 ; -8 \times 10^3 ; -7 \times 10^3 ; -6 \times 10^3 ; -5 \times 10^3] \text{ C.m}^{-3}$
- Pour ρ_1 : $[-4 \times 10^3 ; -3 \times 10^3 ; -2 \times 10^3 ; -1,8 \times 10^3 ; -1,7 \times 10^3 ; -1,6 \times 10^3 ; -1,5 \times 10^3 ; -1,4 \times 10^3 ; -1,3 \times 10^3 ; -1,2 \times 10^3 ; -1,1 \times 10^3 ; -10^3] \text{ C.m}^{-3}$
- Pour ρ_2 : $[-10^3 ; -0,9 \times 10^3 ; -0,8 \times 10^3 ; -0,7 \times 10^3 ; -0,6 \times 10^3 ; -0,5 \times 10^3 ;] \text{ C.m}^{-3}$

Pour chaque cas, le potentiel électrique et le champ électrique dans le plan (selon Y) et hors du plan (selon Z) ont été calculés. La Figure 71 montre les résultats pour les valeurs qui reproduisent au mieux les signaux SHG mesurés : $\rho = -7 \times 10^3 \text{ C.m}^{-3}$; $\rho_1 = -1,4 \times 10^3 \text{ C.m}^{-3}$; $\rho_2 = -10^3 \text{ C.m}^{-3}$.

La représentation 2D du potentiel électrique obtenue par la simulation (Figure 71.b) montre un comportement différent de celui observé précédemment (Figure 70.b). Ici, nous observons une diminution régulière du potentiel électrique du centre de la zone polarisée vers le bord de l'électrode, ce qui indique un gradient de charge plutôt continu. L'intensité des composantes du champ électrique est localisée au centre de la région polarisée principalement selon Z

(Figure 71.d). Dans ce cas, la composante du champ dans le plan de l'échantillon selon Y (Figure 71.c) à deux contributions de directions opposées un peu loin des bords avec une intensité trois fois plus faible que celle selon Z.

Par la suite, l'intensité SHG mesurée sous polarisation linéaire, qui a été attribuée au champ le long de Z, a été comparée au carré du champ électrique calculé le long de Z (E_z). Nous pouvons noter une correspondance totale entre les données calculées et mesurées (Figure 71.e) validant cette distribution de charge conduisant à un champ électrique statique le long de Z. Les corrélations plutôt satisfaisantes observées pour les deux poling indiquent que la répartition spatiale de la réponse SHG peut être comprise à partir de la distribution des charges sous l'électrode.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement de fibres de section rectangulaires BPN adaptées au traitement de polarisation thermique. Le verre BPN39 a été retenu étant donné qu'il s'agit de la composition présentant la plus forte réponse non linéaire tout en conservant la capacité d'être étiré sous forme de fibre optique.

Dans la première partie, nous présentons le traitement de poling sur un verre massif de BPN39. Les changements induits par le procédé d'un point de vue structural, chimique et optiques sont ensuite introduits.

Par la suite, les préformes rectangulaires sont étirées par l'approche conventionnelle préforme-fibre. Les premiers essais de poling des fibres révèlent la capacité du poling structuré à améliorer localement la réponse non linéaire à l'interface de l'électrode conductrice. Cependant, la géométrie de l'électrode et de la fibre affecte l'homogénéité du traitement.

Une nouvelle géométrie d'électrode est donc proposée, avec la partie conductrice concentrée au centre de la fibre pour surmonter ces contraintes liées à l'homogénéité. Un traitement homogène n'est obtenu qu'en diminuant la tension à 500 V. Cette faible tension utilisée modifie le mécanisme de poling, affectant principalement les propriétés optiques non linéaires. Les mesures SHG en corrélation avec le modèle électrostatique utilisé confirment que la distribution des charges dans la couche polarisée est à la base de ce changement de propriétés.

L'étape suivante sera de contrôler les dimensions de la zone où le poling est efficace d'une manière à satisfaire les conditions du quasi accord de phase, ce qui améliorera considérablement l'utilité de ces verres polarisés.

Chapitre IV. Génération de supercontinuum dans des fibres BPN multimodes à sections rectangulaires

IV.1. Intérêts des fibres multimodes (MMFs) à sections rectangulaires

Récemment, K. Krupa *et al.* ont montré qu'un faisceau se propageant dans une fibre multimodale (MMF) à gradient d'indice (GRIN) de dimensions 50/125 μm pouvait voir sa brillance augmenter sous l'effet d'échanges énergétiques entre modes [7]. Cet effet, appelé auto nettoyage de faisceau par effet Kerr, apparait à une puissance incidente limitée de quelques kilowatts crêtes pour des impulsions allant des femtosecondes aux nanosecondes et pour une longueur de fibre de quelques mètres (1 kW pour 12 m, en régime nanoseconde).

Ce phénomène est basé sur la modulation longitudinale du faisceau sous l'effet d'une auto-imagerie périodique linéaire [100] qui, couplée à l'effet Kerr, agit comme un réseau d'indice longitudinal. Dans ces conditions, l'énergie sur les modes d'ordres hauts est transférée vers ceux d'ordres les plus bas et notamment le fondamental. Toutefois, dans ces structures (GRIN), la surface prise par le mode fondamental reste limitée avec un diamètre environ 4 fois moins important que celui du cœur. Ceci est dû au profil parabolique de l'indice du cœur de la fibre. La puissance véhiculée par cette fibre sur le mode fondamental est donc limitée.

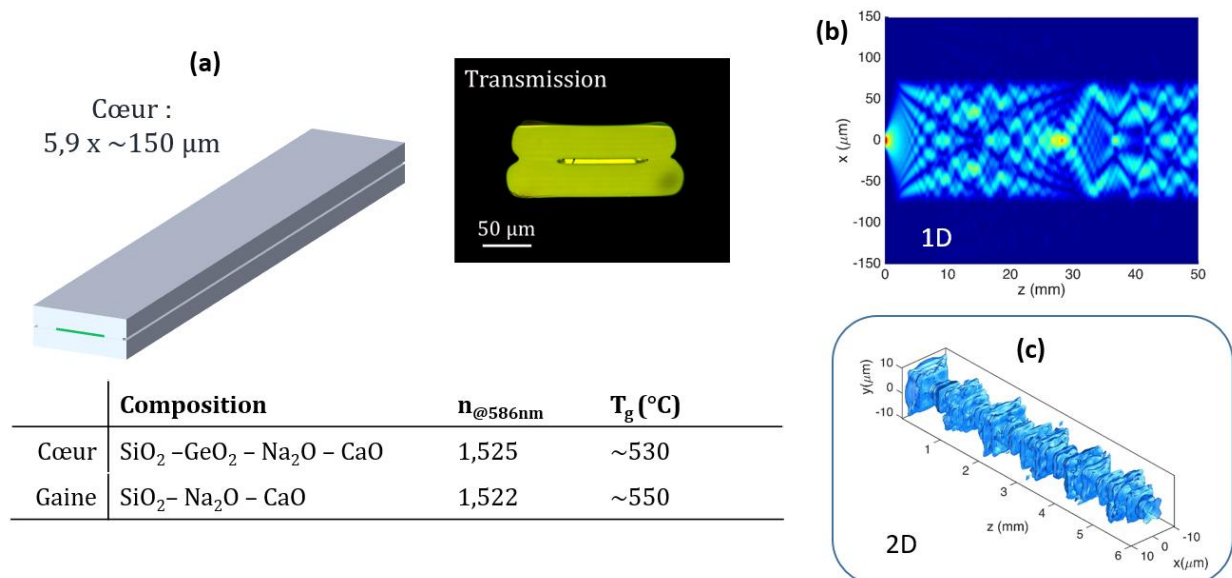


Figure 72 : (a) Schéma montrant les dimensions et composition de la fibre 1D réalisée, ainsi que l'image obtenue par microscopie optique de la section transverse de cette fibre. (b) Simulations numériques de la propagation multimodale montrant un effet d'auto-imagerie ; (c) Simulations numériques de la propagation multimode en 2D sur une fibre de même nature.

Une manière de résoudre ce problème est d'obtenir l'effet d'auto-imagerie dans une fibre à profil d'indice rectangulaire. Il serait donc possible de remplacer la forme parabolique de l'indice du cœur par une forme transverse rectangulaire qui possède une structure à saut d'indice (step index fiber). Dans ces conditions, la surface du mode fondamental couvre près de 90 % de la surface du cœur. Il a également été montré que les fibres à profil plat à 1 dimension avait naturellement cette caractéristique d'auto-imagerie [101].

Notre groupe de recherche a pu mettre en œuvre ces effets sur des fibres dites 1D étant donné le rapport de 1/25 entre l'épaisseur et la largeur du cœur (cœur : 6 x 150 μm), cela dans une fibre de silice dopée au germanium. La Figure 72.a montre un exemple de fibre 1D. Les simulations présentées dans la Figure 72.b montrent une modulation périodique de l'intensité du faisceau. Le diamètre initial est alors reproduit plusieurs fois tout au long de la propagation. La période d'auto-imagerie est fixée par la structure de la fibre (longueur, largeur et différence d'indice entre le cœur et la gaine). Cette évolution est également possible en 2D [102] comme montré sur la Figure 72.c pour une fibre de la même nature.

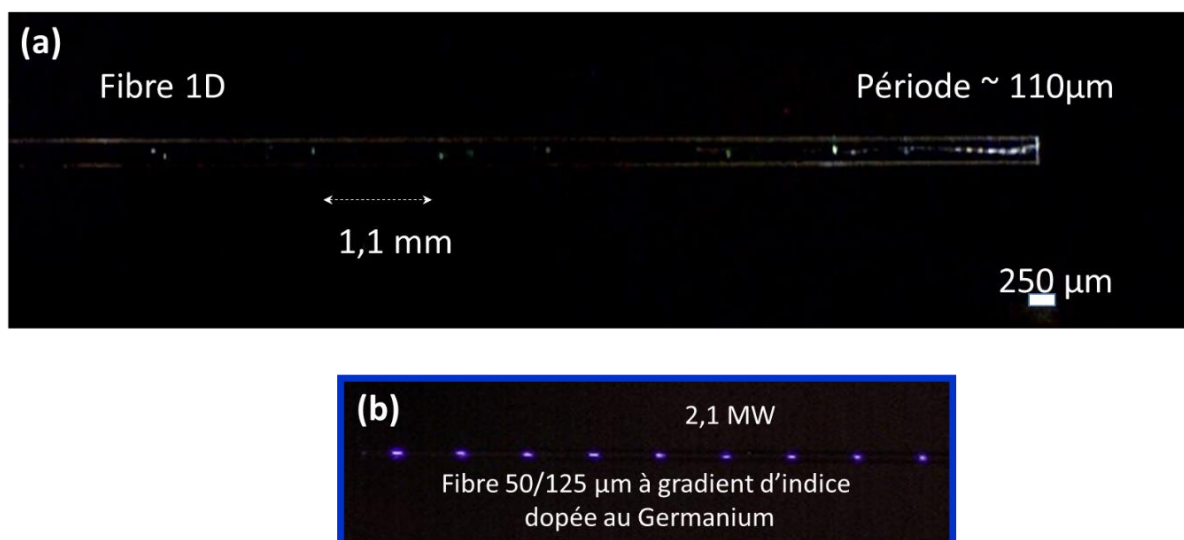


Figure 73 : (a) image transverse de la fibre 1D éclairée par une impulsion de 300 fs pour une puissance de 2 MW crête. Visualisation des concentrations énergétiques dues à l'effet d'auto-imagerie. (b) comparaison avec une fibre à gradient d'indice 50/125 μm dopée au germanium.

Expérimentalement, l'effet périodique peut être mis en évidence en excitant la fibre avec une impulsion femtoseconde de forte intensité, ce qui a pour effet de produire une conversion de fréquence non linéaire au niveau des nœuds du réseau périodique induit par l'effet d'imagerie. Une densification périodique est observée tout au long de la propagation (Figure 73.a). Cette évolution montre clairement une inhomogénéité de la fibre mais permet néanmoins de valider

cet effet de concentration d'énergie lors de la propagation. Cette expérience est très visuelle dans des fibres à gradient d'indice (GRIN) (Figure 73.b) [103].

De plus, l'utilisation des MMF pour la conversion d'un faisceau laser infrarouge monochromatique en un supercontinuum (SC) [8, 9] présente un fort intérêt pour l'imagerie multimodale (analyses d'échantillons biologiques/chimiques). N.O. Moussa *et al.* [10] ont en effet montré que le processus d'auto-nettoyage dans les MMFs améliore les performances (résolution spatiale plus élevée) de la microscopie à fluorescence non linéaire dans le domaine spectral du visible et du proche infrarouge.

A l'issue de ces premiers résultats dans notre équipe, nous nous sommes davantage intéressés au développement de fibres multimodes à section rectangulaire. Les propriétés linéaires, non linéaires et thermiques (pour la mise en forme) des verres de borophosphate (NaPO_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Nb_2O_5) à forte concentration en oxyde de niobium constituent une alternative intéressante aux verres à base de silice notamment pour leur forte réponse non linéaire (27 fois l'indice de la silice). Ainsi, seulement quelques centimètres de fibres sont suffisants pour obtenir un élargissement spectral significatif [104].

Dans ce contexte, nous présentons dans ce chapitre un aperçu du processus de fabrication des fibres cœur/gaine multimodes à saut d'indice par "stack-and-draw" avec un panel de géométries différentes afin d'estimer l'effet de la dimension du cœur sur la génération de SC. Les compositions du cœur et de la gaine ont été choisies en fonction de leurs propriétés optiques et thermiques d'après les résultats du Chapitre II. Le processus de génération de supercontinuum est influencé par les conditions d'excitation telles que la longueur d'onde et la durée de l'impulsion qui définissent le régime de dispersion normale ou anormale de la propagation [9, 105]. Pour mettre cela en évidence, après étirage des préformes, différentes expériences de génération de SC ont été réalisées en faisant varier la durée d'impulsion et la longueur d'onde d'excitation. Enfin, pour estimer l'efficacité du SC, l'imagerie de fluorescence non linéaire à deux et trois photons a été testée sur un échantillon de rein de souris.

IV.2. Fibres BPN à saut d'indice

IV.2.1. Choix des compositions

Dans le Chapitre II, nous avons étudié la capacité de fibrage des verres BPN en modifiant la concentration en oxyde de niobium. Ces matériaux possèdent des propriétés thermiques permettant leur mise en forme sous forme de fibres optiques avec des concentrations allant jusqu'à 39% molaire en Nb_2O_5 . En se basant sur cette étude, les compositions du cœur et de la gaine ont été sélectionnées. La composition du verre de cœur est le BPN39 (58 NaPO_3 - 3

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 39 \text{ Nb}_2\text{O}_5$) qui possèdent les propriétés de non linéarité les plus élevées tout en conservant la capacité d'être étirée sous forme de fibres optiques. La composition peut être adaptée pour ajuster la variation de l'indice de réfraction pour la fabrication des fibres cœur/gaine (Figure 28) en adaptant la concentration en oxyde de niobium. La composition de la gaine est alors le BPN38 (58,9 $\text{NaPO}_3 - 3,1 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 38 \text{ Nb}_2\text{O}_5$). Il faut s'assurer que ces deux compositions possèdent les propriétés adéquates, d'une part thermique pour l'étirage et d'autre part optique pour le guidage dans la fibre (i.e un indice de cœur supérieur à celui de la gaine). Dans le Tableau 7 sont résumées les propriétés de ces deux compositions issues du Chapitre II.

Tableau 7 : Composition nominale (mol %) des verres de cœur et de gaine, ainsi que leurs températures caractéristiques de transition vitreuse et de cristallisation et leur indice de réfraction à 935 nm.

Echantillon	Composition nominale (mol%)			$T_g(\pm 2^\circ\text{C})$	$T_x(\pm 2^\circ\text{C})$	$\Delta T_g(\pm 4^\circ\text{C})$	$n_{935 \text{ nm}}$
	NaPO_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Nb_2O_5				
BPN38 (Gaine)	58,9	3,10	38	608	806	7	1,813
BPN39 (Cœur)	57,95	3,05	39	615	785		1,836

Les compositions de cœur et de gaine possèdent toutes les deux des différences $\Delta T = T_x - T_g$ supérieures à 150°C et sont donc théoriquement adaptées au fibrage. Elles possèdent également des températures de transition vitreuse proches ($\Delta T_g = 7 \pm 4^\circ\text{C}$). De plus, elles partagent une plage de températures d'étirage commune, comme indiqué précédemment à partir des mesures de viscosité (Figure 26). L'évolution de l'indice de réfraction est d'un grand intérêt pour la fabrication de fibres optiques à saut d'indice qui nécessitent un contrôle fin de la différence d'indice de réfraction entre la composition de cœur et celle de la gaine. On peut noter une augmentation de l'indice de réfraction de 1,813 (gaine) à 1,836 (cœur) avec l'ajout d'un % molaire d'oxyde de niobium. Les conditions de guidage sont donc validées.

La dilatation des verres en fonction de la température est un paramètre à prendre en compte notamment pour le co-fibrage de deux compositions différentes. Une grande différence de ce paramètre entre les deux compositions peut conduire à des contraintes mécaniques lors du refroidissement et donc à des fissures lors de l'élaboration de la préforme ou lors de l'étirage. Le coefficient de dilatation thermique a été mesuré à l'aide d'un dilatomètre TMA/SS Seiko en utilisant des échantillons de 5 mm d'épaisseur et de 1 cm^2 de surface et une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La Figure 74 montre les courbes de dilation des verres de la gaine (BPN38) et du cœur (BPN39) en fonction de la température. Le coefficient de dilatation thermique est presque similaire : $8,96 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour le BPN38 et $9,35 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour le BPN39.

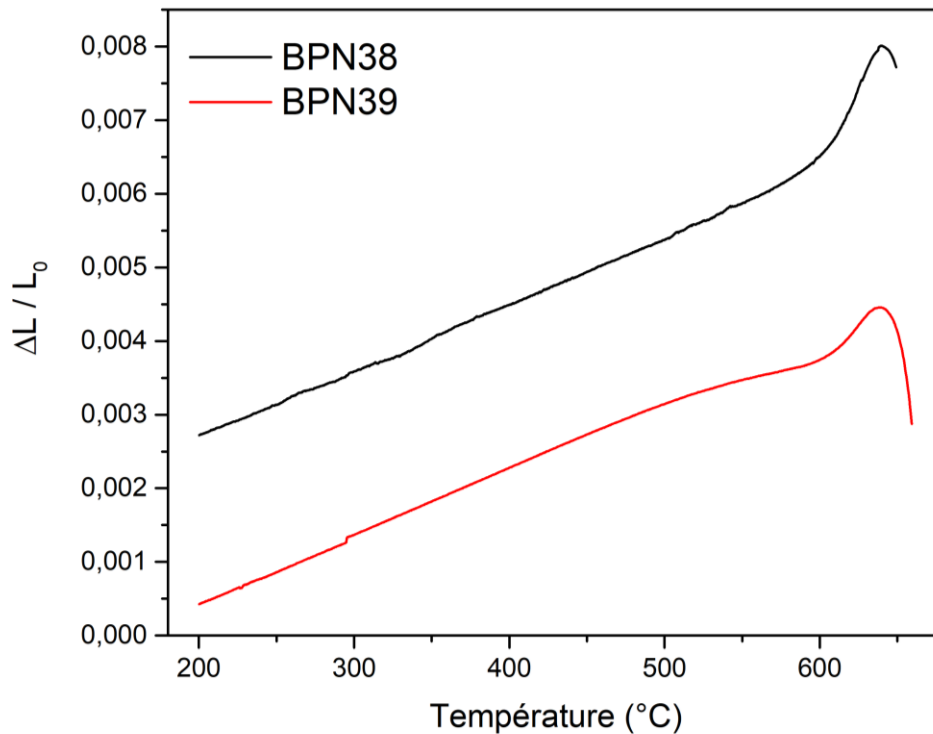


Figure 74 : Dilatation thermique des verres du cœur (BPN39) et de la gaine (BPN38) en fonction de la température. Vitesse de chauffe : 5°C/min.

Toutes les caractéristiques thermiques et optiques citées ci-dessus rendent ces deux verres aptes pour le co-fibrage et donc compatibles pour l'élaboration de profils de fibres rectangulaires de borophosphate de niobium à saut d'indice.

IV.2.2. Elaborations des fibres à saut d'indice

Il existe plusieurs méthodes pour la fabrication des préformes à saut d'indice comme la MCVD, le « rod-in-tube » et le « built-in-casting ».

MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) : Ce procédé consiste à déposer des couches successives de matériaux (composition du cœur) à l'intérieur d'un tube de silice de haute pureté (gaine) chauffé et en rotation. Cette méthode est la plus utilisée pour la conception de préformes en silice dopée car elle garantit la pureté des composés.

Rod-in-tube (barreau dans un tube) : Cette méthode consiste d'abord à percer un cylindre plein qui formera la gaine de la préforme. Un autre cylindre plein possédant la composition du cœur est inséré dans le tube sélectionné comme matériau de gaine.

Built-in-casting : Dans cette méthode, les verres du cœur et de la gaine sont portés à la température de fusion dans deux creusets différents. Dans un premier temps, le verre de la gaine est versé dans le moule préchauffé autour de la T_g . Après quelques secondes, la matière

en contact avec le moule se fige tandis que la matière au centre est encore liquide, le moule est renversé pour évacuer le liquide du centre. Le verre du cœur est ensuite coulé dans le cylindre pour l'obtention d'une préforme cœur/gaine.

Dans ce Chapitre, l'objectif étant l'obtention de fibres à section rectangulaire, nous avons choisi de recourir à la technique dite de "stack-and-draw". Cette technique est essentiellement utilisée pour fabriquer des préformes cylindriques microstructurées (PCF). Il a été récemment démontré par Strutynski *et al.* [106] que cette méthode peut être appliquée non seulement pour la production des fibres de géométries cylindriques, mais aussi pour le développement des fibres multi-matériaux avec des architectures complexes (section rectangulaire/carrée). Ci-après, cette technique a été employée pour assembler plusieurs pièces de verre avant de les co-fibrer.

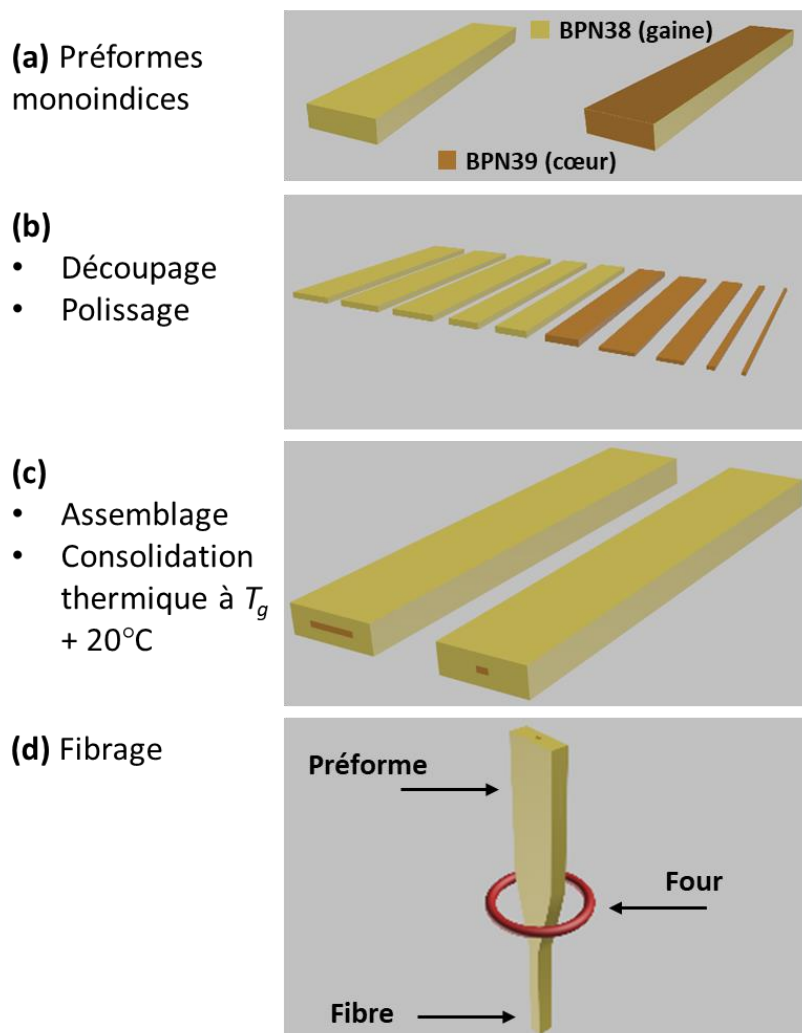


Figure 75 : Schématisation de la synthèse des fibres cœur/gaine par la méthode de "stack-and-draw". (a) Préformes monoindices préparées comme dans III.2. (b) Découpage et polissage des préformes monoindices. (c) Empilement des préformes pour former une préforme cœur/gaine, suivi d'une étape de consolidation thermique de l'ensemble. (d) Fibrage de la préforme cœur/gaine.

L'objectif étant de démontrer la faisabilité d'obtenir des fibres à section rectangulaires avec des verres BPN, il a été choisi de couler les verres pour des raisons de gain de temps. Les compositions de cœur et de la gaine sont d'abord synthétisés séparément en utilisant la méthode classique de coulée dans un moule "cast in mold" déjà décrite dans le Chapitre II. Le moule se compose ici de 5 pièces en acier inoxydable, une pour former la base, et les quatre autres pour définir les dimensions de la préforme (longueur / largeur). Ceci permet l'obtention de parallélépipèdes de verre de dimension 2x1x6 cm (Figure 75.a). Ces derniers sont ensuite découpés en cannes plus petites avec des sections rectangulaires et carrées (Figure 75.b). Ces plus petits échantillons sont ensuite polis afin d'assurer une surface plane et propre cruciale pour l'étape de consolidation. Par la suite, cinq cannes (quatre pour la gaine et une pour le cœur) sont empilées afin d'obtenir des préformes cœur/gaine (Figure 75.c). Une consolidation thermique de l'ensemble est ensuite réalisée pour permettre le « collage » entre les cinq pièces empilées. L'ensemble est chauffé jusqu'à T_g+20 °C (635 °C) tandis qu'une pression modérée (quelques kPa) est appliquée sur les morceaux de verre avec des poids en céramique. L'ensemble est maintenu à cette température pendant 2 heures, puis refroidi lentement jusqu'à température ambiante. Cette étape permet donc d'assurer une adhésion entre les différentes sections de la préforme de verre. Cette procédure, connue sous le nom de "fusion bonding", est largement utilisée avec des verres de silicate en micro fluidique pour l'assemblage de micro-puces ou pour l'assemblage de wafer de silicium [107]. Les préformes obtenues sont ensuite étirées (Figure 75.d) de manière homothétique à l'aide de la tour de fibrage, de façon identique à celle décrite dans le Chapitre II. Les préformes ont été étirées avec succès pour obtenir plusieurs mètres de fibres (~25-30 mètres). Le fibrage a été réalisé sous un flux d'oxygène (2 L/min) à la fois pour limiter toute pollution externe de la surface du verre et pour empêcher la réduction du Nb^{5+} en Nb^{4+} [69].

Cinq fibres avec des profils de cœur différents ont été synthétisées. Des photos de microscopie optique en transmission de la section de chaque fibre sont présentées sur la Figure 76. Nous remarquons que la structure rectangulaire de la préforme est généralement bien conservée mais avec des déformations au niveau de la surface externe (Fibres #1, 2, 3, 4). Dans le cas de la Fibre #5 la structure tend vers une forme cylindrique, probablement en raison des effets de tension de surface qui se produisent lors de l'étirage de la préforme à haute température. Ici, ayant étiré la fibre à une température supérieure (755°C au lieu de 740°C cas des préformes cylindrique II.1.3) afin d'obtenir un petit cœur, nous pouvons juger que ces modifications de géométries externes étaient attendues.

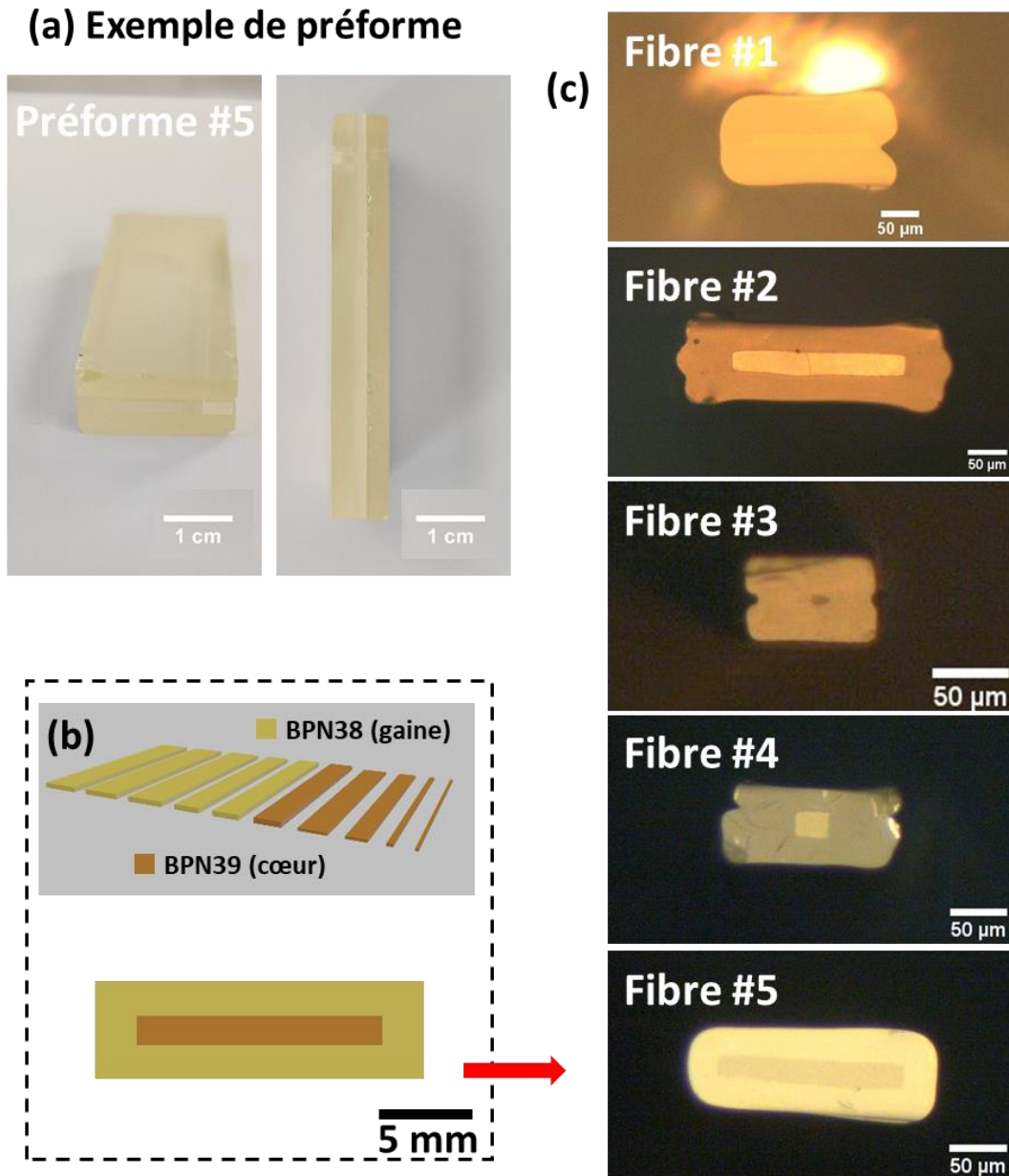


Figure 76 : (a) Exemple de préforme de la fibre #5. (b) schéma d'assemblage de la préforme correspondant à la fibre #5. (c) Photo des fibres cœur/gaine avec différents profils présent avec un microscope optique en transmission.

Les paramètres de fibrage, expliquées dans le Chapitre II, ont été modifiés afin d'arriver aux dimensions des fibres souhaitées. Ces derniers, notamment la vitesse d'enroulement de la fibre, la vitesse de descente de la préforme dans le four et la température, devraient être modifiées avec précaution afin de ne pas casser la fibre ou ne pas modifier sa géométrie. Pour la Fibre #1 par exemple, le fibrage aboutit à un écart entre les différentes préformes assemblées, ceci étant dû à la haute température nécessaire pour initier le fibrage et un défaut

lors de l'étape de consolidation. Cet effet empêche l'exploitation de la fibre, le cœur n'étant plus totalement confiné dans la gaine.

De plus, les interfaces entre le cœur et la gaine présentent certaines imperfections (notamment la Fibre #2) et sont principalement dues au processus de fabrication. Un meilleur polissage et/ou un temps de consolidation plus long peuvent être un moyen d'améliorer ce processus. Un contrôle plus précis sur le processus de consolidation mais aussi sur le fibrage permettent de maintenir la géométrie rectangulaire souhaitée des fibres. Cependant, la géométrie du cœur est primordiale. On peut remarquer que le cœur conserve sa forme.

Les pertes optiques mesurées à 1,03 μm sur ces fibres étaient comprises entre 10 et 15 dB/m. Les pertes dans les fibres fabriquées par "stack-and-draw" peuvent être réduites en améliorant les interfaces, en employant des précurseurs de haute pureté puis en réalisant la synthèse du verre sous atmosphère contrôlée [108]. Comme vue dans le Chapitre II, il est également possible d'ajuster le protocole de synthèse, au moins pour le verre du cœur, afin de réduire l'atténuation optique due aux fluctuations de densité [83].

Dans les sections suivantes, les dimensions de la fibre utilisée pour chaque expérience de supercontinuum seront précisées.

IV.3. Elargissement spectral

IV.3.1. Montage expérimental

Le principe expérimental de la génération de supercontinuum est représenté schématiquement sur la Figure 77. Différentes longueurs d'onde d'excitation (1,03 μm ; 1,55 μm et 2,11 μm) ont été utilisées pour étudier différents régimes de dispersion. Le montage (banc optique) est différent pour chaque source mais le principe est le même.

- Laser à 1,03 μm : 300 kHz ; 5 ps – 300 fs (laser Spark Diadem)
- Laser à 1,55 μm : 1 MHz ; 550 fs (laser BHP Novae)
- Laser à 2,11 μm : 1 MHz ; 100 fs (laser BHP CPO)

Pour le laser à 1,03 μm , une lame demi-onde a été utilisé pour contrôler l'état de polarisation. Pour les lasers à 1,55 et 2,11 μm , la lame $\lambda/2$ est remplacée par un polariseur 360° pour contrôler la puissance tout en ajustant l'orientation de la polarisation du faisceau d'entrée.

Une lentille convergente (L1) est utilisée pour coupler le faisceau laser dans la fibre BPN dont l'entrée est placée sur une platine xyz pour faciliter l'injection. Le faisceau sortant de la fibre est collimaté à l'aide d'une lentille convergente (L2), puis divisé en deux chemins optiques à l'aide d'un séparateur de faisceau (M). Le premier est aligné avec une fibre de collection

multimode en silice, le signal est ensuite analysé avec un spectromètre. Le second est utilisé pour imager le profil du faisceau à la sortie de la fibre.

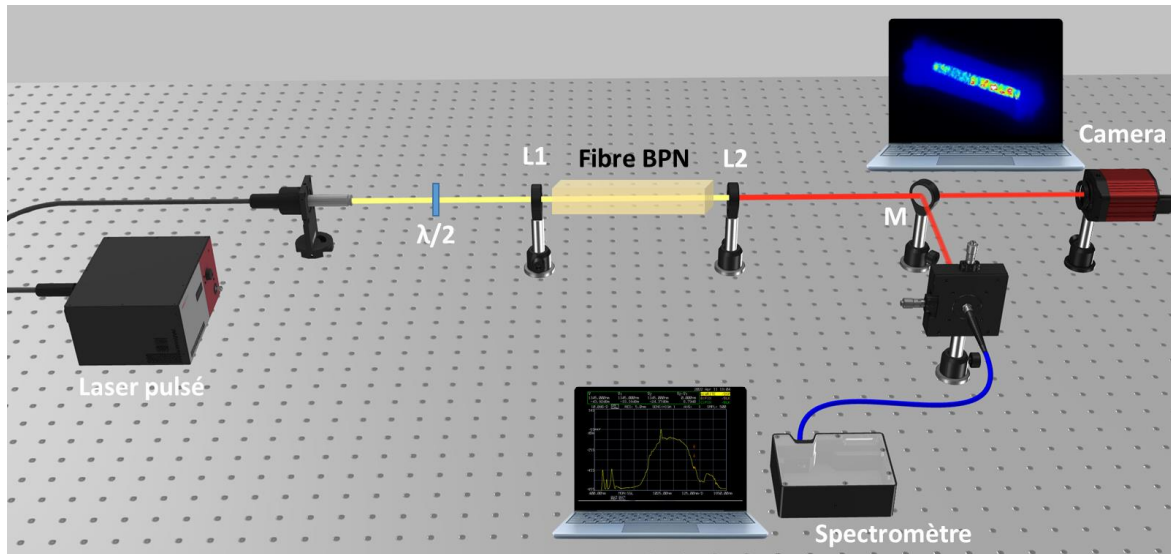


Figure 77 : Montage expérimental pour la génération de SC. L1, L2 : lentilles. $\lambda/2$: lame demie onde. M : séparateur de faisceau 50-50%.

IV.3.2. Fibre #2 (Cœur : 25 x 225 μm)

Un laser Spark Diadem dont la longueur d'onde d'excitation est centrée à 1030 nm est utilisé ici. Les expériences sont faites avec une durée d'impulsions de 300 fs et de 100 ps pour un taux de répétition de 300 kHz. Les valeurs de puissance crête ($P_{\text{crête}}$) sont calculées d'après la relation suivante :

$$P_{\text{crête}} = \frac{P_{\text{moy}}}{T \cdot t} \quad (56)$$

P_{moy} étant la puissance moyenne mesurée à l'entrée de la fibre, T le taux de répétition du laser et t la durée de l'impulsion.

Pour bénéficier de son "grand cœur" pour une puissance crête laser d'injection plus élevée, nous avons d'abord testé la Fibre #2. Le cœur rectangulaire de cette fibre est de 25x225 μm (Figure 78.a). La longueur de la fibre utilisée est de 30 cm. Cette fibre est considérée comme fortement multimode, la puissance élevée permet ainsi de contrebalancer la dispersion intermodale causée par le nombre élevé de modes. Une lentille d'injection d'une focale de 50 mm est utilisée pour coupler le faisceau laser dans la fibre. Le diamètre du faisceau au point focal est de 65 μm .

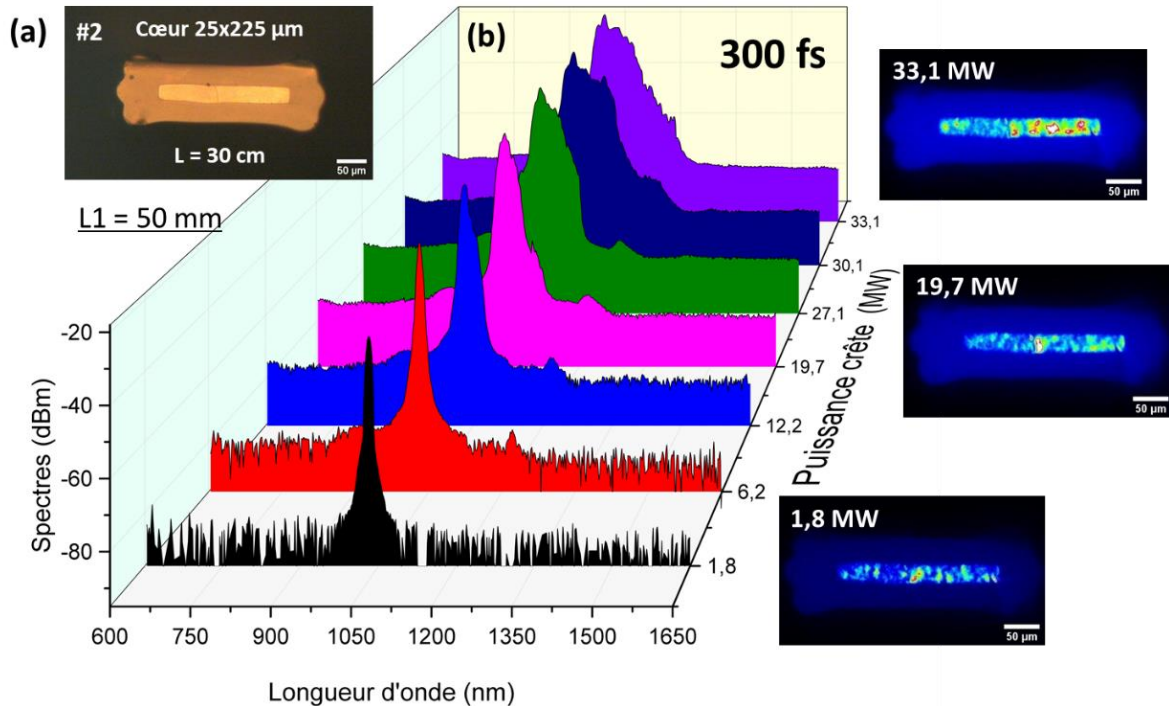


Figure 78 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de 25*225 μm et une longueur de 30 cm. (b) Spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête pour 30 cm de fibre et une focale de 50 mm. Laser : 1030 nm, 300 fs, 300 kHz ; inserts : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre.

La Figure 78.b montre les élargissements spectraux pour une puissance crête allant de 1,8 MW à 33,1 MW. Avec 30 cm de longueur de fibre, nous n'avons pas pu observer d'élargissement spectral significatif (190 nm à mi-hauteur à 33,1 MW). En raison du régime de dispersion normal à 1030 nm, l'élargissement spectral est principalement initié par l'auto-modulation de phase (SPM). L'auto-modulation de phase entraîne un élargissement potentiellement symétrique, visible sur les trois premiers spectres de 1,8 à 12,2 MW. La dissymétrie vers les hautes longueurs d'onde, visible sur les trois derniers spectres (de 19,7 à 33,1 MW), est autant due à l'implication du Raman stimulé dans l'élargissement. Cette limitation du spectre généré est principalement due à la forte dispersion intermodale. En insert de la Figure 78.b est représentée la forme spatiale du faisceau à la sortie de la fibre pour différentes puissances. Aucune évolution notable du profil spatial n'est observée, qui est toujours en pointillés (speckles). Il est important de noter que l'évolution de cette dernière (spatiale, temporelle) n'est pas affectée par la polarisation, tant à faible qu'à forte puissance, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'évolution des effets non linéaires qui donnent une modification spatiale de la lumière.

Sous les mêmes conditions d'injection mais avec une durée d'impulsion de 100 ps, aucun élargissement spectral n'est observé (Figure 79.c). Seuls deux pics d'instabilité de modulation sont identifiés de part et d'autre de la pompe (905 et 1215 nm).

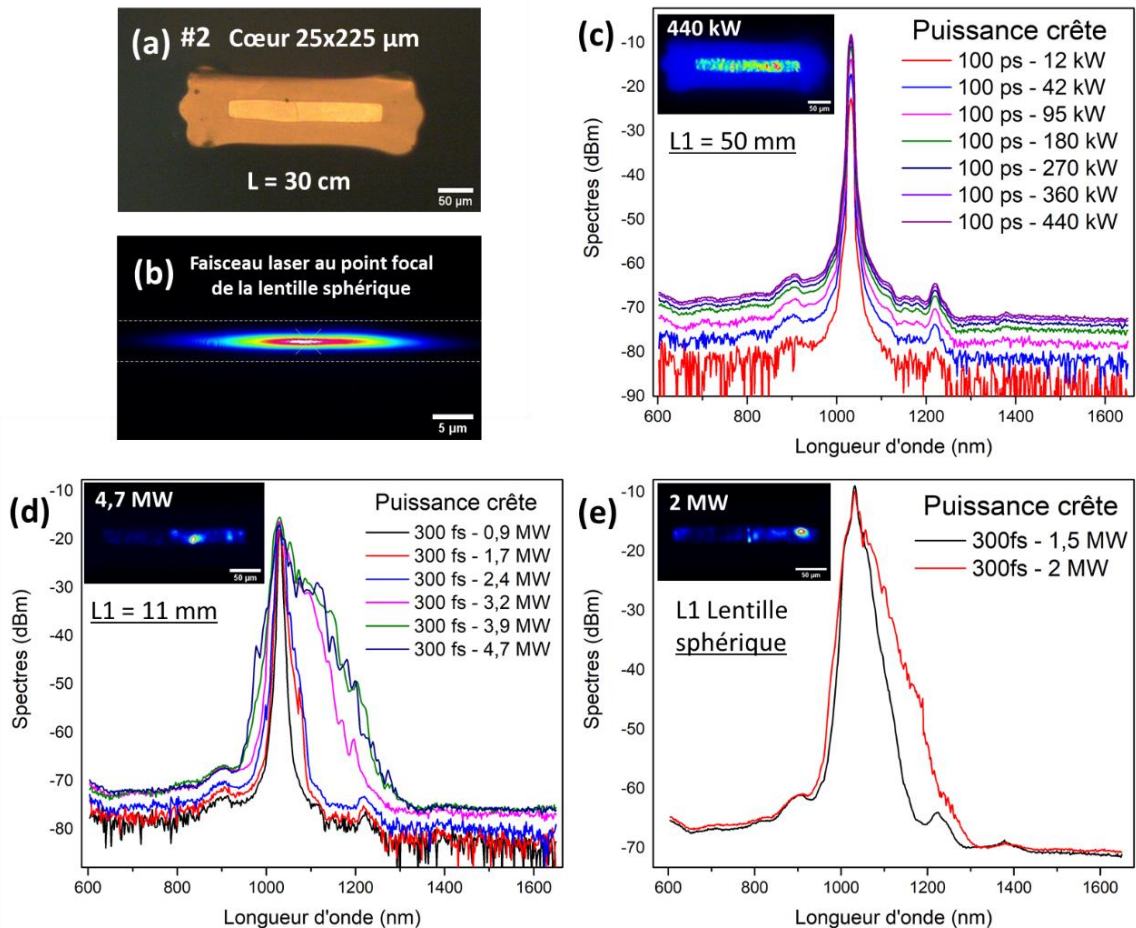


Figure 79 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de 25*225 μm et une longueur de 30 cm. (b) Faisceau laser au point focal de la lentille sphérique. Spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête avec (c) une focale de 50 mm et pulse de 100 ps (d) une focale de 11 mm et pulse de 300 fs (e) une lentille sphérique. Laser : 1030 nm, 300 kHz ; insert : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre.

Pour une meilleure injection dans le cœur de la fibre, la lentille L1 est remplacée par une lentille cylindrique plus petite ($f = 11$ mm) dans un premier temps puis par une lentille sphérique. Le diamètre du faisceau est de 14 μm au point focal pour la première et un faisceau ovale de 5x40 μm de large pour la seconde (Figure 79.b). Les signaux récupérés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance sont présentés sur les Figure 79.d et Figure 79.e pour la lentille de 11 mm et la lentille sphérique respectivement. En insert de chaque figure, nous pouvons voir la forme spatiale à la sortie de la fibre. Avec ces conditions, la qualité de l'injection est

meilleure par rapport à la focale de 50 mm, le faisceau étant ici totalement dans le cœur de la fibre. Néanmoins, aucune amélioration significative sur les spectres générés n'est observée. Pour conclure sur cette fibre, la limitation de l'élargissement spectral est principalement due au manque de densité de puissance et aussi à la dispersion intermodale.

IV.3.3. Fibre #3 (Cœur : 5 x 15 μm)

IV.3.3.1. Pompage loin du zéro de dispersion à 1,03 μm

La Fibre #3 utilisée ici à un cœur rectangulaire de 5x15 μm (Figure 80.a) et est donc considérée comme une fibre à peu de modes (few modes fiber) contrairement à la Fibre #2 fortement multimode. La réduction des dimensions du cœur a pour but de se rapprocher d'un fonctionnement monomode. Celui-ci est important notamment pour des applications d'imagerie mais aussi pour obtenir, de fortes conversions non linéaires.

Comme dans la section précédente, le même laser à 1,03 μm a été utilisé pour le pompage dans le régime normal, loin du zéro de dispersion (ZDW). Ici, la distance focale de la lentille d'injection est de 8 mm.

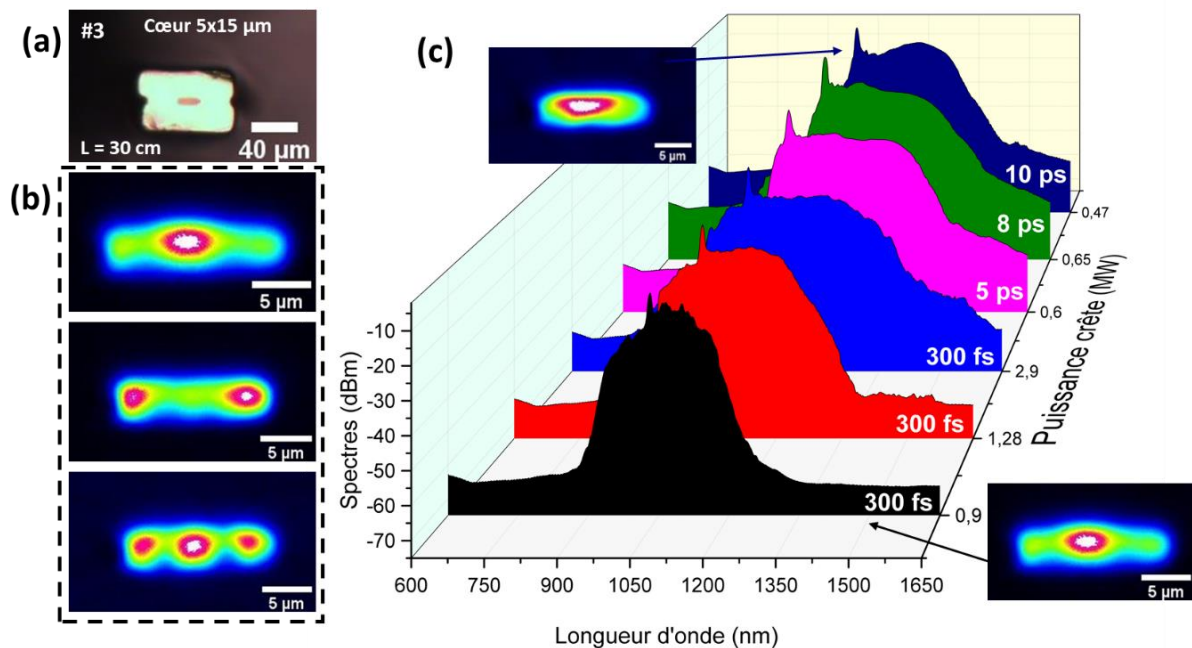


Figure 80 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de 5x15 μm et une longueur de 30 cm. (b) variation du profil spatial du faisceau pour plusieurs injections (c) spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête et de la durée d'impulsion. Laser : 1030 nm, 300 kHz ; inserts : profil spatial du faisceau pour 300fs et 10 ps.

Avec ces conditions, en fonction de l'injection nous sommes capables d'exciter différents modes. La Figure 80.b montre les photos prises à la sortie de la fibre pour différentes injections

(déplacement en fonction de x). Selon l'injection, seul le mode fondamental peut être excité (1 mode au centre) ce qui permet d'avoir une meilleure répartition de l'énergie et d'assurer une qualité satisfaisante du faisceau.

La Figure 80.c représente les élargissements spectraux enregistrés pour la Fibre #3 à 1,03 μm pour 30 cm de fibre et pour une durée d'impulsion comprise entre 300 fs et 10 ps. La comparaison du spectre obtenu à 300 fs pour une puissance crête de 0,9 MW, avec celui de la Fibre #2 pour la même puissance (spectre noir Figure 79.d) montre que le spectre collecté avec la Fibre #3 (cœur plus petit) est deux fois plus étendue vers les hautes longueurs d'onde. Ceci est principalement dû à la dispersion intermodale presque nulle dans la Fibre #3 avec ces conditions d'injection (fibre quasi monomode). En plus, cette fibre a un aire effective de guidage plus petite et donc un coefficient non linéaire (γ_{NL}) plus fort (équation 35).

Les trois premiers spectres (Figure 80.c) montrent l'évolution de l'élargissement spectral en fonction de la puissance de 0,9 à 2,9 MW en régime femtosecondes (300 fs). Le spectre noir à 0,9 MW est plutôt symétrique et donc principalement induit par l'auto modulation de phase. L'effet Raman est également légèrement présent, il se traduit par une énergie plus élevée sur les hautes longueurs d'onde. En augmentant la puissance, l'effet Raman favorise de plus en plus l'élargissement des spectres vers les plus hautes longueurs d'onde, atteignant un maximum avec une puissance crête égale à 2,9 MW.

Les trois derniers spectres (Figure 80.c) montrent l'évolution de l'élargissement spectral mais en régime picoseconde. En raison de la durée d'impulsion plus longue, l'élargissement est moins important du point de vue du SPM, une diminution de l'énergie aux basses longueurs d'onde est remarquée sur le spectre à 0,6 MW. D'autre part, malgré le fait que nous divisons la puissance par 5 (spectre à 0,6 MW pour 5 ps), l'augmentation de la durée d'impulsion permettra de couvrir la réponse temporelle Raman. La contribution Raman est donc plus importante permettant ainsi de maintenir un élargissement important aux hautes longueurs d'onde. En augmentant encore plus la durée de l'impulsion (tout en diminuant la puissance crête), le spectre s'étend plus loin vers l'IR avec une limitation à ~ 1450 nm pour 10 ps et une puissance crête de 0,47 MW. La dynamique en régime picoseconde est donc beaucoup plus rapide que pour un pompage en régime femtoseconde ce qui signifie que nous avons un effet temporel (durée d'impulsion) sur la dynamique de génération de supercontinuum.

Avant d'essayer de comprendre plus précisément l'effet temporel sur l'élargissement spectral, nous avons testé l'influence de la longueur de la fibre sur la génération de supercontinuum (GSC). En général, l'élargissement spectral est influencé par trois paramètres principaux : les pertes du matériau, les interactions non linéaires (lumière/guide) et l'origine de la réponse non linéaire du matériau. Dans le régime femtoseconde, bien que les spectres ne soient pas

enregistrés, nous avons remarqué que pour 15, 30 et 100 cm de fibre, ces spectres sont invariants pour une puissance de pompe fixe. Donc, si le spectre reste inchangé pour des différentes longueurs de fibre en régime fs, nous pouvons conclure que c'est plutôt l'origine de la réponse non linéaire (durée d'impulsion) qui limite l'élargissement du spectre et non pas les pertes du matériau ou les interactions non linéaires de la lumière avec le guide.

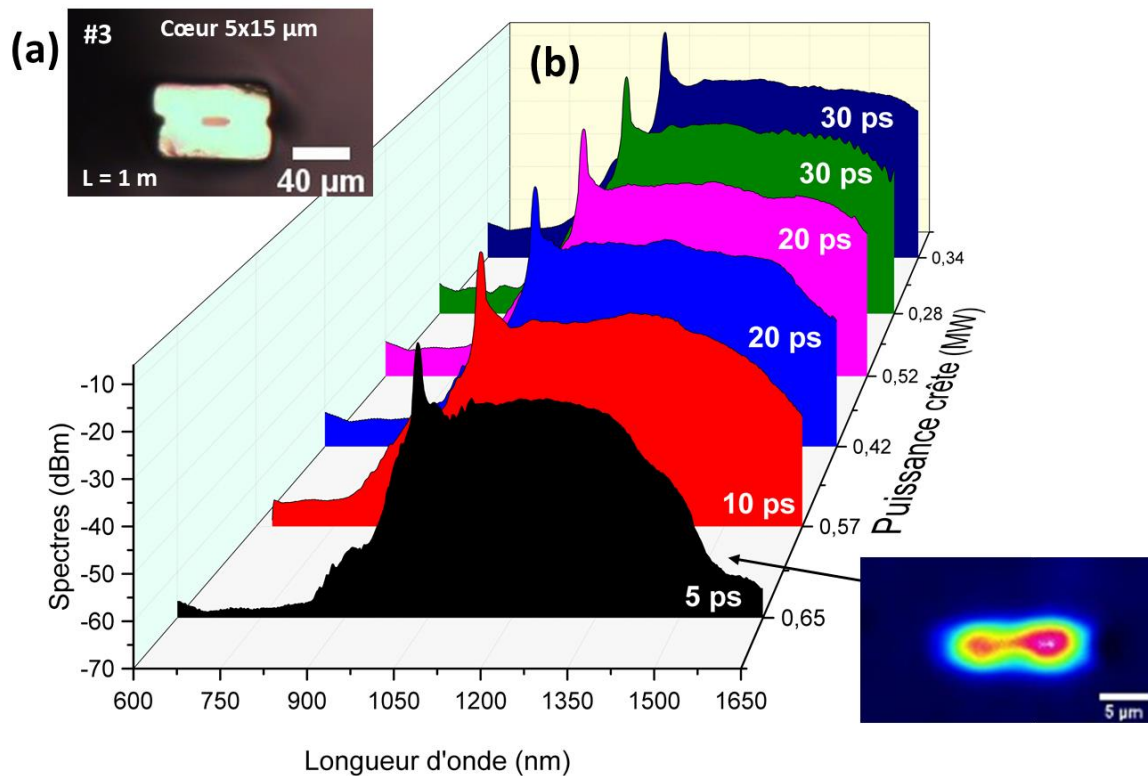


Figure 81 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $5 \times 15 \mu\text{m}$ et une longueur de 100 cm. (b) spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête et de la durée d'impulsion. Laser : 1030 nm, 300 kHz ; insert : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre.

La Figure 81.b représente les élargissements spectraux enregistrés pour la Fibre #3 à $1,03 \mu\text{m}$ pour 100 cm de fibre et pour une durée d'impulsion entre 5 et 30 ps. La comparaison à 5ps du spectre obtenu pour 30 cm de fibre (Spectre rose Figure 80.c) à celui pour 100 cm de fibre (Spectre noir Figure 81) pour une puissance presque identique, met en évidence que ce dernier est plus étendu dans l'IR. Dans ce cas (en ps), nous bénéficions de la longueur de la fibre pour étendre le spectre contrairement au régime fs. L'interaction non linéaire entre la lumière et le guide est donc beaucoup plus importante dans le régime picoseconde que dans le régime femtoseconde.

Afin de mettre en évidence l'effet temporel de l'impulsion laser sur la GSC, la durée de l'impulsion a été augmentée tout en maintenant une valeur plus faible de la puissance laser pour une impulsion plus longue (Figure 81.b) et pour la même longueur de fibre (1 m). Avec une durée d'impulsion plus longue (ps), le spectre s'étend de plus en plus dans l'IR arrivant à 1650 nm limite de détection du spectromètre que nous disposons.

Dans les verres, l'indice non linéaire est principalement portée par deux contributions : la contribution électronique et la contribution nucléaire. Les temps de relaxation de ces deux contributions sont différents. La réponse électronique est de l'ordre de la femtoseconde tandis que la réponse nucléaire est de l'ordre de quelques picosecondes [109].

Hellwarth *et al.* [110] ont montré que, dans les verres d'oxydes et en fonction de leur composition, la contribution nucléaire n'est pas négligeable puisqu'elle varie entre 15 et 30 % selon le régime des impulsions. Plus précisément, Royon *et al.* [109] ont montré que pour un verre de la même composition que le nôtre (BPN39), la contribution nucléaire représente 60% de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre pour des impulsions de l'ordre de 200 fs. En effet, des travaux antérieurs [111, 112] ont rapporté expérimentalement et numériquement que la contribution nucléaire à la susceptibilité optique non linéaire dépend de la durée de l'impulsion. Santran *et al.* [112] ont montré qu'elle augmente avec la durée d'impulsion pour atteindre un maximum pour des impulsions de 10 ps dans un échantillon de silice fondue.

Pour des impulsions courtes (300 fs), le spectre généré semble principalement dû à la contribution électronique (40% dans le BPN39) de la réponse non linéaire d'ordre trois. La contribution nucléaire (60%) ne se déclenche pas ou partiellement dans le régime femtoseconde en raison du temps de relaxation plus long dans le cas de la réponse d'origine vibrationnelle. Pour des impulsions plus longues, les expériences montrent que malgré une puissance crête plus faible, les impulsions plus longues induisent plus rapidement un élargissement spectral aux grandes longueurs d'onde qui s'étend de 900 à 1650 nm dans l'IR. Ce phénomène peut être attribué à la forte contribution nucléaire qui entre en jeu ici lorsque la durée de l'impulsion est suffisamment longue pour qu'un noyau exécute plus d'un cycle vibratoire (quelques picosecondes).

Nous venons de voir dans cette partie que selon la taille du cœur utilisée (5 x 15 μm) et les conditions d'injection, il est possible de se rapprocher d'un fonctionnement monomode. Les spectres générés pour 1 mètre de fibre (Figure 81.b) couvrent une large gamme spectrale tout en conservant une bonne qualité de faisceau en sortie de fibre. L'exploitation d'un tel spectre est envisageable par exemple dans une expérience de spectroscopie Raman cohérent de type M-CARS [113, 114].

IV.3.3.2. Pompage proche du zéro de dispersion à 1,55 μm

Le laser utilisé ici (laser BHP Novae) délivre des impulsions de 550 fs à 1550 nm et avec un taux de répétition de 1 MHz. La Figure 82.b montre les élargissements spectraux en fonction de la puissance crête pour 70 cm de la Fibre #3 (Figure 82.a).

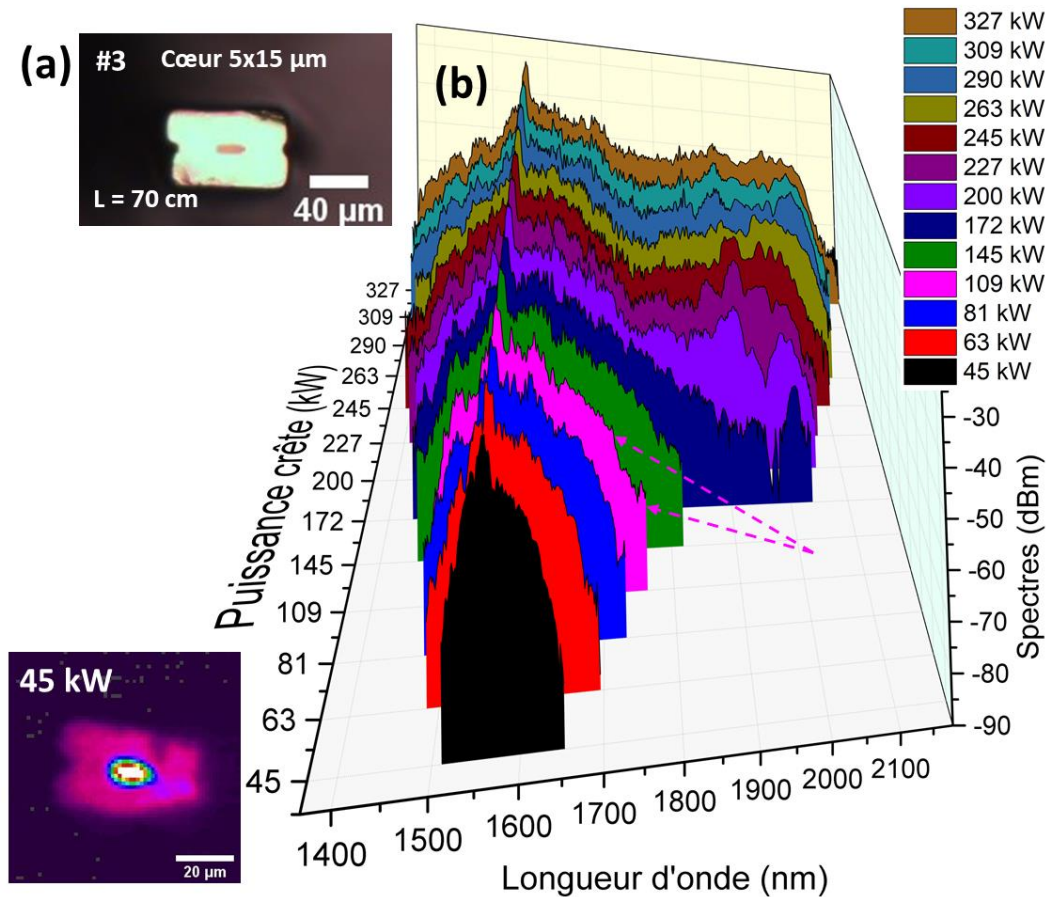


Figure 82 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de 5x15 μm et une longueur de 70 cm. (b) Spectres enregistrés à la sortie de la fibre en fonction de la puissance crête pour 70 cm de fibre. Laser : 1550 nm, 550 fs, 1 MHz. Insert : profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre pour une puissance crête de 45 kW.

L'augmentation de la longueur d'onde d'excitation à 1550 nm dans cette configuration conduit à un nombre de modes plus faible (équation 12). Par conséquent, le mode fondamental est rapidement atteint à faible puissance (45 kW) avec un faisceau à la sortie de la fibre quasiment monomode (Insert Figure 82.b).

Pour les trois premiers spectres (45, 63 et 81 kW), l'impulsion laser s'élargit progressivement avec la puissance. Cet élargissement est principalement initié par le processus d'auto modulation de phase étant donné l'aspect symétrique du premier spectre à 45 kW et ensuite

la contribution du Raman stimulé qui tend à rendre le spectre asymétrique (spectres à 63 et 81 kW).

Une rupture dans le spectre à 109 kW est observée, identifiée par deux épaulements à 1700 et 1750 nm (indiquées par les flèches sur la Figure 82.b). Cette rupture est plus clairement visible pour les mêmes longueurs d'onde sur les spectres à plus forte puissance, notamment celui à 227 kW. Le zéro de dispersion du guide est alors considéré dans cette zone, ceci n'est qu'une estimation, le ZDW n'étant pas mesuré. Une fois le ZDW franchi, nous nous trouvons dans un régime de dispersion anormale, la non linéarité compensant alors la dispersion. Dès lors une instabilité de modulation se crée et mène à la création des solitons (pic à 2 μm du spectre à 172 kW), le spectre s'étend donc vers les hautes longueurs d'onde par auto-décalage solitonique qui se poursuit avec l'augmentation de la puissance de pompe. Le supercontinuum obtenu à la puissance la plus élevée (327 kW) est relativement plat. Cela peut être dû au fait que les solitons générés sont nombreux et spectralement proches.

Du côté des basses longueurs d'onde, il est intéressant de noter une contribution de la SPM qui rend une partie du spectre symétrique. Pour le spectre à 263 kW par exemple, un pic gaussien apparaît autour de la pompe entre 1400 et 1720 nm. Sachant qu'une fois le régime solitonique atteint, un accord de phase avec transfert énergétique vers les longueurs d'onde inférieures peut se produire (phénomène dit d'ondes dispersives). Une contribution des ondes dispersives ne peut être exclues aux basses longueurs d'onde, mais cela ne semble pas majoritaire dans ce cas. À une puissance crête maximale de 327 kW, un supercontinuum qui s'étend de 1370 à 2150 nm est obtenu.

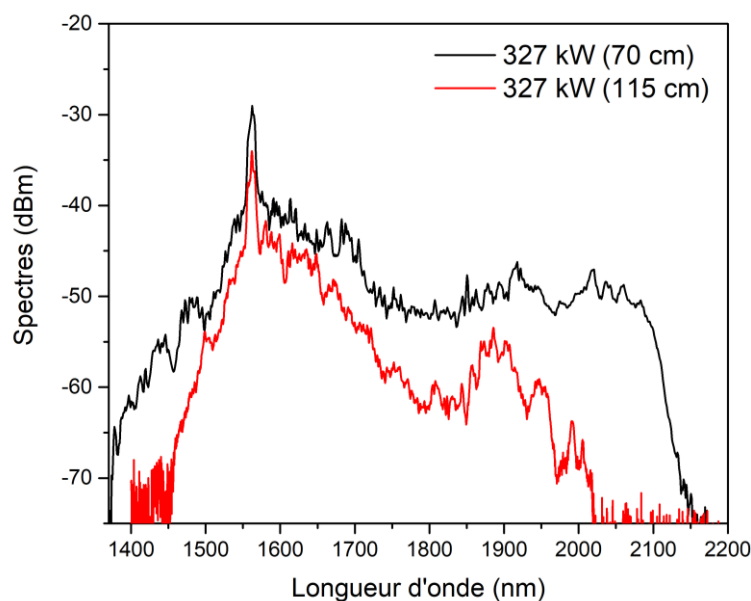


Figure 83 : Spectres enregistrés à la sortie de la fibre pour 70 cm (courbe noire) et 115 cm (courbe rouge) de fibre pour une puissance crête de 327 kW. Laser : 1550 nm, 550 fs, 1 MHz.

L'effet des pertes du matériau sur les élargissements spectraux a également été étudié. La Figure 83 montre les spectres obtenus à une puissance crête fixe de 327 kW pour deux longueurs de fibre (70 et 115 cm). Pour cette puissance crête injectée et une longueur de 70 cm (courbe noire), le supercontinuum s'étend jusqu'à 2150 nm, longueur d'onde à laquelle il est brusquement coupé. La perte abrupte du signal est peut-être due à la limite de décalage des solitons dans l'IR avec ces conditions expérimentales, ou bien à une absorption du matériau. Le spectre rouge (327 kW, 115 cm), quant à lui, s'étend moins loin dans l'IR (max 2000 nm) et le signal diminue progressivement, ce qui est caractéristique des pertes croissantes avec la distance de propagation. Contrairement à ce qui a été observé dans la section précédente (pompage loin de la ZDW), les pertes ont un impact beaucoup plus fort que les interactions non linéaires entre la lumière et le guide, qui devraient normalement étendre le spectre lorsque la longueur de la fibre augmente.

L'un des objectifs de l'utilisation des fibres carrées est de visualiser l'auto-nettoyage des modes. Nous n'avons pas été en mesure d'imager les fibres dans cette configuration. Cette expérience étant très visuelle dans des fibres dopées du fait de la fluorescence des ions dopants [103]. Toutefois dans le cas des fibres BPN cela a été plus réalisable en raison de l'absence d'ion dopant dans la fibre.

IV.3.4. Fibre #4 (Cœur 15 x 25 μm)

Le laser utilisé ici (Laser BHP CPO) délivre des impulsions de 100 fs à 2110 nm et avec un taux de répétition de 1 MHz. La Figure 84.c montre le supercontinuum à une puissance crête de 200 mW pour la Fibre #4 (Figure 84.a) pour 60 cm de longueur. Le spectre est collecté avec une fibre multimode ZBLAN et analysé avec deux spectromètres différents. De 400 à 1750 nm le spectre est pris avec un spectromètre ANDO et de 1500 à 3400 nm avec un spectromètre YOKO. Il faut noter que le recouvrement entre les deux courbes n'est pas optimal dans la partie commune en raison du niveau de bruit différent entre les deux appareils.

De la même manière, en augmentant encore la longueur d'onde d'excitation, on atteint toujours une propagation proche du mode fondamental. L'injection est satisfaisante dans le cœur avec néanmoins toujours une injection également dans la gaine (Figure 84.b).

A cause du pompage à 2,11 μm loin de la ZDW, la dynamique est différente de celle observée dans le paragraphe précédent. Nous avons un élargissement spectral par un auto décalage solitonique plutôt entre 1,7 et 2,4 μm . Contrairement à la partie précédente (pompage à 1,55 μm) le SC obtenu ici n'est pas plat ce qui signifie que les solitons générés sont moins nombreux et espacés spectralement. A droite de la pompe (2,11 μm) un unique soliton est identifiable à \sim 2,3 μm . L'auto décalage solitonique vers les grandes longueurs d'onde semblent être bloqué par la très forte absorption de la bande OH à 2,7 μm . Au-dessous du ZDW estimé dans la

section précédente autour de $1,7 \mu\text{m}$, nous trouvons les ondes dispersives dues aux effets solitoniques qui sont créés dans la gamme spectrale entre $1,7$ et $2,4 \mu\text{m}$. À une puissance crête de 200 mW , un supercontinuum qui s'étend de 1100 à 2400 nm est obtenu.

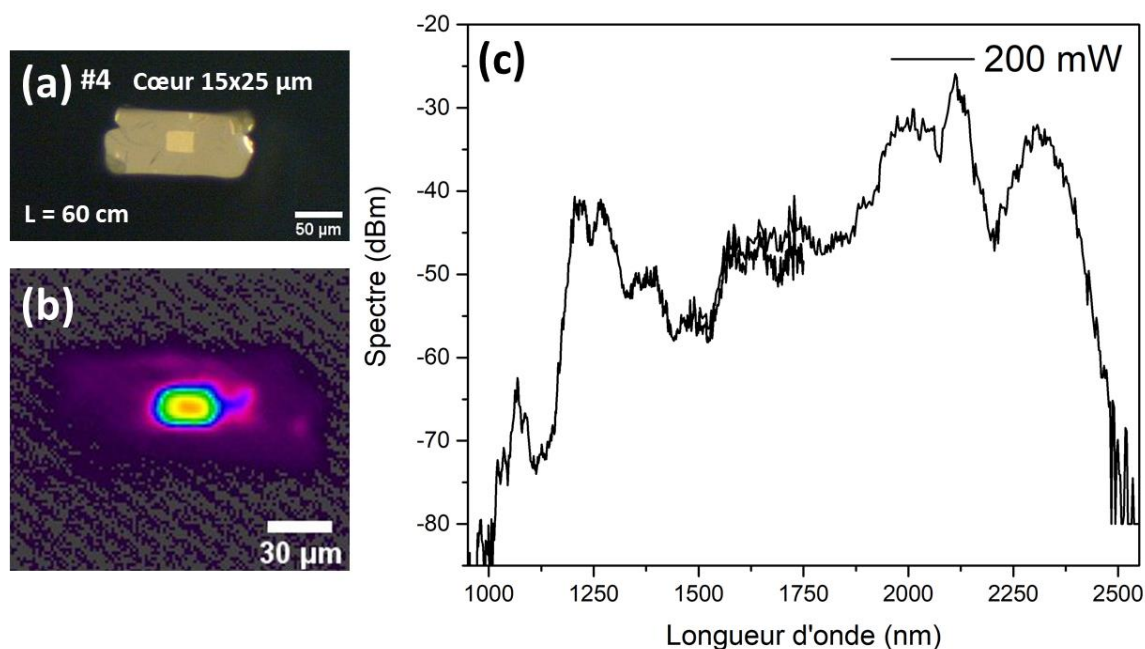


Figure 84 : (a) Image optique de la fibre utilisée avec un cœur de $15 \times 25 \mu\text{m}$ et une longueur de 60 cm . (b) profil spatial du faisceau à la sortie de la fibre (c) Spectres enregistrés à la sortie de la fibre pour une puissance crête de 200 mW . Laser : 2110 nm , 100 fs .

IV.4. Application pour la microscopie multi-photonique

IV.4.1. Montage expérimental

La Figure 85 schématise le montage expérimental. Ici, nous avons utilisé le spectre généré à la sortie de la Fibre #3 avec une excitation à 1030 nm et une impulsion de 10 ps . Un filtre optique passe-haut (F1) avec coupure à 1100 nm est d'abord utilisé pour isoler la longueur d'onde de la pompe et sélectionner le signal qui provient du SC généré ($> 1100 \text{ nm}$). Un filtre à densité réglable (F2) a été placé à l'entrée du microscope pour contrôler la puissance envoyée aux échantillons. Le faisceau filtré d'une puissance totale moyenne de 10 mW est envoyé dans un microscope multiphotonique (Bergamo-Thorlabs) équipé de scanners galvanométriques et de deux photomultiplicateurs. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon avec un objectif Olympus $20 \times$. Un ensemble de filtres passe-bande est placé devant les photomultiplicateurs pour mesurer la fluorescence émise.

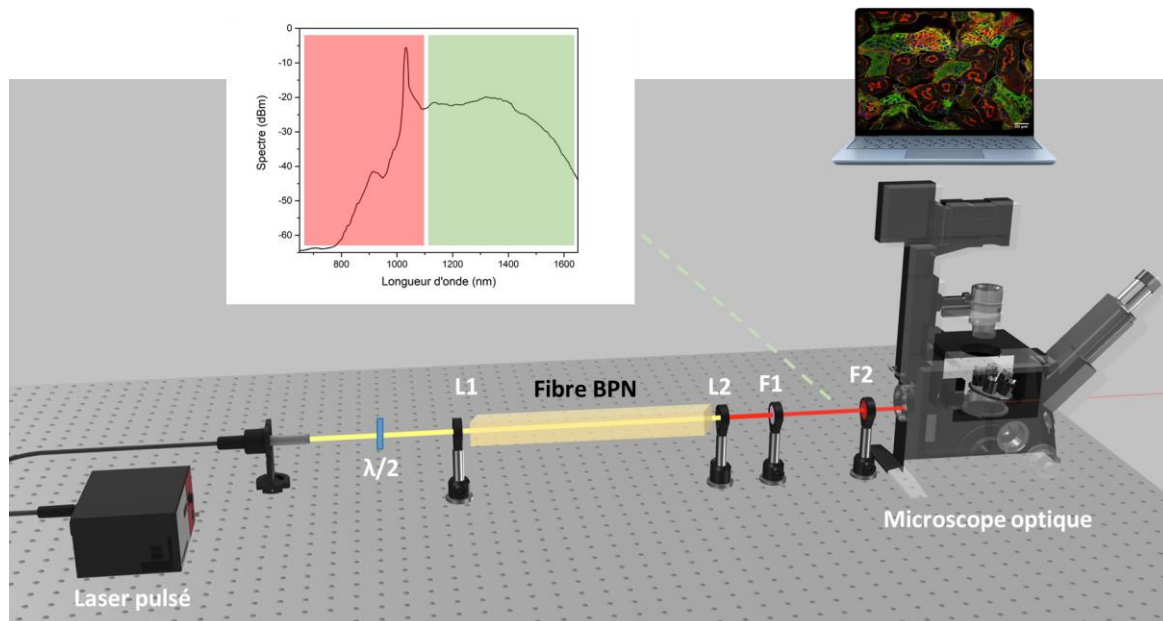


Figure 85 : Montage expérimental pour l'imagerie multiphoton. Le spectre filtré utilisé pour la fluorescence non linéaire (vert). La partie rouge du spectre (pompe) est éliminée par un filtre optique passe-haut 1100 nm (F1). F2 est un filtre de densité est utilisée pour contrôler la puissance optique délivrée. Un microscope équipé d'un set de filtres passe-bande pour la fluorescence sélective sert à visualiser le résultat à l'aide d'un ordinateur.

IV.4.2. Caractérisation des cellules rénales d'une souris

Les cellules rénales d'une souris sont observées par imagerie multiphotonique en suivant la configuration décrite dans la section précédente. Une lame commerciale "Invitrogen FluoCells #3 F24630" contenant une tranche de 16 μm d'un rein de souris est utilisée. Celle-ci est colorée avec trois fluorophores pour le marquage des cellules. Les noyaux sont marqués avec le fluorophore "DAPI" tandis que les tubules sont marqués avec le "Alexa Fluor 488" et l'actine avec le "Alexa Fluor 568". Les spectres d'excitation et d'émission de chacun des fluorophores mentionnés sont présentés dans la Figure 86.e. Un ensemble de filtres passe-bande est utilisé pour la fluorescence sélective : Semrock 469/35 nm, Semrock 525/50 nm et Semrock 607/70 nm. Ils sont utilisés pour sélectionner la fluorescence du DAPI (Noyau), de l'Alexa 488 (Tubules) et de l'Alexa 568 (Actine) respectivement.

Pour des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 1100 nm, nous avons obtenu des images du noyau (Figure 86.a), des tubules (Figure 86.b) et de l'actine (Figure 86.c). Sur la base des spectres d'absorption et d'émission des fluorophores ainsi que des filtres utilisés, nous pouvons identifier le mécanisme d'imagerie induit. Les DAPI utilisés pour le marquage du noyau ont une bande d'absorption comprise entre 300 et 422 nm, l'absorption à deux photons (2PA) est donc impossible ici car la plus courte longueur d'onde d'excitation est de 1100 nm. Dans ce cas, seule une absorption à trois photons (3PA) peut se produire avec une absorption

entre 367 et 422 nm qui correspond à une excitation entre 1101 et 1266 nm. L'image du noyau correspond donc à un mécanisme d'absorption à 3 photons (3PA).

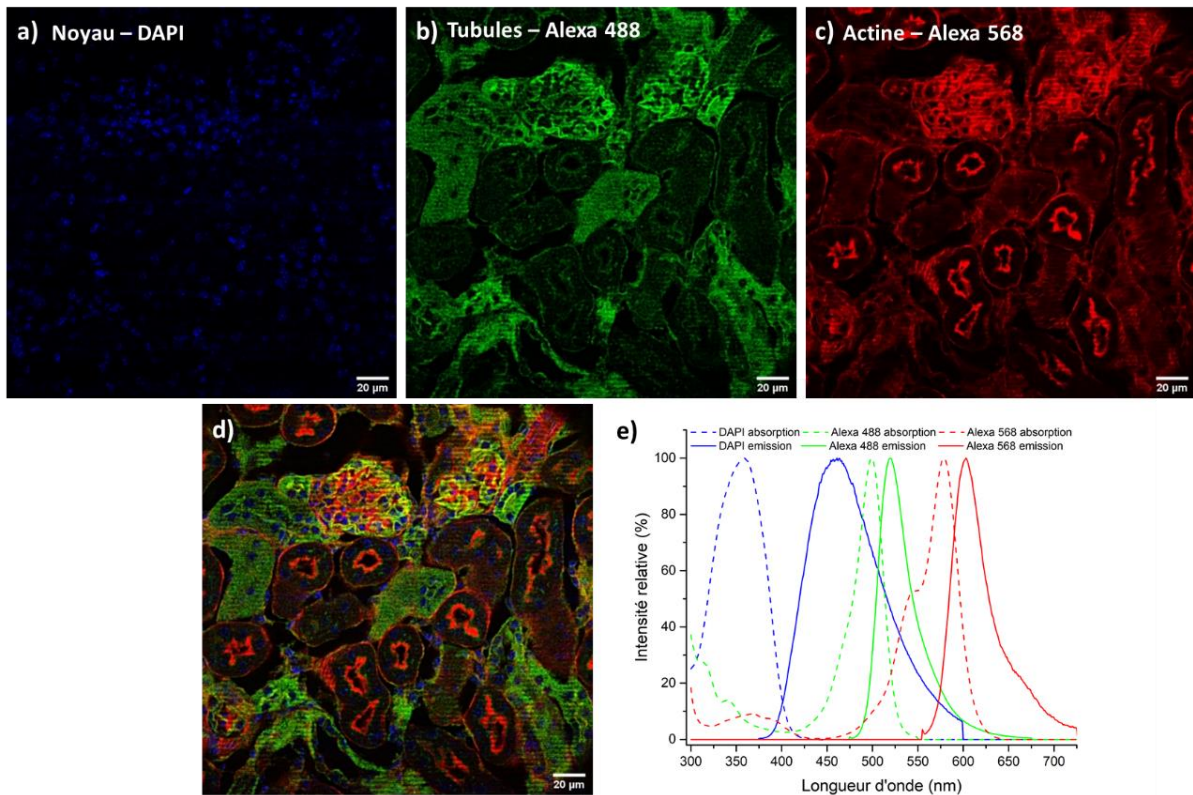


Figure 86 : Images de fluorescence non linéaire d'un rein de souris, marqué avec DAPI, Alexa 488 et Alexa 568, révélant (a) le noyau, (b) les tubules et (c) l'actine respectivement. (d) superposition des trois images (e) spectres d'excitation et d'émission des fluorophores.

Pour l'absorption à deux photons, le coefficient d'absorption croît linéairement avec l'intensité, tandis que pour l'absorption à trois photons, il croît avec le carré de l'intensité [115]. Cela signifie que dans un cas où les deux processus peuvent avoir lieu, l'absorption à deux photons est la plus probable. En procédant de la même manière, nous pouvons dire que les images de tubules (Figure 86.b) et d'actine (Figure 86.c) découlent d'un mécanisme d'absorption à deux photons.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement des fibres BPN multimodes par la méthode de stack-and-draw et qui seront adaptées à la génération de supercontinuum.

Dans la première partie, nous présentons le processus de fabrication des fibres multimodes par stack-and-draw avec un panel des différentes géométries de cœur pour estimer l'effet de

la taille du cœur sur la génération de supercontinuum. Les compositions du cœur et de la gaine sont sélectionnées pour être thermiquement et optiquement appropriées au co-fibrage.

Ces fibres ont été ensuite pompées à différentes longueurs d'onde pour couvrir le régime de dispersion normale et anormale. Dans le régime normal, nous avons vu que l'élargissement spectral est principalement déclenché par la SPM et le Raman stimulé, la durée de l'impulsion joue un rôle à cet égard. Contrairement à ce qui est normalement connu, pour les verres BPN, la dynamique de génération de la SC est beaucoup plus rapide dans le régime picoseconde que dans le régime femtoseconde. Ceci a été attribué à la forte contribution nucléaire de l'indice non linéaire dans ces verres. Dans le régime anormal, la dynamique solitonique génère des SC entre 1000 et 2500 nm, limités par l'absorption des groupements OH dans le matériau à 2,7 μm .

Enfin, pour estimer l'efficacité de notre SC, l'imagerie de fluorescence non linéaire à deux et trois photons a été testée sur un échantillon de rein de souris, révélant des images du noyau, des tubules et de l'actine, ce qui valide l'utilisation de ces fibres pour de l'imagerie cellulaire.

Conclusion générale

Les principaux objectifs de cette thèse étaient de développer des fibres optiques de borophosphate riche en niobium avec une qualité optique améliorée et de tirer profit de leur haute non linéarité pour la génération de seconde harmonique et de supercontinuum. Le but final était de démontrer leur utilisation potentielle comme dispositifs de guides d'ondes hautement non linéaires dans le proche infrarouge.

Les premiers résultats (Chapitre II) de ce travail concernent la capacité de fibrage des verres de borophosphate riche en niobium (BPN) de composition $[(100-x) (0,95 \text{ NaPO}_3 + 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - x \text{ Nb}_2\text{O}_5]$ avec $x = 37, 38, 39, 40$ mol%. Après corrélation entre l'étude des propriétés des préformes (thermiques, rhéologiques, optiques), les expériences de fibrage et les caractérisations sur les fibres (DRX, Raman), nous avons montré que la matrice de BPN avec 39% de Nb_2O_5 représente la limite supérieure du fibrage. Les propriétés optiques ont également été étudiées afin de sélectionner les compositions adaptées pour la fabrication des fibres optiques de géométrie cœur/gaine. Les travaux se sont concentrés par la suite sur la mise en place d'une technique d'élaboration des préformes pour atténuer les pertes optiques, qui restaient jusqu'alors relativement élevées (de l'ordre de 6 dB/m). La relation entre la méthode de synthèse du verre et les pertes optiques a donc été étudiée. Le processus de trempe dans le creuset sans procéder à la coulée du verre diminue les fluctuations de densité dans le matériau par la réduction des gradients de température et des flux de convection. La transmission optique et l'imagerie par ombroscopie ont mis en évidence l'amélioration de la qualité optique des verres produits selon ce nouveau protocole. Cette observation est confirmée par les mesures d'atténuation réalisées par cut-back sur les fibres monoindices élaborées à partir de préformes non coulées. Les pertes optiques sont ainsi divisées par deux avec une atténuation évaluée à 3,19 dB/m. Des travaux sont en cours pour réduire davantage les pertes dans les fibres, notamment par la synthèse des fibres cylindriques cœur/gaine pour accéder à un meilleur confinement de la lumière.

Les Chapitres III et IV ont été dédiés à l'exploitation des effets non linéaires dans les verres BPN. Suite aux études menées dans le Chapitre II, le BPN39 a été retenu comme matériau de référence, sachant qu'il s'agit de la composition présentant la plus forte réponse non linéaire tout en conservant une bonne capacité d'étirage sous forme de fibres optiques.

Dans le Chapitre III, nous avons présenté le développement de fibres BPN rectangulaires adaptées au traitement de polarisation thermique pour la génération de seconde harmonique. Les premiers essais de poling des fibres ont montré la possibilité de structurer le poling et ainsi d'améliorer localement la réponse non linéaire (à l'interface de l'électrode conductrice avec un champ dans le plan de l'échantillon). Cependant, la géométrie

conjointe de l'électrode et de la fibre génère des effets de bords affectant l'homogénéité du traitement. Une nouvelle géométrie d'électrode est proposée pour surmonter ces contraintes. Afin d'optimiser la qualité du traitement, nous avons été amenés à diminuer la tension, ce qui entraîne une perte de l'effet d'exaltation local du champ. Ainsi les composantes du champ dans le plan de l'échantillon n'existent plus et on ne trouve plus qu'une composante du champ dans une direction hors du plan de l'échantillon (selon Z). Cela a été confirmé par la corrélation entre les effets induits suite au traitement (topologique, optique linéaire) et les mesures de SHG. Le modèle électrostatique utilisé a permis de comprendre la répartition des charges dans le matériau suite au traitement et a confirmé la géométrie spatiale du champ dans la couche polarisée. Nous pensons qu'en contrôlant les dimensions de la zone où le poling thermique est efficace, les conditions de l'accord de phase peuvent être obtenues, ce qui améliorera considérablement l'utilité de ces verres polarisés.

Le dernier chapitre (Chapitre IV) était dédié à la synthèse des fibres pour la génération de supercontinuum. La méthode de stack-and-draw a été adaptée pour le développement des fibres BPN multimodes avec différentes géométries de cœur. Les compositions du cœur et de la gaine sont sélectionnées pour être thermiquement et optiquement appropriées au co-fibrage. Les différentes expériences de supercontinuum effectuées ont permis de mettre en évidence l'implication du Gain Raman sur la dynamique de génération de supercontinuum, notamment dans le régime normal de dispersion avec des impulsions de l'ordre de la picoseconde. Pour les verres BPN, la dynamique de génération du SC est beaucoup plus rapide dans le régime picoseconde que dans le régime femtoseconde. Ceci a été attribué à la forte contribution nucléaire apportée par le niobium à l'indice non linéaire dans ces verres. Des études de génération de supercontinuum avec des compositions moins riches en niobium peuvent être envisagées afin de mieux discriminer l'origine des élargissements spectraux. Dans le régime anormal, la dynamique solitonique permet d'atteindre des spectres qui s'étalent jusqu'à 2500 nm en IR, cette valeur atteignant la limite liée à l'absorption des groupements OH dans le matériau à 2,7 μm . Nous avons ainsi démontré la potentielle utilisation de ces fibres comme source pour l'imagerie de fluorescence multimodale, cela sur un échantillon de rein de souris. Ces sources de SC peuvent également être envisagées par exemple pour des applications LIDAR.

L'ensemble de ces résultats fournit à la fois un aperçu des propriétés chimiques, rhéologiques et optiques des verres borophosphate riche en niobium ainsi que des informations pour l'obtention de fibres de qualité optique. L'exploitation de leurs effets non linéaires au sein de fibres (ex : conversion de fréquence, élargissement spectraux) ouvrira la voie vers une potentielle utilisation comme dispositifs de guides d'ondes hautement non linéaires dans le proche infrarouge. Ces fibres optiques pourront en effet être associées à un

système d'imagerie de fluorescence comme démontré ou aussi à un système d'imagerie CARS (Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy) multimodale. Le développement de cette technique offre de fortes potentialités, principalement celle d'améliorer la qualité des images collectées et donc d'accroître la pertinence des analyses d'échantillons biologiques/chimiques effectuées (meilleure identification, sensibilité et vitesse de détection accrues). Plus traditionnellement, les applications de telles fibres optiques pourraient être tournées vers le secteur des télécommunications (ex : modulateurs électro-optiques).

Références bibliographiques

1. Kao, K.C. and G.A. Hockham. *Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies*. in *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*. 1966. IET.
2. Schultz, P. and R. Maurer, *US3659915A*. 1970.
3. Franken, P.A., et al., *Generation of Optical Harmonics*. *Physical Review Letters*, 1961. **7**(4): p. 118-119.
4. Soulis, M., et al., *Second Harmonic Generation induced by optical poling in new TeO₂-Ti₂O-ZnO glasses*. *Materials Research Bulletin*, 2010. **45**(5): p. 551-557.
5. Dussauze, M., et al., *Thermal poling of optical glasses: mechanisms and second-order optical properties*. *International Journal of Applied Glass Science*, 2012. **3**: p. 309-320.
6. Lepicard, A., et al., *Micro-structuring the surface reactivity of a borosilicate glass via thermal poling*. *Chemical Physics Letters*, 2016. **664**: p. 10-15.
7. Krupa, K., et al., *Spatial beam self-cleaning in multimode fibres*. *Nature photonics*, 2017. **11**: p. 237-241.
8. Krupa, K., et al., *Spatiotemporal characterization of supercontinuum extending from the visible to the mid-infrared in a multimode graded-index optical fiber*. *Optics Letters*, 2016. **41**(24): p. 5785-5788.
9. Dudley, J.M., G. Genty, and S. Coen, *Supercontinuum generation in photonic crystal fiber*. *Reviews of Modern Physics*, 2006. **78**(4): p. 1135-1184.
10. Moussa, N.O., et al., *Spatiotemporal beam self-cleaning for high-resolution nonlinear fluorescence imaging with multimode fiber*. *Scientific Reports*, 2021. **11**(1): p. 18240.
11. Savelli, I., et al., *Mid-infrared 2000-nm bandwidth supercontinuum generation in suspended-core microstructured Sulfide and Tellurite optical fibers*. *Optics Express*, 2012. **20**(24): p. 27083-27093.
12. Dai, S., et al., *A Review of Mid-Infrared Supercontinuum Generation in Chalcogenide Glass Fibers*. *Applied Sciences*, 2018. **8**(5): p. 707.
13. Xia, C., et al., *Mid-infrared supercontinuum generation to 4.5 μm in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping*. *Optics Letters*, 2006. **31**(17): p. 2553-2555.
14. Evangelista, R.O., et al., *Spherulitic crystallization of quartz-like GeO₂ and correlated second harmonic generation in sodium tantalum germanate glasses*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. **877**: p. 160245.
15. Alvarado, R., et al., *Patterning of the Surface Electrical Potential on Chalcogenide Glasses by a Thermoelectrical Imprinting Process*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020. **124**(42): p. 23150-23157.
16. Dussauze, M., et al., *Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses*. *Optics Express*, 2005. **13**: p. 4064-4069.
17. *Springer Handbook of glass*. Series Title Springer Handbooks ed. J.D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez. 2019: Springer Cham. XXXVI, 1841.

18. Zarzycki, J., *Glasses and the vitreous state*. 1991: Cambridge university press.
19. H, S., *Le verre : nature, structure, propriétés*. 1982.
20. Huang, P.Y., et al., *Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene*. Nano Letters, 2012. **12**(2): p. 1081-1086.
21. Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. Journal of the american chemical society, 1932. **54**.
22. Phalippou, J., *Verres - Aspects théoriques*. Techniques de l'Ingénieur, 2001.
23. Gutzow, I.S. and J.W.P. Schmelzer, *States of Aggregation, Thermodynamic Phases, Phase Transformations, and the Vitreous State*, in *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, I.S. Gutzow and J.W.P. Schmelzer, Editors. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 7-67.
24. Skopak, T., *Elaboration et caractérisation de verres et fibres optiques à base d'oxyde de gallium pour la transmission étendue dans l'infrarouge*. 2017, Université de Bordeaux, Université Laval.
25. Cui, S., et al., *From selenium-to tellurium-based glass optical fibers for infrared spectroscopies*. Molecules, 2013. **18**(5): p. 5373-5388.
26. Michel, J. and J. Irène, *Fibres optiques pour télécommunications*. Techniques de l'ingénieur Réseaux Télécommunications, 2013(ref. article : e7110).
27. Strutynski, C., *Fibres tellurites pour sources supercontinuum infrarouges : gestion des profils opto-geometriques et des absorptions extrinseques*. 2016, Université de Bourgogne Franche-Comté.
28. Kapron, F.P., D.B. Keck, and R.D. Maurer, *RADIATION LOSSES IN GLASS OPTICAL WAVEGUIDES*. Applied Physics Letters, 1970. **17**(10): p. 423-425.
29. Makovejs, S., et al. *Record-low (0.1460 dB/km) attenuation ultra-large Aeff optical fiber for submarine applications*. in *Optical Fiber Communication Conference*. 2015. Optical Society of America.
30. Pierre, L., *Mesures sur fibres optiques*. Techniques de l'ingénieur Mesures et tests électroniques, 2018(ref. article : r1177).
31. Christophe, L. and L. Christophe, *Fibres optiques multimodales*. Techniques de l'ingénieur Télécommunications optiques, 2010(ref. article : e3600).
32. Lanticq, V., *Mesure répartie de température et de déformations par diffusion Brillouin : de la fibre optique au capteur pour le génie civil*. 2009.
33. El Amraoui, M., *Highly nonlinear chalcogenide microstructured optical fibers As₂S₃ based : towards new infrared supercontinuum sources*. 2010, Université de Bourgogne.
34. Miya, T., et al., *Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm*. Electronics Letters, 1979. **15**(4): p. 106-108.
35. Delsart, C., *Lasers et optique non linéaire*, ed. Eyrolles. 2008.
36. Hache, F. and C.F.), *Optique non linéaire*. 2016: EDP Sciences.

37. Rodriguez, V., *New structural and vibrational opportunities combining Hyper-Rayleigh/hyper-Raman and Raman scattering in isotropic materials*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012. **43**(5): p. 627-636.
38. Denisov, V.N., B.N. Mavrin, and V.B. Podobedov, *Hyper-Raman scattering by vibrational excitations in crystals, glasses and liquids*. Physics Reports, 1987. **151**: p. 1-92.
39. Sasaki, Y. and Y. Ohmori, *Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers*. Applied Physics Letters, 1981. **39**(6): p. 466-468.
40. Myers, R.A., N. Mukherjee, and S.R.J. Brueck, *Large second-order nonlinearity in poled fused silica*. Optics Letters, 1991. **16**(22): p. 1732-1734.
41. Alley, T.G., S.R.J. Brueck, and M. Wiedenbeck, *Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused silica*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(12): p. 6634-6640.
42. Karam, L., *Multi-scalar and multifunctional structuring of new amorphous materials for integrated photonics*. 2020, Université de Bordeaux.
43. Qiu, M., et al., *The thickness evolution of the second-order nonlinear layer in thermally poled fused silica*. Optics communications, 2001. **189**(1-3): p. 161-166.
44. Pruneri, V., et al., *Thermal poling of silica in air and under vacuum: The influence of charge transport on second harmonic generation*. Applied physics letters, 1999. **74**(17): p. 2423-2425.
45. Mukherjee, N., R.A. Myers, and S.R.J. Brueck, *Dynamics of second-harmonic generation in fused silica*. Journal of the Optical Society of America B, 1994. **11**(4): p. 665-669.
46. Labbé, P., et al., *Electro-optic polymer based devices and technology for optical telecommunication*. Comptes Rendus Physique, 2002. **3**(4): p. 543-554.
47. Kajzar, F., K.-S. Lee, and A.K.-Y. Jen, *Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics*. Polymers for photonics applications II, 2003: p. 1-85.
48. Kazansky, P.G. and P.S.J. Russell, *Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles?* Optics Communications, 1994. **110**(5-6): p. 611-614.
49. Petersen, C.R., et al., *Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre*. Nature Photonics, 2014. **8**(11): p. 830-834.
50. Vogel, E.M., M.J. Weber, and D.M. Krol, *Nonlinear optical phenomena in glass*. Physics and Chemistry of Glasses, 1991. **32**: p. 231-254.
51. Cardinal, T., et al., *Non linear optical properties of some niobium (V) oxide glasses*. Journal of Solid State Inorganic Chemistry, 1996. **33**: p. 597-605.
52. Kartashov, Y.V., V.A. Vysloukh, and L. Torner, *Soliton shape and mobility control in optical lattices*. Progress in Optics, 2009. **52**: p. 63-148.

53. Finot, C., et al., *Beneficial impact of wave-breaking for coherent continuum formation in normally dispersive nonlinear fibers*. JOSA B, 2008. **25**(11): p. 1938-1948.
54. Coen, S., et al., *Supercontinuum generation by stimulated Raman scattering and parametric four-wave mixing in photonic crystal fibers*. JOSA B, 2002. **19**(4): p. 753-764.
55. Stone, J.M. and J.C. Knight, *Visibly "white" light generation in uniform photonic crystal fiber using a microchip laser*. Optics express, 2008. **16**(4): p. 2670-2675.
56. Strutynski, C., et al., *Spatial beam reshaping and large-band nonlinear conversion in rectangular-core phosphate glass fibers*. Frontiers of Optoelectronics, 2022. **15**(1): p. 4.
57. Agrawal, G.P., *Nonlinear fiber optics*, in *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*. 2000, Springer. p. 195-211.
58. Ducloux, J.F. and J.J. Videau, *Physical and chemical characterizations of sodium borophosphate glasses*. Materials letters, 1992. **13**: p. 271-274.
59. Ducloux, J.-F., *New sodium and calcium borophosphate glasses. Correlation structure-physical and chemical properties. Biomedical application*. 1993, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
60. Lines, M.E., *Oxide glasses for fast photonic switching: A comparative study*. Journal of Applied Physics, 1991.
61. Cardinal, T., *Propriétés optiques non linéaires des verres borophosphate de titane ou de niobium*. 1997, Université de Bordeaux.
62. Fargin, E., et al., *Contribution of theoretical chemistry to the investigation of optical nonlinearities in glasses*. Annales de Chimie Science des Matériaux, 1998. **23**: p. 27-32.
63. Cardinal, T., et al., *Correlations between structural properties of Nb₂O₅-NaPO₃-Na₂B₄O₇ glasses and non-linear optical activities*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **222**: p. 228-234.
64. Smogor, H., et al., *Effect of silver on phase separation and crystallization of niobium oxide containing glasses*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**: p. 1351-1358.
65. Malakho, A., et al., *Crystallization and second harmonic generation in thermally poled niobium borophosphate glasses*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**: p. 1888-1897.
66. Vogel, E.M., et al., *Structural and optical study of silicate glasses for nonlinear optical devices*. Journal of non-crystalline solids, 1989. **107**(2-3): p. 244-250.
67. Zhang, A., A. Lin, and J. Toulouse, *Ultra-dry oxygen atmosphere to protect tellurite glass fiber from surface crystallization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**: p. 525-528.
68. Shahriari, M.R., T. Iqbal, and G.H. Sigel, *The effect of atmosphere on the surface crystallization of AlF₃ based glasses during fiber drawing*. Materials Science Forum, 1991. **67-68**: p. 263-270.

69. Petit, L., et al., *Fabrication and characterization of new Er³⁺ doped niobium borophosphate glass fiber*. Materials Science and Engineering, 2005. **117**: p. 283-286.
70. Dussauze, M., et al., *Correlation of large SHG responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses*. Optical Materials, 2005. **28**: p. 1417-1422.
71. Schroeder, J., et al., *Rayleigh and Brillouin scattering in K₂O-SiO₂ glasses*. Journal of the american ceramic society, 1973. **56**: p. 510-514.
72. Laberge, N.L., et al., *Scattering losses in binary borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1973. **13**: p. 164-172.
73. Laberge, N.L., et al., *Equilibrium Compressibilities and Density Fluctuations in K₂O-SiO₂ Glasses*. Journal of the american ceramic society, 1973. **56**: p. 506-509.
74. Levelut, C., et al., *Density fluctuations in oxide glasses investigated by small-angle X-ray scattering*. Journal of Applied Crystallography, 2007. **40**: p. 512-516.
75. Tsujikawa, K., K. Tajima, and J. Zhou, *Intrinsic loss of optical fibers*. Optical fiber technology, 2005. **11**: p. 319-331.
76. Angeli, F., et al., *Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure*. Physical review, 2012. **B 85**(5): p. 054110.
77. Levelut, C., et al., *In situ measurements of density fluctuations and compressibility in silica glasses as a function of temperature and thermal history*. The American Physical Society, 2005. **72**(22): p. 224201.
78. Tsujikawa, K., K. Tajima, and M. Ohashi, *Rayleigh Scattering Reduction Method for Silica-Based Optical Fiber*. Journal of lightwave technology, 2000. **18**: p. 1528 - 1532.
79. Sakaguchi, S. and S.-i. Todoroki, *Rayleigh scattering of silica core optical fiber after heat treatment*. Applied optics, 1998. **37**: p. 7708-7711.
80. Sakamoto, A., Y. Himei, and T. Seto, *Applicability of optical scattering model to β -Quartz solid solution glass-ceramics with nanoscale crystalline phase*. Journal of the american ceramic society, 2008. **91**: p. 2570-2574.
81. Hartmann, P., *Optical glass: standards – present state and outlook*. Advanced Optical Technologies, 2015. **4**(5-6): p. 377-388.
82. Jensen, M. and Y. Yue, *Effect of stirring on striae in glass melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **358**: p. 349-353.
83. DIB, G.E., et al., *Fiber drawing ability and loss optimization of niobium rich borophosphate optical glass fibers*. Optical Materials, 2022. **131**.
84. Laberge, N.L., P.K. Gupta, and P.B. Macedo, *Density fluctuations in silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1974. **17**: p. 61-70.
85. Karam, L., et al., *Electrically Micro-Polarized Amorphous Sodo-Niobate Film Competing with Crystalline Lithium Niobate Second-Order Optical Response*. Advanced optical materials, 2020. **8**(13).

86. Dussauze, M., *Génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique*. 2005, University of Bordeaux.
87. Rodriguez, V. and C. Sourisseau, *General Maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media*. Journal of the Optical Society of America B, 2002. **19**(11): p. 2650-2664.
88. Dussauze, M., et al., *Accurate Second Harmonic Generation Microimprinting in Glassy Oxide Materials*. Advanced Optical Materials, 2016. **4**(6): p. 929-935.
89. Karam, L., et al., *Second-Order Optical Response in Electrically Polarized Sodo-Niobate Amorphous Thin Films: Particularity of Multilayer Systems*. Advanced Photonics Research, 2021. **2**(6): p. 2000171.
90. Delmon, C., et al. *Multiphoton microscopy for bacterial imaging: a label-free solution resting on endogenous two-photon fluorescence*. in *PHOTOPTICS 2022 - 10th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology*. 2022. Virtual, France: SCITEPRESS - Science and Technology Publications.
91. Blom, F.C., et al., *Third harmonic generation as a rapid selection tool for organic materials for nonlinear integrated optics devices*. Optical materials, 1999. **12**(2-3): p. 327-331.
92. Kubodera, K. and H. Kobayashi, *Determination of third-order nonlinear optical susceptibilities for organic materials by third-harmonic generation*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1990. **182**(1): p. 103-113.
93. Rajaofara, Z., et al., *Mapping the second and third order nonlinear susceptibilities in a thermally poled microimprinted niobium borophosphate glass*. Optical Materials Express, 2021. **11**(10): p. 3411-3420.
94. Dussauze, M., et al., *Structural Rearrangements and Second-Order Optical Response in the Space Charge Layer of Thermally Poled Sodium–Niobium Borophosphate Glasses*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(39): p. 14560-14566.
95. Karam, L., et al., *The effect of the sodium content on the structure and the optical properties of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses*. Journal of Applied Physics, 2020. **128**(4): p. 043106.
96. Poirier, G., et al., *Microscaled design of the linear and non-linear optical properties of tantalum germanate glasses by thermal poling*. Journal of Materials Chemistry C, 2022. **10**(28): p. 10310-10319.
97. Karam, L., et al., *Spatially microstructured topology of chalcogenide glasses by a combination of the electrothermal process and selective etching for functional infrared media*. Optical Materials Express, 2022. **12**(5): p. 1920-1931.
98. Brunkov, P.N., et al., *Submicron-resolved relief formation in poled glasses and glass-metal nanocomposites*. Technical Physics Letters, 2008. **34**(12): p. 1030-1033.
99. Li, Q., *Optimization of point spread function of a high numerical aperture objective lens : application to high resolution optical imaging and fabrication*. 2014, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan.
100. Talbot, H.F., *LXXVI. Facts relating to optical science. No. IV*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1836. **9**(56): p. 401-407.

101. Marcuse, D., *Theory of Dielectric Optical Waveguides: Academic Press*. New York, NY, 1974.
102. Velsink, M.C., et al., *Comparison of round-and square-core fibers for sensing, imaging, and spectroscopy*. Optics express, 2021. **29**(5): p. 6523-6531.
103. Ferraro, M., et al., *Multiphoton ionization of standard optical fibers*. Photonics Research, 2022. **10**(6): p. 1394-1400.
104. Kedenburg, S., et al., *High repetition rate mid-infrared supercontinuum generation from 1.3 to 5.3 μ m in robust step-index tellurite fibers*. Journal of the Optical Society of America B, 2017. **34**(3): p. 601-607.
105. Schreiber, T., et al., *High average power supercontinuum generation in photonic crystal fibers*. Optics Communications, 2003. **228**(1): p. 71-78.
106. Strutynski, C., et al., *Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles*. Advanced functional materials, 2021.
107. Fan, Z.H. and D.J. Harrison, *Micromachining of Capillary Electrophoresis Injectors and Separators on Glass Chips and Evaluation of Flow at Capillary Intersections*. Anal. Chem, 1994. **66**: p. 177-184.
108. Evrard, M., et al., *TeO₂-ZnO-La₂O₃ tellurite glass purification for mid-infrared optical fibers manufacturing*. Optical Materials Express, 2022. **12**(1): p. 136-152.
109. Royon, A., et al., *Strong nuclear contribution to the optical Kerr effect in niobium oxide containing glasses*. Physical review, 2007. **75**.
110. Hellwarth, R., J. Cherlow, and T.-T. Yang, *Origin and frequency dependence of nonlinear optical susceptibilities of glasses*. Physical review, 1975. **11**: p. 4.
111. Stolen, R.H. and W.J. Tomlinson, *Effect of the Raman part of the nonlinear refractive index on propagation of ultrashort optical pulses in fibers*. J. Opt. Soc. Am, 1992. **9**: p. 9.
112. Santran, S., et al., *Precise and absolute measurements of the complex third-order optical susceptibility*. J. Opt. Soc. Am, 2004. **21**: p. 11.
113. Wurfel, G.W., J.M. Schins, and M. Müller, *Chemical specificity in three-dimensional imaging with multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy*. Optics letters, 2002. **27**(13): p. 1093-1095.
114. Müller, M. and J.M. Schins, *Imaging the thermodynamic state of lipid membranes with multiplex CARS microscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(14): p. 3715-3723.
115. Ganeev, R.A., et al., *Two- and three-photon absorption in CS₂*. Optics Communications, 2004. **231**(1): p. 431-436.
116. Gouget, G., et al., *Isolating the Two Room-Temperature Polymorphs of NaNbO₃: Structural Features, Optical Band Gap, and Reactivity*. ACS Applied Electronic Materials, 2019. **1**(4): p. 513-522.
117. Chazot, M., et al., *Investigation of ZnSe stability and dissolution behavior in As-S-Se chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021. **555**: p. 120619.

Production scientifique

Articles :

Georges EL DIB, Ronan Lebullenger, Laura Loi, Thierry Pain, Frédéric Adamietz, Lionel Canioni, Thierry Cardinal, Sébastien Chenu, Sylvain Danto. **Fiber drawing ability and loss optimization of niobium rich borophosphate optical glass fibers.** *Optical Materials*, 131, 2022.

Marianne Evrard, Tigran Mansuryan, Vincent Couderc, Frédéric Désévéday, Clément Strutynski, Marc Dussauze, Yago Arosa Lobato, Alessandro Tonello, Maggy Colas, Georges El-Dib, Sylvain Danto, Thierry Cardinal, Frédéric Smektala. **Highly nonlinear multimode tellurite fibers: from glass synthesis to practical applications in multiphoton imaging.** *Advanced Photonics Research*, 2022.

Clément Strutynski, Ricardo Alvarado Meza, Lionel Teulé-Gay, Georges El-Dib, Angeline Poulon-Quintin, Jean-Paul Salvetat, Luc Vellutini, Marc Dussauze, Thierry Cardinal, Sylvain Danto. **Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles.** *Advanced functional materials*, 2021.

Deux articles supplémentaires sont en cours de rédaction: un sur la génération de seconde harmonique (Chapitre III), et un sur la génération de supercontinuum (Chapitre IV).

Communications :

Georges EL DIB *et al.* **Elaboration and loss optimization of niobium rich borophosphate optical glass fibers.** *International congress on glass (ICG), Berlin 2022.* (Présentation orale)

Georges EL DIB *et al.* **Niobium rich borophosphate optical glass fibers for nonlinear near IR applications.** *Glass and Optical Materials Division Annual Meeting (GOMD), Baltimore 2022.* (Présentation orale)

Georges EL DIB *et al.* **Multiphoton imaging with SC achieved in multimode step index niobium borophosphate fibers.** *Journée fibres optiques, Limoges 2022.* (Poster)

Georges EL DIB *et al.* **Niobium boro-phosphate optical fibers: from material design to fiber optics.** *INNOV FIBRE 2021, Oléron 2021.* (Poster)

Annexes

Annexe 1. Calcul de la variation d'indice pour le poling à motifs rectangulaires	177
Annexe 2. Imagerie de seconde harmonique	179

Annexe 1. Calcul de la variation d'indice pour le poling à motifs rectangulaires

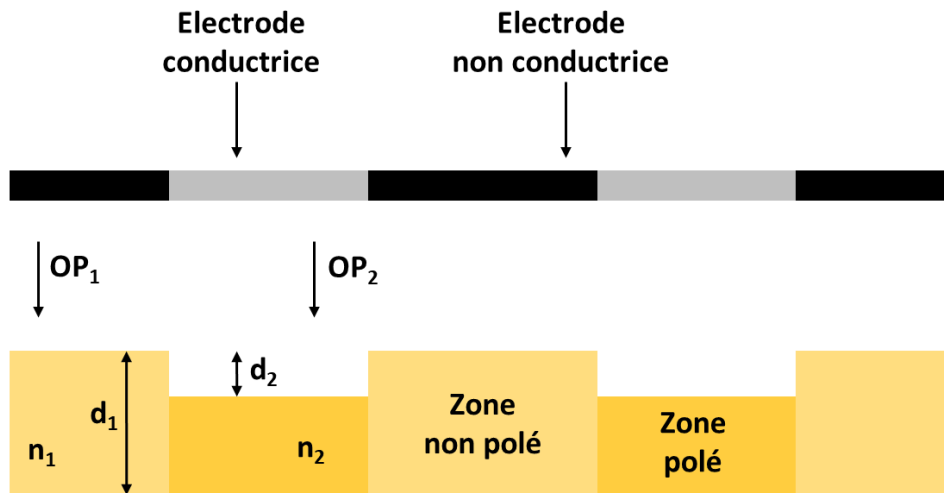


Figure 87 : Schématisation de la structuration de l'électrode et de la surface de la fibre après le traitement de poling à motifs rectangulaires.

OP_1 : chemin optique dans la zone non polé

OP_2 : chemin optique dans la zone polé

d_1 : épaisseur de la zone polé

d_2 : topologie (mesurée par AFM)

n_1 = indice de réfraction du verre

$$OP_1 = n_1 \cdot d_1$$

$$OP_2 = (n_{air} \cdot d_2) + n_2(d_1 - d_2)$$

$$OPD = OP_2 - OP_1$$

Ce qui donne :

$$n_2 = \frac{OPD - d_2 + n_1 \cdot d_1}{d_1 - d_2}$$

Finalement : $\Delta n = n_2 - n_1$

Annexe 2. Imagerie de seconde harmonique

Les images SHG polarisées ont été enregistrées à partir d'un système μ -SHG personnalisé et développé à l'ISM [116, 117]. La source d'excitation utilisée est un laser (Leukos Opera) délivrant des impulsions de 50 ps à 1064 nm. La lumière incidente d'une puissance moyenne de 450 mW est focalisée sur l'échantillon avec un objectif 20x (NA 0.4). Le signal SHG résultant est analysé à 532 nm. Des images SHG polarisées de $150 \times 150 \mu\text{m}$ ont été enregistrées avec une résolution spatiale de $0,5 \mu\text{m}$ le long des directions x et y.

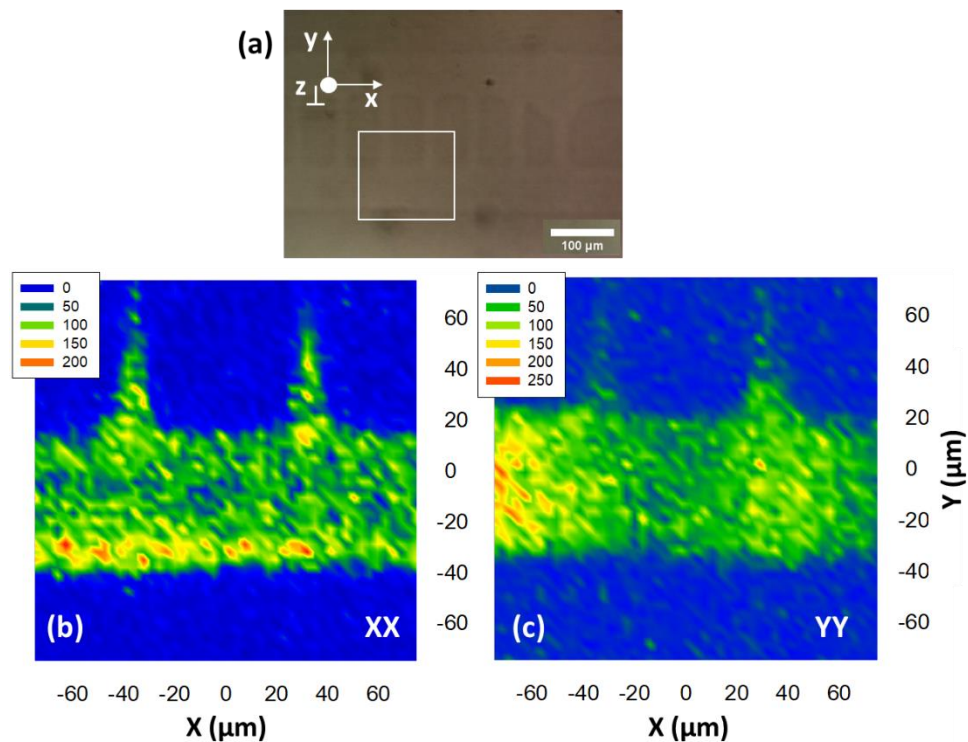


Figure 88 : (a) Image optique de la surface de la fibre après le poling. Signal SHG à la surface de la fibre polé en polarisation linéaire (b) XX et (c) YY.

Fibres optiques en verre de borophosphate de niobium pour des applications en optique non linéaire

Les principaux objectifs de cette thèse étaient de développer des fibres optiques de borophosphate riche en niobium avec une qualité optique améliorée ainsi que de tirer profit de leur haute non linéarité pour des applications comme dispositifs de guides d'ondes dans le proche infrarouge. Les travaux exposés dans cette thèse traitent d'aspects théoriques et pratiques en science des verres. Ils s'articulent autour du système vitreux borophosphate riche en niobium : $(100-x) [(0,95 \text{ NaPO}_3 + 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)] - x \text{ Nb}_2\text{O}_5$; avec x le taux (mol %) de Nb_2O_5 dans le verre. Dans un premier temps, une étude détaillée portant sur les propriétés thermiques, rhéologiques et sur l'étirage des préformes a été réalisée. Grâce à cette étude une corrélation entre la composition et la capacité de fibrage des verres a pu être mise en évidence. La relation entre la méthode de synthèse du verre et les pertes optiques a ensuite été étudiée. Nous avons montré qu'une approche ne nécessitant pas la coulée du verre permet l'obtention de fibres avec des pertes significativement plus faibles. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la haute non linéarité de ces verres. Nous avons démontré la faisabilité du traitement de polarisation thermique (poling) sur des fibres de sections rectangulaires pour la génération de seconde harmonique. D'autre part, les effets de propagation des impulsions laser intenses dans des fibres d'architectures cœur/gaine rectangulaire ont été explorés, montrant à terme la capacité de ces verres à générer des sources supercontinuum allant jusqu'à $2.5 \mu\text{m}$.

Mots-clés : Verre, fibre optique, fluctuation de densité, optique non linéaire, génération de seconde harmonique, génération de supercontinuum.



Niobium borophosphate optical glass fibers for nonlinear optical applications

The main objectives of this thesis were to develop niobium-rich borophosphate optical glass fibers with improved optical quality and to take advantage of their high nonlinearity for their potential use as waveguide devices in the near infrared. The work presented in this thesis deals with theoretical and practical aspects of glass science. It is based on the niobium-rich borophosphate glass matrix : $(100-x) [(0,95 \text{ NaPO}_3 + 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)] - x \text{ Nb}_2\text{O}_5$; where x is the Nb_2O_5 content (mol%) in the glass. First, a detailed study of the thermal/rheological properties and the drawing of the preforms has been performed. Thanks to this study, a correlation between the composition and the drawing ability of the glasses could be demonstrated. Then the relationship between the glass synthesis method and the optical losses has been studied. We have shown that a new approach eliminating the casting step allows to obtain fibers with significantly lower losses. In a second step, one is interested in exploiting the high nonlinearity of these glasses. We have demonstrated the feasibility of thermal poling treatment on fibers with rectangular cross sections for second harmonic generation. On the other hand, the effects of intense laser pulses propagation in fibers of rectangular core/cladding architectures were investigated, leading to show the ability of these glasses to generate supercontinuum sources up to $2.5 \mu\text{m}$.

Keywords : Glass, optical fiber, density fluctuation, nonlinear optics, second harmonic generation, supercontinuum generation.

