



HAL
open science

Verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er³⁺ ou Tm³⁺ applications à l'amplification optique

Herve Haquin

► **To cite this version:**

Herve Haquin. Verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er³⁺ ou Tm³⁺ applications à l'amplification optique. Matériaux. Université Rennes 1, 2003. Français. NNT : . tel-00006276

HAL Id: tel-00006276

<https://theses.hal.science/tel-00006276>

Submitted on 17 Jun 2004

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

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

N° Ordre : 2867
de la thèse

THESE

Présentée

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Pour obtenir

le grade : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES 1**

Mention : *Chimie*

PAR

Hervé HAQUIN

Equipe d'accueil : *Laboratoire Verres et Céramiques UMR 6512*
Campus de Beaulieu-Rennes

Ecole Doctorale : *Science de la Matière*

Composante universitaire : *Structures et Propriétés de la Matière*

VERRES ET GUIDES D'ONDE DE FLUOROZIRCONATES DOPÉS Er³⁺ OU Tm³⁺ - APPLICATIONS A L'AMPLIFICATION OPTIQUE -

SOUTENUE LE 11 Juillet 2003 devant la commission d'examen

COMPOSITION DU JURY :

J. LUCAS	Professeur, Université de Rennes 1	<i>Président</i>
B. JACQUIER	Directeur de Recherche CNRS, Université Cl. Bernard, Lyon 1	<i>Rapporteur</i>
G. RIGHINI	Professeur, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Florence, Italie	<i>Rapporteur</i>
P. DUPUIS	Ingénieur à la Mission pour l'Electronique, l'Informatique et les Télécommunications de l'Ouest (M.E.I.T.O)	
A. MONTEIL	Professeur, Université d'Angers	
J.L. ADAM	Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1	

Remerciements :

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes I. Je remercie le Professeur J. LUCAS, directeur en place à mon arrivée, pour m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur J.L. ADAM, directeur actuel du laboratoire, pour son suivi et pour les conseils qu'il a pu m'apporter durant ma thèse.

Je remercie Monsieur B. JACQUIER du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université Lyon 1 et Monsieur G. RIGHINI du Consiglio Nazionale delle Ricerche de Florence d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Je tiens également à remercier Monsieur P. DUPUIS de la Mission pour l'Electronique, l'Informatique et les Télécommunications de l'Ouest et le Professeur A. MONTEIL du Laboratoire POMA de l'Université d'Angers pour leur participation à l'évaluation de ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à l'ensemble des participants au projet RNRT GOPLAM que j'ai côtoyé au cours de cette étude et qui ont contribué à la qualité de ces travaux.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur J.L. DOUALAN pour sa collaboration sur l'étude de l'émission laser dans les verres de fluorures.

Merci enfin aux membres du laboratoire qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : OPTIQUE GUIDÉE PLANAIRE ET SPECTROSCOPIE	
DES IONS TERRES-RARES DANS LES VERRES	
I.1 Introduction	7
I.2 Généralités sur l'optique guidée planaire	9
I.2.1 Théorie de l'échange ionique	9
I.2.1.1 Principe de la diffusion ionique	9
I.2.1.2 Les lois de la diffusion ionique	9
I.2.1.3 Evolution de l'indice de réfraction	12
I.2.2 Propagation de la lumière dans un guide	13
I.2.2.1 Description de la propagation par l'optique géométrique	13
I.2.2.2 Description de la propagation par l'optique ondulatoire	15
I.2.2.3 Guides multimodes – guides monomodes	17
I.2.2.4 Répartition du champ électrique	17
I.2.2.5 Les différents types de propagation	18
I.2.2.6 Les pertes en optiques guidée	19
I.2.3 Méthodes de caractérisation opto-géométrique d'un guide d'onde	20
I.2.3.1 Spectroscopie des m-lines	20
I.2.3.2 Spectroscopie en champ proche	23
I.3 Spectroscopie des ions terres-rares dans les verres	24
I.3.1 Structure électronique des ions terres-rares	24
I.3.2 Transitions électroniques	25
I.3.2.1 Absorption	25
I.3.2.2 Désexcitations radiatives et non radiatives	25
I.3.2.3 Emissions stimulées	27
I.3.3 Les transferts d'énergie	27
I.3.3.1 L'ion accepteur se trouve initialement dans son état fondamental	28
I.3.3.2 L'ion accepteur se trouve initialement dans un état excité	29
I.4 Conclusion	30
Bibliographie	31

CHAPITRE II : GUIDES D'ONDE PLANS PAR ÉCHANGE F⁻/Cl⁻

II.1 Introduction	33
II.2 Réalisation de guides d'onde plans par échange F⁻/Cl⁻	34
II.2.1 Préparation du substrat	34
II.2.1.1 Synthèse du substrat	35
II.2.1.2 Préparation de la surface	35
II.2.2 Fabrication du guide d'onde	36
II.2.2.1 Formation du guide	37
II.2.2.2 Protection chimique du guide	38
II.2.2.3 Mode opératoire	39
II.2.2.4 Contrôle du débit de HF gazeux	41
II.2.3 Conditionnement des faces d'entrée et de sortie du substrat	42
II.2.3.1 Découpe des substrats	42
II.2.3.2 Polissage des arêtes	43
II.3 Température de traitement sous HCl gazeux	44
II.3.1 Guides réalisés à la température de 280°C	44
II.3.1.1 Caractérisations optiques	44
II.3.1.2 Analyse de l'état de surface	46
II.3.2 Guides réalisés à la température de 250°C	47
II.3.3 Conclusion sur les échanges à 250°C et 280°C	48
II.3.4 Echanges ioniques sur autres verres de fluorures	49
II.4 Durabilité chimique de la couche de passivation	49
II.4.1 Durabilité face à l'air	50
II.4.2 Durabilité face à l'eau	51
II.5 Enterrage optique du guide fluorochloré dans le verre ZBLA	52
II.5.1 Introduction	52
II.5.2 Caractérisation de l'enterrage optique	52
II.5.2.1 Caractérisation par spectroscopie m-lines	53
II.5.2.2 Caractérisation par analyse SIMS	54

II.6 Guides plans monomodes à 1,55 μm	56
II.6.1 Introduction	56
II.6.2 Traitement HCl pour un guide monomode à 1,5 μm	57
II.6.2.1 Guides réalisés à 280°C	57
II.6.2.2 Guides réalisés à 250°C	57
II.6.3 Caractérisations opto-géométriques des guides	60
II.7 Conclusion	63
Bibliographie	64

CHAPITRE III : GUIDES D'ONDE CANALISÉS PAR ÉCHANGE F⁻/Cl⁻

III.1 Introduction	67
III.2 Préparation de guides d'onde canalisés	68
III.2.1 Processus de masquage	68
III.2.1.1 Dépôt de silice	68
III.2.1.2 Procédé de photolithographie	70
III.2.2 Echanges ioniques	70
III.2.2.1 Comportement du masque - profil du guide	70
III.2.2.2 Elimination du masque	74
III.2.2.3 Conclusion sur le masquage	76
III.3 Caractérisations optiques	76
II.3.1 Introduction	76
II.3.2 Comparaison guide plan-guide canalisé	77
II.3.3 Caractérisation d'un guide canalisé monomode à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$	78
III.4 Mesure des pertes	80
III.4.1 Analyse de la lumière découplée par diffusion	81
III.4.2 Méthode du double passage	82
III.4.2.1 Description de la méthode du double passage	82
III.4.2.2 Résultats	83
III.5 Conclusion	85
Bibliographie	86

**CHAPITRE IV : CARACTÉRISATIONS SPECTROSCOPIQUES ET
AMPLIFICATION OPTIQUE DANS LES GUIDES
ZBLA DOPÉS Er^{3+}**

IV.1 Introduction	87
IV.2 Etude spectroscopique pour l'amplification à 1,55 μm	88
IV.2.1 Généralités sur l'ion Er^{3+}	88
IV.2.2 Caractérisation spectroscopique du système monodopé Er^{3+}	89
IV.2.2.1 Sections efficaces	89
IV.2.2.2 Durées de vie	90
IV.2.3 Caractérisation spectroscopique du système codopé Er^{3+}/Ce^{3+}	93
IV.2.3.1 Influence du codopage sur la durée de vie des niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$	93
IV.2.3.2 Interprétation : dépeuplement du niveau $^4I_{11/2}$ par transfert d'énergie	94
IV.2.4 Caractérisation spectroscopique du système codopé Er^{3+}/Yb^{3+}	95
IV.2.4.1 Généralités	95
IV.2.4.2 Durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+}	96
IV.3 Etude spectroscopique des guides d'onde fluorochlorés dopés Er^{3+}/Ce^{3+}	98
IV.3.1 Spectre d'émission des structures guidantes dopées Er^{3+}	98
IV.3.2 Mesures de durées de vie	99
IV.4 Mesures de gain à 1,55 μm dans les guides canalisés codopés Er^{3+}/Ce^{3+}	101
IV.4.1 Introduction	101
IV.4.2 Mesures de gain sous excitation à 1480 nm	103
IV.4.2.1 Montage expérimental	103
IV.4.2.2 Résultats	104
IV.4.3 Mesures de gain sous excitation à 980 nm	105
IV.4.3.1 Montage expérimental	105
IV.4.3.2 Résultats	106
IV.4 Conclusion	108
Bibliographie	109

**CHAPITRE V : CARACTÉRISATIONS SPECTROSCOPIQUES
ET ÉMISSION LASER À 1,8 μm DANS LES VERRES
MASSIFS ZBLAN DOPÉS Tm^{3+}**

V.1 Introduction	111
V.2 Généralités	112
V.3 Etude spectroscopique des ions Tm^{3+}	113
V.3.1 Principe de l'émission à 1,8 μm de l'ion Tm^{3+}	113
V.3.2 Analyse Judd-Ofelt pour l'ion Tm^{3+}	115
V.3.3 Mesures de durées de vie	116
V.4 Emission laser à 1,8 μm dans des verres de fluorozirconates	118
V.5 Conclusion	121
Bibliographie	122
CONCLUSION GÉNÉRALE	123
ANNEXE I : Synthèse de verres ZBLA de qualité optique	127
ANNEXE II : Procédé de gravure ionique réactive (RIE)	129
ANNEXE III : Théorie de Judd-Ofelt	131
PUBLICATIONS	135

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'histoire de l'optique active a débuté voilà presque un siècle avec Albert Einstein, lorsque ce dernier publia en 1905 un article dans lequel il posait l'hypothèse que la lumière est constituée de « grains de lumière » appelés photons. Il postula, par la même occasion, que l'énergie associée aux photons était directement proportionnelle à la fréquence de la lumière. Douze années plus tard, Einstein présenta finalement sa théorie de l'émission stimulée, selon laquelle un matériau pouvait émettre de la lumière amplifiée s'il était correctement excité.

Depuis plusieurs années, les recherches se sont tournées vers l'utilisation des verres en optique active, notamment pour deux applications phares que sont les amplificateurs optiques et les lasers. Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par de faibles quantités d'ions luminescents telles que les terres-rares (TR) par exemple. Ces ions terres-rares présentent de nombreuses transitions optiques, dans un large domaine de longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. De plus, ils possèdent des niveaux d'énergie métastables qui facilitent l'inversion de population.

Face à une forte demande pour des composés optiques actifs dans l'infrarouge, les verres de fluorures dopés TR font l'objet de recherches intenses [1, 2]. En effet, ces verres exempts d'oxygènes et dopés terres-rares peuvent apporter des solutions en optique active, là où la silice est inopérante. Ces verres sont non seulement intéressants pour leur grande transparence dans le proche infrarouge, mais également pour leur basse énergie de phonon (W_p autour de 500 cm^{-1}) permettant ainsi de meilleurs rendements quantiques pour les émissions des ions terres-rares [3]. La famille des fluorures la plus développée est celle des fluorozirconates. Elle a été découverte en 1974 au laboratoire sous la forme d'un composé quaternaire $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaF}_3\text{-NdF}_3$ [4]. De nombreuses recherches ont suivi et ont permis de développer diverses compositions rendues plus stables grâce à l'addition de multiples composants, tels que AlF_3 et LaF_3 par exemple [5]. L'étude menée dans le cadre de cette thèse s'est donc portée sur l'utilisation des verres de fluorozirconates pour la réalisation d'amplificateurs optiques et de sources laser.

Dans les systèmes de télécommunication par fibre, des amplificateurs optiques sont placés périodiquement ($\cong 80$ km) le long de la ligne de transmission pour pouvoir compenser l'atténuation des signaux. Ils permettent d'augmenter la distance de transmission tout en conservant la vitesse élevée et la grande capacité inhérentes aux systèmes de communications optiques. L'utilisation des fibres optiques de silice dopées par des ions terres-rares pour l'amplification du signal a ainsi permis d'augmenter considérablement le débit d'information en évitant les transformations optique / électronique et inversement. Les amplificateurs commerciaux utilisent aujourd'hui la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion erbium, émettant à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. C'est autour de cette longueur d'onde, que l'atténuation du signal dans la fibre de ligne en silice est la plus faible (0,2 dB/cm).

La platitude du gain autour de la longueur d'onde du signal transmis (1,55 μm), associée au multiplexage en longueurs d'onde [6], a permis l'avènement du haut débit. Pour pouvoir distribuer ce haut débit d'informations dans les réseaux métropolitains et locaux, il existe actuellement trois types de candidats pour l'amplification du signal : les semi-conducteurs (SOA) [7, 8], les fibres dopées erbium (EDFA) [9, 10], et les guides d'onde sur verre, dopés erbium (EDWA). Cependant, le développement de systèmes amplificateurs passe aujourd'hui par la conception d'éléments miniaturisés d'optique intégrée, tels que les guides planaires. Le principal intérêt de ces structures guidantes, par rapport aux fibres optiques et aux semi-conducteurs, réside en la possibilité de pouvoir intégrer simultanément sur un même substrat de petite taille, un grand nombre de fonctions, telles que l'amplification et la distribution multi-longueurs d'onde.

Parmi les nombreuses méthodes d'obtention de guides d'onde sur verre, la technique d'échange ionique est celle qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats en terme de gain net, facteur de bruit et puissance de pompe, pour l'amplification du signal autour de 1,55 μm [11]. Ces performances, obtenues sur des verres de phosphates dopés Er^{3+} et codopés Yb^{3+} , ont permis de mettre sur le marché des amplificateurs optiques intégrés, opérant dans la bande télécom à 1,55 μm avec des gains de 10-15 dB.

Les guides obtenus par échange ionique sur verres de fluorures constituent une alternative prometteuse par rapport aux systèmes existants. En effet, les verres de fluorures dopés Er^{3+} présentent l'intérêt d'avoir un gain naturellement plat autour de 1,55 μm , ainsi qu'une bande d'amplification plus large comparée à la silice, sur fibre. De plus, ces verres à

basse énergie de phonon permettent d'envisager l'exploration de nouvelles bandes de télécommunication : 1,48 μm (S) et 1,3 μm (XS).

Ce travail de recherche a pour objectif principal le développement de guides d'onde amplificateurs sur verre de fluorures, par échange ionique F/Cl, opérant dans la bande C des télécommunications (1530-1560 nm). Ce projet a été mené dans le cadre du programme GOPLAM "Guides Optiques PLans AMplificateurs" du Réseau National de Recherches en Télécommunications. Le projet GOPLAM regroupe le Laboratoire des Verres et Céramiques de Rennes, le Laboratoire des Fluorures de l'Université du Maine, le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon-1, le Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation à Grenoble et l'entreprise Teem Photonics à Grenoble.

Ce travail de recherche a été mené parallèlement dans le cadre du contrat interrégional Bretagne – Pays de la Loire "Verres optiques infrarouges pour fonctions optiques télécom".

Dans le premier chapitre de cette thèse, des généralités sur l'optique guidée sont tout d'abord présentées. La théorie de diffusion ionique et les méthodes de caractérisations optiques de guides d'onde sont décrites. Les propriétés spectroscopiques des verres dopés par les ions terres-rares sont également abordées.

L'étude des paramètres conduisant à la réalisation de guides d'onde plans et guide d'onde canalisés par échange ionique fait l'objet des deuxième et troisième chapitres. L'objectif est d'établir les conditions d'échange pour obtenir un guide monomode à la longueur d'onde de 1,55 μm . Les guides canalisés sont caractérisés par la mesure des pertes optiques.

Dans un quatrième chapitre, une étude spectroscopique des ions terres-rares a été menée afin de définir les paramètres clefs de l'amplificateur à 1,55 μm . Nous nous sommes particulièrement intéressés aux transferts d'énergie entre les ions terres-rares dans des systèmes dopés Er^{3+} et codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Les performances amplificatrices des guides canaux vers 1,55 μm ont ensuite été caractérisées.

Parallèlement à ces travaux, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des verres massifs de fluorozirconates dopés Tm^{3+} , pour l'émission laser dans l'infrarouge, en particulier autour de 1,8 μm . En effet, les verres dopés terres-rares constituent une alternative de choix aux monocristaux pour l'émission laser dans l'état solide.

Ce type de laser à 1,8 μm présente l'intérêt d'être accordable, et d'offrir la possibilité d'extraire une forte énergie par pulse, pour être ensuite utilisé comme source de pompe dans des systèmes optiques émettant dans le moyen infrarouge.

Dans un dernier chapitre, les propriétés spectroscopiques de l'ion thulium dans les verres massifs de fluorozirconates, ainsi que l'émission laser autour de 1,8 μm sont présentées. Ces études ont été réalisées en collaboration avec le CIRIL-ISMRA de Caen.

Bibliographie :

- [1] D. Hewak (Ed.), Properties, processing and applications of glass and rare-earth-doped glasses for optical fibres, EMS datareviews series No. 22, INSPEC, London, (1998) 159-279.
- [2] G. Rault, J.L. Adam, F. Smektala, J. Lucas, *J. of Fluorine Chemistry* 110 (2001) 165-173.
- [3] J.L. Adam, J. Lucas, S. Jiang, *SPIE 2996* (1997) 8-17.
- [4] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 243-246.
- [5] M. Poulain, *Fluoride Glasses*, ed. by A.E Comyns, Vol. 27, p.11, John Wiley and sons (1989).
- [6] Y. Ohishi, in : *Proceedings of XVI International Congress on Glass, Beijing, China*, (1995) 115-122.
- [7] T. Brenner, R. Dall, A. Holtmann, P. Besse, N. Melchior : *IEEE 5th Int'l Conf. On InP and Related Materials, Paris* (1993) Digest p.88.
- [8] J.Y. Emery, "Two-section semiconductor optical amplifier power equalizer with 8 dBm output saturation power for 10 Gbit/s applications", in *OSA Tops volumes "Optical amplifiers and their applications" (OAA'99)* (1999) 179.
- [9] S.G. Grubb et al., "Ultrahigh power diode-pumped 1,5 μm fiber amplifiers" in *Tech. Dig. OFC'96*, (1996).
- [10] Y. Hu, S. Jiang, T. Luo, K. Sénéchal, M. Morell, F. Smektala, S. Honkanen, J. Lucas, N. Peyghambarian, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 13 (2001) 197-199.
- [11] D. Barbier, P. Bruno, C. Cassagnettes, M. Trouillon, R.L. Hyde, A. Kevorkian, J-M. P. Delavaux *OFC'* (1998) 45.

CHAPITRE I

OPTIQUE GUIDÉE PLANAIRE

ET SPECTROSCOPIE DES IONS TERRES-RARES

DANS LES VERRES

I.1 Introduction

Les guides d'onde optiques sont des systèmes diélectriques qui permettent le confinement et le guidage de la lumière le long d'un axe. Ces systèmes optiques peuvent être séparés en deux grandes familles : les fibres optiques à géométrie cylindrique et les guides d'onde planaires.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la réalisation de guides planaires. De tels guides peuvent être plans, en relief ou enterrés, et sont destinés à l'optique intégrée [1]. Parmi les matériaux susceptibles d'être utilisés pour réaliser des composants actifs en optique intégrée, tels que les semi-conducteurs III-V (GaAs et AlGaAs) et les cristaux LiNbO_3 et LiTaO_3 , le verre apparaît comme étant un des meilleurs candidats. Ce matériau permet le transport de la lumière à travers le guide avec le minimum de pertes optiques. Il présente de plus une bonne stabilité chimique et mécanique.

Plusieurs techniques sont disponibles pour produire des guides d'onde sur substrat de verre dopé : le dépôt en phase vapeur [2] et par hydrolyse de flamme, la pulvérisation [3], l'irradiation laser [4, 5], la diffusion [6, 7] et l'implantation ionique, le procédé sol-gel [8]. Dans l'industrie des guides d'onde, les deux méthodes les plus utilisées sont l'échange ionique et la pulvérisation. C'est la technique d'échange ionique qui a été choisie dans ces travaux car c'est une méthode simple et économique pour réaliser des guides d'onde optiques intégrés.

Les guides planaires se déclinent en guides plans, bidimensionnels, ou en guides canalisés, monodimensionnels. Les deux types de géométrie sont présentés schématiquement sur la figure 1.

- Les guides plans [9] permettent le confinement de la lumière uniquement dans une direction, suivant l'axe x sur le schéma de la figure 1. Ces structures ne peuvent donc pas être utilisées en optique intégrée, mais elles présentent l'intérêt d'être faciles à mettre en œuvre pour pouvoir étudier les phénomènes mis en jeu lors de la formation du guide par échange ionique.

- Les guides canalisés [9] permettent le confinement de la lumière dans les deux directions de l'espace (x,y) (Figure1).

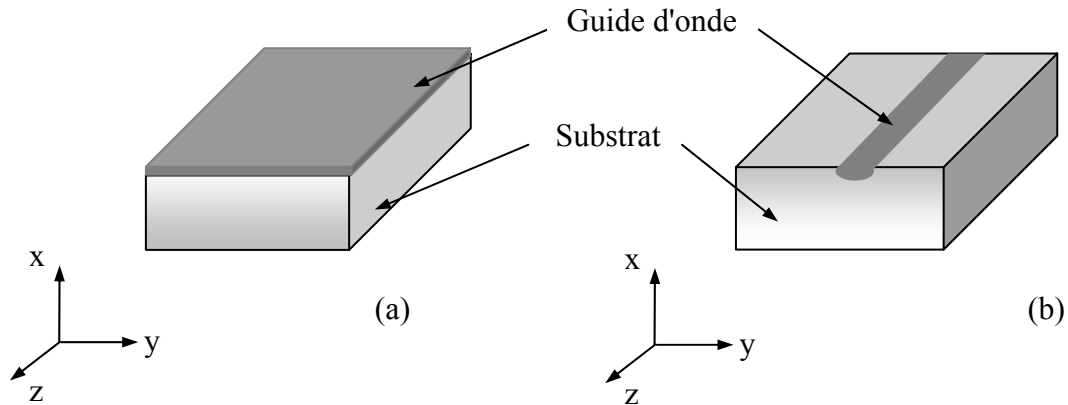


Figure 1 : Guide plan (a) et guide canalisé (b).

Le dopage des ces structures planaires par des ions terres-rares (TR) conduit à des systèmes optiquement actifs. Ce sont en particulier des amplificateurs optiques pour les télécommunications, dont le principe repose sur l'émission stimulée de lumière par un système en régime d'inversion de population électronique.

Dans ce chapitre, les bases théoriques relatives au procédé d'échange ionique sont présentées. Ensuite, le principe de propagation d'une onde dans une structure guidante, et en particulier dans un guide à gradient d'indice, est décrit. Enfin, les techniques de caractérisation opto-géométrique des guides plans et des guides canalisés sont détaillées.

Dans une deuxième partie, les propriétés actives des verres liées à la présence d'ions terres-rares dans le matériau sont abordées. Tout d'abord, la structure électronique de ces ions est rappelée, en donnant la nomenclature des niveaux d'énergie des ions terres-rares dans les verres. Ensuite, les différents mécanismes susceptibles d'influencer les performances des émissions radiatives (relaxation multiphonon, transferts d'énergie, absorption dans l'état excité) sont présentés.

I.2 Généralités sur l'optique guidée planaire

Les guides d'onde planaires, objets de cette étude, ont été mis en œuvre par échange ionique sur un substrat de verre de fluorures.

I.2.1 Théorie de l'échange ionique

I.2.1.1 Principe de la diffusion ionique

D'une manière générale, lorsqu'un verre contenant des ions mobiles A est mis en contact avec un milieu (solide, liquide ou gazeux) contenant des ions B de même charge que A, un échange entre ces deux ions est possible. L'ion B diffuse alors dans le matériau, sous l'effet d'une différence de concentration. Il faut noter que cet échange peut être réversible. La diffusion de l'ion dopant provoque une modification locale de la composition du verre. Lorsque l'ion B est plus polarisable que l'ion A, ce phénomène a pour effet d'augmenter l'indice de réfraction et de créer une structure guidante à gradient d'indice avec une géométrie bien définie.

La cinétique de l'échange ionique fait intervenir trois facteurs importants :

- la concentration du milieu extérieur
- la réaction chimique à l'interface du verre et du milieu extérieur
- la mobilité des ions dans le verre

Ce dernier paramètre impose la cinétique de diffusion de l'ion dopant dans le verre et peut être contrôlé par la température de l'échange. La profondeur de pénétration des ions dopants est, quant à elle, fonction des deux paramètres temps et température.

I.2.1.2 Les lois de la diffusion ionique

Dans ces travaux, nous avons étudié la diffusion d'ions dopants dans un verre provenant d'un milieu gazeux. Le procédé de diffusion dans ce matériau intervient à une température inférieure à la température de transition vitreuse du verre T_g ($T_{\text{échange}} < T_g$).

On considère un verre contenant des ions A de concentration C_A et un milieu gazeux contenant des ions B de concentration C_B . Le procédé de diffusion des ions dopants B dans le matériau est gouverné par la première loi de Fick [10] définie de la manière suivante :

$$J_B(x) = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (I.1)$$

avec D_B en m^2/s , x en m, C en mole/ m^3 $\Rightarrow J$ en mole/s

Cette loi permet de décrire le flux J des ions B dans un verre sur une profondeur x , en fonction des paramètres :

- ◆ D_B : Coefficient de diffusion de l'ion B :

D_B est fonction de la température et suit la loi d'Arrhénius définie par :

$$D_B(T) = D_{0_B} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (I.2)$$

R : constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T : température en Kelvin

E : énergie d'activation (J.mol^{-1})

- ◆ $\frac{\partial C_B}{\partial x}$: Gradient de concentration de l'ion B en fonction de la distance x

Le flux de diffusion J_B est négatif car il se fait toujours dans le sens contraire du gradient, donc de la zone la plus concentrée en ions dopants vers la zone la moins concentrée.

Le procédé d'échange ionique implique que la concentration des ions B dans le verre évolue avec le temps d'échange. En régime non stationnaire, il faut compléter (I.1) par une équation de continuité :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial J_B}{\partial x}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}(x, t) \right) \quad (I.3)$$

Dans le cas où D est une constante indépendante de la concentration, on a :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t}(x, t) = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}(x, t) \quad (I.4)$$

Cette équation (I.4) correspondant à la deuxième loi de Fick. En lui imposant des conditions aux limites :

- les ions B proviennent d'une source inépuisable
- la concentration initiale des ions B dans le verre est nulle : $C_B(x, 0) = 0$
- la cinétique de la réaction est très rapide à l'interface : $C_B(0, t) = C_{\text{Surface}}$

On obtient une solution analytique de l'équation I.4, donnant la concentration des ions B diffusés dans le verre :

$$C_B(x, t) = C_S \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right) \quad (I.5)$$

où erfc est la fonction erreur complémentaire définie par :

$$\operatorname{erfc}.u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-x^2} dx \quad (I.6)$$

1.2.1.3 Evolution de l'indice de réfraction

Nous avons vu que le procédé d'échange ionique provoquait une variation de l'indice de réfraction à la surface du verre lors de la diffusion d'ions dopants. Le profil d'indice du guide formé est directement relié au profil de concentration de l'ion échangé et suit la relation suivante [11] :

$$n(x) = n_s + \Delta n \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right) \quad (I.7)$$

n_s : Indice du substrat avant l'échange

Δn : Variation d'indice entre la surface et le substrat

x : Profondeur

$2\sqrt{D_B t}$: Profondeur de diffusion de l'ion B

La variation de l'indice de réfraction à la surface du verre peut être attribuée à deux phénomènes bien distincts :

- La variation de la composition du verre : la substitution d'un ion A par un ion B de plus grande polarisabilité entraîne une augmentation de l'indice de réfraction.
- Les contraintes mécaniques engendrées : la différence des rayons ioniques entraîne deux types de contraintes de surface :

Les contraintes de traction augmentent l'indice si : rayon B \ll rayon A.
En augmentant la température d'échange, le réseau se resserre autour de l'ion B de façon isotrope augmentant ainsi la densité.

Les contraintes de compression augmentent l'indice si : rayon B $>$ rayon A.
La dilatation du réseau est unidirectionnelle, et se fait perpendiculairement à la surface provoquant un effet d'anisotropie (biréfringence des guides).

Le choix de l'ion dopant doit donc se faire en fonction de ses propriétés intrinsèques afin d'obtenir une structure guidante sans trop de contraintes.

I.2.2 Propagation de la lumière dans un guide

Dans le cadre de cette étude, les guides obtenus possèdent une structure guidante à gradient d'indice. La propagation d'une onde dans ce type de guide étant complexe, ce principe est décrit dans un guide à saut d'indice pour lequel le profil d'indice est constant.

Le principe de la propagation de la lumière dans des guides peut être traité dans une première approche par la théorie des rayons, issue de l'optique géométrique, et dans une seconde approche, par l'optique ondulatoire décrite par les équations de Maxwell.

I.2.2.1 Description de la propagation par l'optique géométrique

L'optique géométrique permet de résoudre en première approximation le problème de la propagation de la lumière dans les guides d'onde plans.

Un guide planaire est délimité de part et d'autre par un substrat et un superstrat. La propagation de la lumière dans ce type de structure implique que son indice de réfraction (n_g) soit plus élevé que celui du substrat (n_s) ainsi que celui du superstrat (n_{sp}). Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ($n_{sp} = 1$).

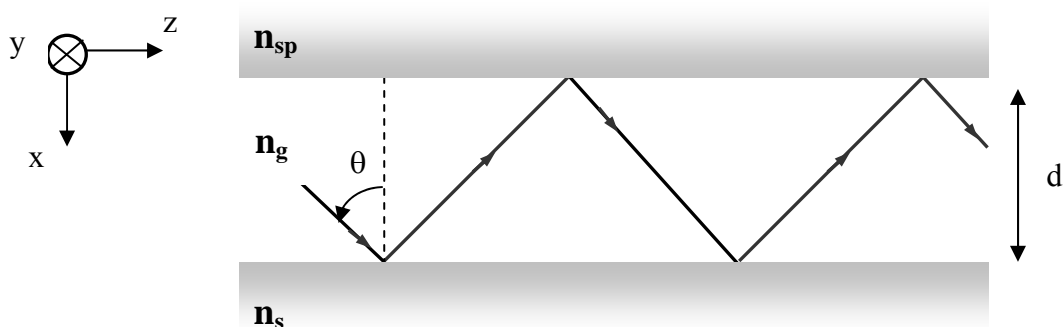


Figure 2 : Représentation géométrique d'un mode guidé suivant la direction z d'un guide d'onde plan.

La lumière se propage dans la direction de l'axe z par réflexion totale ou partielle sur les deux interfaces limitant la structure guidante d'épaisseur d suivant les lois de Snell-Descartes. Cette propagation est représentée sur la figure 2.

La réflexion totale du signal n'est possible que si l'angle de propagation de l'onde (θ) est supérieur aux angles critiques θ_{sp} et θ_s définis par :

$$\theta_{sp} = \arcsin\left(\frac{n_{sp}}{n_g}\right) \quad (I.8)$$

$$\theta_s = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_g}\right) \quad (I.9)$$

Cette condition implique donc l'existence d'une distribution angulaire discrète de guidage et génère par conséquent un nombre limité de rayons candidats à la propagation. On les appelle les modes guidés. Le nombre de modes guidés est d'autant plus important que la différence d'indice de réfraction entre le guide et le substrat, ainsi que la largeur du guide sont grandes.

En assimilant le rayon lumineux à une onde plane, son vecteur \vec{k} , caractéristique de la propagation est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et est défini par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_g = k_0 \cdot n_g = \frac{\omega}{V_g} \quad (I.10)$$

avec λ_0 et λ : Longueurs d'onde dans le vide et dans le guide
 k_0 et k : Vecteurs d'onde dans le vide et dans le guide
 V_g : Vitesse de propagation dans le guide
 ω : Fréquence de propagation du signal

Les angles d'inclinaison θ_m , pour lesquels il y a guidage de la lumière, correspondent à un nombre de valeurs discrètes de la constante de propagation β_m définie par l'équation (I.11).

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_p} = k_0 n_g \sin \theta_m \quad (\text{I.11})$$

avec θ_m : angle de propagation du mode m
 V_p : Vitesse de phase du mode guidé m

De plus, pour chaque angle θ_m , la constante de propagation normalisée - ou indice effectif du mode m – est défini par :

$$n_m = \frac{\beta_m}{k_0} = n_g \sin \theta_m \quad (\text{I.12})$$

1.2.2.2 Description de la propagation par l'optique ondulatoire

Contrairement à la théorie des rayons, cette approche prend en compte les déphasages induits lors des réflexions aux interfaces du guide ainsi que les effets liés à la longueur d'onde du signal.

Le rayon lumineux, se déplaçant selon la direction z du guide, correspond à une onde électromagnétique plane composée d'un vecteur champ électrique \vec{E} et d'un vecteur champ magnétique \vec{H} . Ces deux vecteurs sont perpendiculaires entre eux et à la direction z. Les champs sont liés par les équations de Maxwell qui, dans un diélectrique isotrope et sans perte, s'expriment comme suit :

$$\text{rot } \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{I.13}) \qquad \text{div } \vec{E} = 0 \quad (\text{I.15})$$

$$\text{rot } \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I.14}) \qquad \text{div } \vec{H} = 0 \quad (\text{I.16})$$

avec μ_0 : perméabilité du vide
 ε : permittivité diélectrique du milieu

Les solutions générales de ces équations sont des combinaisons linéaires de deux types de solutions :

- les modes transverses électriques TE (pas de champ électrique longitudinal, solution en E_y , H_x et H_z seulement)
- les modes transverses magnétiques TM, dont les polarisations sont orthogonales.

Les faisceaux polarisés rectilignement, TE ou TM, sont les seuls faisceaux qui conservent leur polarisation lors d'une réflexion totale ou partielle dans un guide. Un mode guidé sera donc forcément polarisé rectilignement sur l'une ou l'autre de ces deux polarisations.

Chaque mode guidé d'ordre m , composé à la fois d'un mode TE et d'un mode TM, doit vérifier les équations de dispersion du guide plan exprimées ci-dessous [12] :

pour la polarisation TE :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \left(n_g^2 - n_m^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_{sp}^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_{sp}^2}{n_g^2 - n_m^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.17})$$

pour la polarisation TM :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \left(n_g^2 - n_m^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{n_g^2 \left(\frac{n_m^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_{sp}^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_s^2} \right] - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{n_g^2 \left(\frac{n_m^2 - n_{sp}^2}{n_g^2 - n_m^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{n_{sp}^2} \right] \quad (\text{I.18})$$

Ces équations de dispersion des modes montrent que la propagation dans le guide plan, en polarisation TE ou TM, ne peut se faire que pour des valeurs discrètes de la constante de propagation β_m ($= n_m k_0$).

De plus, les courbes de dispersion $n_m = f(x)$ permettent de déterminer l'épaisseur minimale du guide nécessaire pour l'observation d'un mode donné. Inversement, à partir de ces courbes, le nombre de modes guidés pour une épaisseur de guide donnée peut être déterminé.

I.2.2.3 Guides multimodes – guides monomodes

Pour un guide défini par les paramètres (n_s , n_g , n_{sp} , et d) dans lequel on veut propager un signal de longueur d'onde λ , on distingue deux cas :

- le guide est multimode : il admet plusieurs modes guidés. Les équations de dispersion (I.17) et (I.18) conduisent à des solutions pour chaque valeur de m .
- le guide est monomode : il n'admet qu'un seul mode guidé. Les équations de dispersion (I.17) et (I.18) conduisent à une solution unique pour $m = 0$.

A chaque guide correspond une longueur d'onde de coupure λ_c pour laquelle, les équations de dispersion (I.17) et (I.18) n'admettent aucune solution. En effet, la longueur d'onde est dans ce cas trop grande par rapport à l'épaisseur du guide.

I.2.2.4 Répartition du champ électrique

Le trajet d'un rayon lumineux, se propageant dans un guide, peut être corrélé à la distribution du champ électrique du mode m correspondant [13]. La figure 3 représente les répartitions du champ électrique pour différents angles de propagation θ du signal.

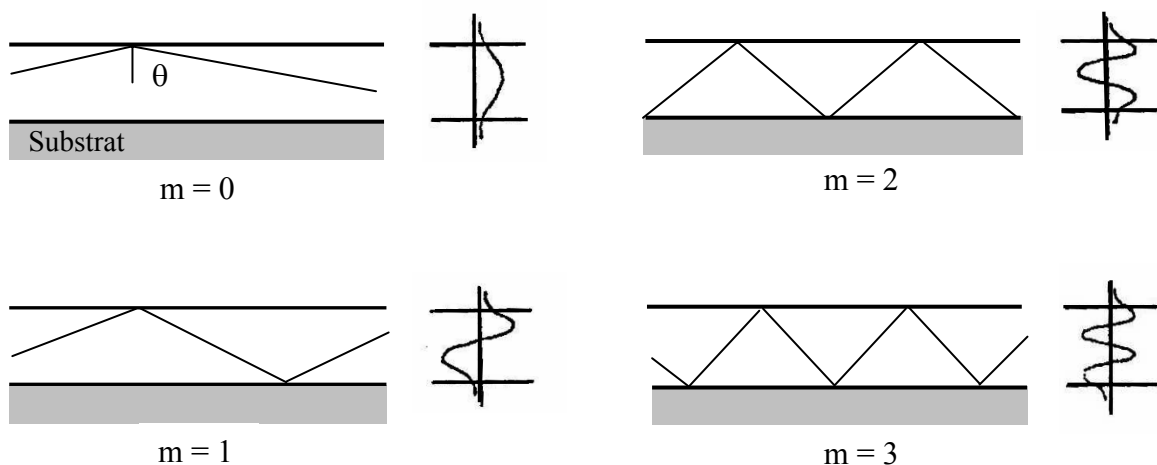


Figure 3 : Distribution du champ électrique et trajectoire des rayons correspondants pour les quatre premiers modes guidés.

On remarque que l'ordre d'un mode guidé, directement relié à l'angle de propagation du mode, correspond au nombre de fois que la composante champ électrique s'annule.

1.2.2.5 Les différents types de propagation

La propagation d'une onde dans un guide planaire dépend de son profil d'indice et donc de son mode de fabrication. On distingue les guides à saut d'indice (pour lequel n_g est constant sur toute l'épaisseur du guide) et les guides à gradient d'indice (pour lequel n_g varie à l'intérieur de la couche guidante) (Figure 4).

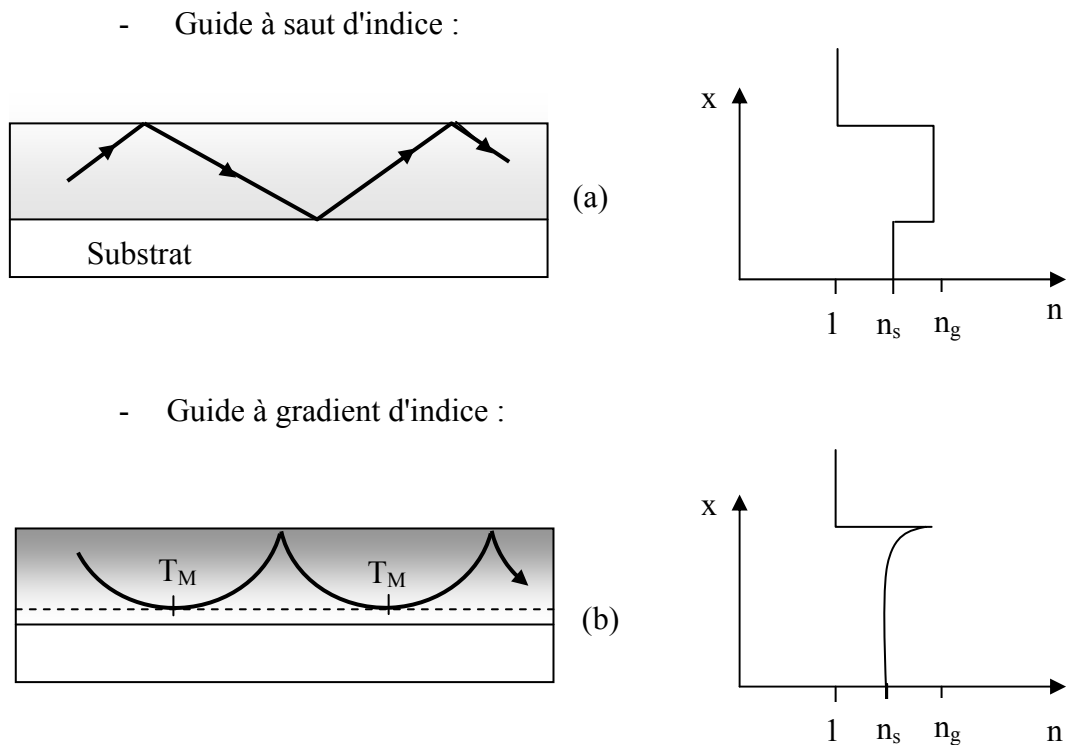


Figure 4 : Propagation d'une onde dans un guide à saut d'indice (a) ou à gradient d'indice (b).

Dans ces travaux sur les guides d'onde par échange ionique, nous nous intéresserons aux guides à gradient d'indice (Figure 4b). Dans ces derniers, l'interface entre la couche guidante n_g et le substrat n_s n'est pas clairement définie car l'indice n_g est variable. Il décroît de façon monotone jusqu'à celui du substrat n_s . La courbure des rayons est due aux multiples réfractions infinitésimales dans le passage successif de couches moins réfringentes. La profondeur de rebroussement T_M est appelée "point tournant du mode".

1.2.2.6 Les pertes en optique guidée

La propagation d'un faisceau dans un guide est soumise à des pertes optiques de différentes natures. On distingue :

- ◆ **Les pertes intrinsèques**, inhérentes au matériau, attribuées à la diffusion Rayleigh (micro-inhomogénéités d'indice, de composition et de densités), à l'absorption UV et multiphonon.
- ◆ **Les pertes extrinsèques** composées :
 - *des pertes par diffusion* : proviennent d'imperfections localisées au sein de la couche guidante ou aux interfaces. Dans le cas des guides obtenus par échange F/Cl, on distingue les pertes liées :
 - aux défauts de surfaces des échantillons (rayures de polissage, poussières,.....).
 - aux contraintes liées au procédé d'échange d'ions (craquelures, renflements ou effondrement de la matrice).
 - aux microcristaux et microbulles présents éventuellement dans le verre.
 - *des pertes par absorption* : principalement causées par la présence d'impuretés chimiques dans la matrice vitreuse : métaux de transition ou ions hydroxyles par exemple.
 - *des pertes par réflexion* : liées à la rugosité de surface qui entraîne une modification des conditions de réflexion et provoque ainsi une diminution de l'intensité du signal. Ces pertes sont plus grandes pour les modes de propagation d'ordre élevé pour lesquels le nombre de réflexions aux interfaces est plus important (Figure 3).
 - *des pertes par radiation* : dues à un transfert d'une partie de l'énergie d'un mode guidé vers un mode de radiation (à l'interface guide-air ou guide-substrat). Les pertes de radiation sont généralement négligeables pour les modes bien confinés et, au contraire élevées pour les modes d'ordre élevé.

La qualité d'un guide dépendra donc de ces quatre principaux types de pertes. Le coefficient de perte (en dB/cm), qui rend compte de l'atténuation du signal causée par ces mécanismes, est fonction de la longueur d'onde du signal.

I.2.3 Méthodes de caractérisation opto-géométrique d'un guide d'onde

Les propriétés opto-géométriques des couches guidantes réalisées au cours de ces travaux ont été caractérisées par deux techniques spectroscopiques, non destructives, utilisant le couplage de la lumière avec le guide [14] : la spectroscopie des m-lines et la spectroscopie en champ proche.

I.2.3.1 Spectroscopie des m-lines

Avec cette technique, les modes du guide à analyser sont excités par couplage de la lumière, à l'aide d'un prisme. Cette méthode, aisée à mettre en œuvre, permet de caractériser rapidement et précisément les modes en tout point du guide plan. En effet, elle rend compte des indices effectifs de chaque mode guidé ainsi que de l'épaisseur du guide.

Principe :

L'échantillon à analyser est mis en contact avec la base d'un prisme isocèle à l'aide d'une tête de couplage opérant par pression (Figure 5), créant ainsi une lame d'air entre la structure guidante et le prisme. Le prisme utilisé doit avoir un indice n_p supérieur à l'indice de la structure guidante n_g . Un faisceau monochromatique est ensuite focalisé sur le point de contact.

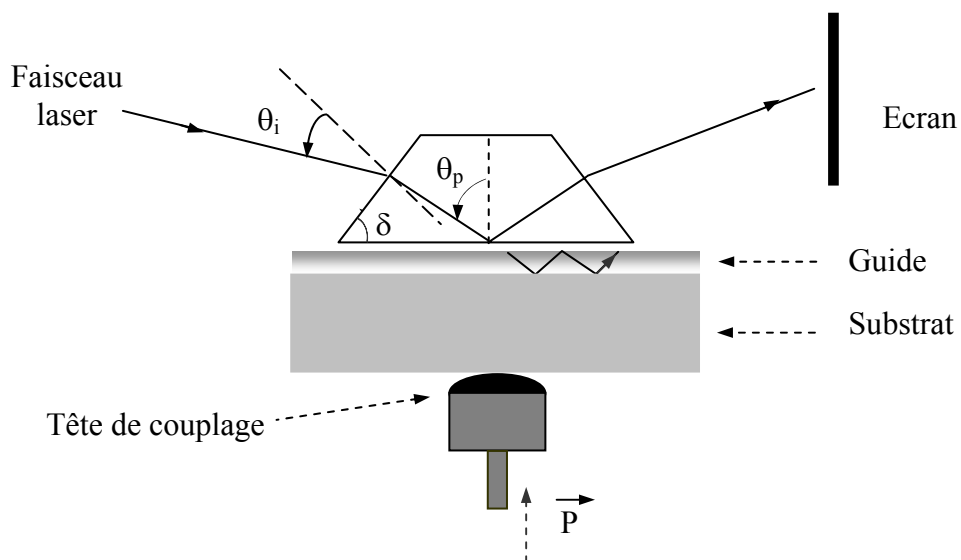


Figure 5 : Principe du couplage par prisme.

Lorsque le couplage optique est optimal, un transfert d'énergie du signal incident peut s'effectuer vers le guide. Ceci n'est vrai que pour certaines valeurs discrètes de l'angle d'incidence θ_i du faisceau, appelées angles de modes. Ce transfert d'énergie se réalise par l'intermédiaire d'une onde évanescente créée dans la lame d'air [15] entre le prisme et le guide. L'excitation des modes de la structure guidante est appelée "effet de tunnel optique". Le faisceau réfléchi à la base du prisme est incomplet, dû au couplage de l'onde évanescente avec les modes guidés. Le spot lumineux observé sur l'écran présente alors m raies noires, chacune correspondant à l'absence d'un rayon réfléchi. Il existe donc m modes guidés. L'aspect des lignes noires est conditionné par la qualité des guides. En effet, elles sont d'autant plus fines que le guide est de bonne qualité [16, 17].

Lorsque le faisceau réfléchi à la sortie du prisme est analysé à l'aide d'un photodétecteur, le transfert d'énergie induit une chute d'intensité de la lumière atteignant le détecteur (Figure 6).

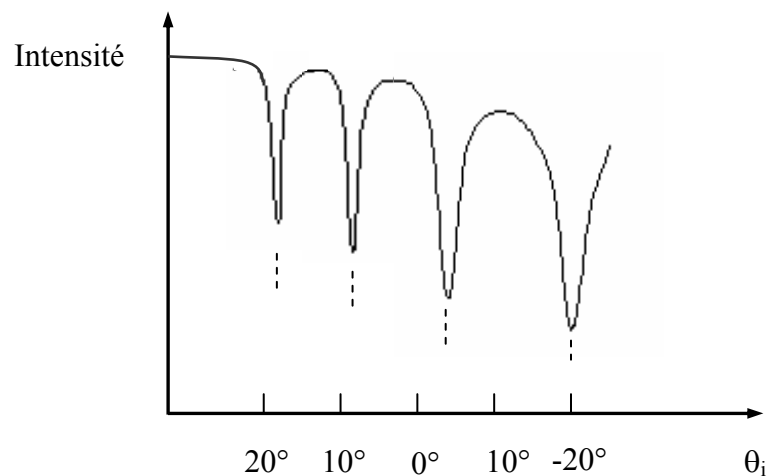


Figure 6 : Représentation de l'intensité réfléchie à la sortie du prisme en fonction de l'angle du faisceau incident, pour un guide présentant 4 modes.

Il est à noter que cette technique permet d'exciter sélectivement les modes du guide, pour $\theta_i = \theta_{im}$ [18].

L'angle d'incidence (θ_{im}) d'un mode d'ordre m détermine l'indice effectif n_m de ce mode suivant la relation :

$$n_m = n_p \sin \left(\delta + \arcsin \left(\frac{\sin \theta_{im}}{n_p} \right) \right) \quad (I.19)$$

où n_p représente l'indice du prisme et δ l'angle du prisme.

La spectroscopie des m -lines permet l'analyse de structures guidantes, en déterminant les valeurs des indices effectifs pour les modes TE et TM, ainsi que l'épaisseur du guide. Ces deux paramètres sont déterminés à partir des équations de dispersion I.17 (pour les modes TE) et I.18 (pour les modes TM). Pour cela, il faut connaître au moins la valeur de deux positions angulaires des modes excités, soit de TE ou soit de TM. Si le nombre de modes est suffisant pour chaque polarisation (≥ 3), le profil d'indice en fonction de l'épaisseur de la couche guidante peut également être obtenu. Ces données sont particulièrement intéressantes pour les guides réalisés par échange ionique.

L'efficacité du couplage dépend non seulement de la qualité de la structure guidante, mais également de la focalisation du signal optique au niveau du point de contact guide-prisme, du profil de l'onde incidente ainsi que de l'épaisseur de la lame d'air.

- Dispositifs expérimentaux :

Le montage utilisé dans ces travaux repose sur l'utilisation d'un faisceau laser ($\lambda = 633$ nm), d'une lentille de focalisation, d'un prisme et d'un piston à vis permettant le contact entre l'échantillon et le prisme. Les lignes noires sont projetées sur un écran.

Un appareillage plus complet (Métricon, modèle 2010) permet de déterminer les caractéristiques opto-géométriques des guides, à savoir l'épaisseur et les indices effectifs des modes. Cet appareillage est composé d'une table de rotation sur laquelle est placé le système échantillon-prisme, de sources d'excitation polarisées ($\lambda = 633$ nm, $\lambda = 1304$ nm et $\lambda = 1540$ nm) et d'un photodétecteur. L'efficacité du couplage est assurée par un piston pneumatique à pression réglable. Ce système permet, en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau source, de localiser précisément chaque mode de propagation du guide.

I.2.3.2 Spectroscopie en champ proche

La spectroscopie en champ proche fait appel au couplage de la lumière dans un guide, à partir d'une fibre optique. Contrairement à la technique des m-lines, cette méthode permet d'analyser des guides canaux. Elle consiste à injecter une onde lumineuse monochromatique par une extrémité du guide, et à visualiser le profil du signal transmis lors de sa sortie à l'autre extrémité. L'excitation des modes guidés est réalisée par transfert d'énergie à partir du champ du faisceau laser. Le schéma du principe est illustré sur la figure 7.

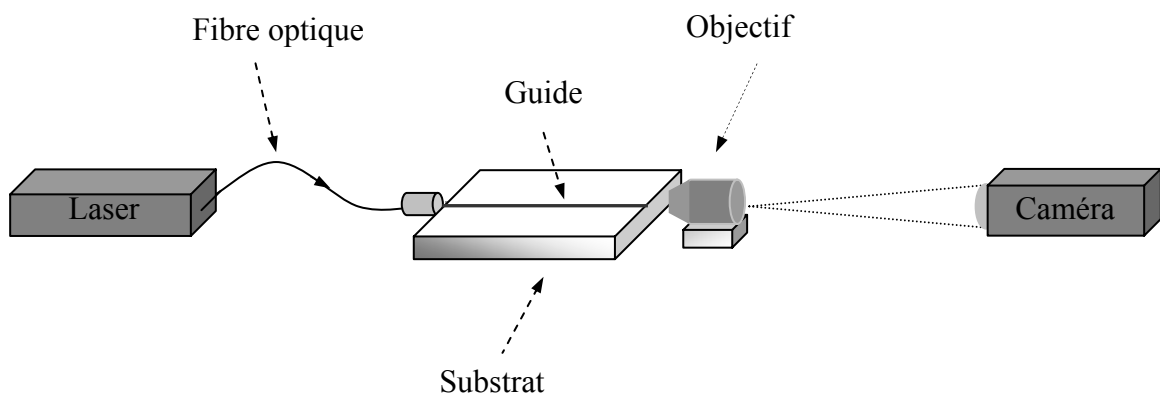


Figure 7 : Représentation schématique d'un montage de champ proche.

La lumière monochromatique, émise par une diode laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$ ou $\lambda = 1540 \text{ nm}$), est guidée par une fibre optique monomode vers le guide dans lequel elle est injectée. La qualité du couplage entre la fibre et le guide est assurée par micropositionnement de la fibre dans les trois directions de l'espace. En sortie du guide, un objectif grossissant permet de focaliser l'image du champ proche sur une caméra infrarouge. Le traitement informatique de cette image fournit alors les profils d'intensité des modes guidés.

Pour un couplage optimal de la lumière dans le guide, la mise en œuvre de cette technique nécessite des échantillons avec des arêtes de grande qualité optique. Ce critère essentiel est obtenu pendant la préparation de l'échantillon lors de la découpe et du polissage des arêtes.

I.3 Spectroscopie des ions terres-rares dans les verres

I.3.1 Structure électronique des ions terres-rares

Parmi les différents dopants présentant des propriétés optiques intéressantes, les ions terres-rares (TR) se caractérisent par :

- de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet
- des bandes d'émission et d'absorption étroites
- des niveaux d'énergie avec de longues durées de vie.

La configuration électronique de l'ion terre-rare trivalent au repos correspond à celle du xénon à laquelle s'ajoute de 0 à 14 électrons dans la couche 4f. Les transitions optiques dans les ions TR ont lieu entre les différents niveaux d'énergie de la configuration 4f. La figure 8 représente les premiers niveaux d'énergie des deux principaux ions étudiés dans cette thèse.

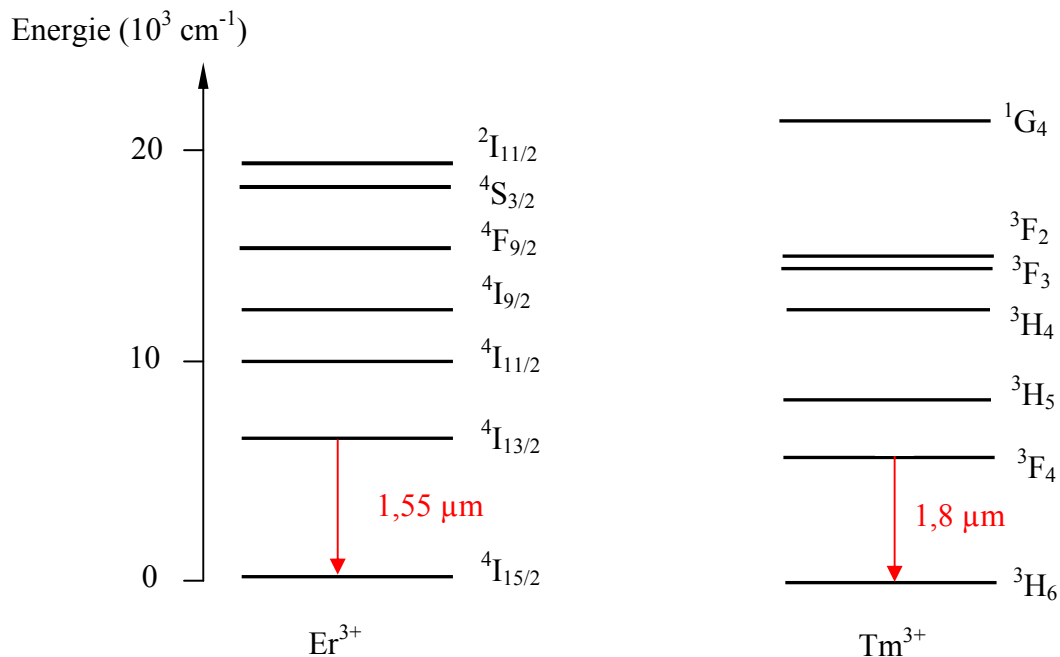


Figure 8 : Diagrammes d'énergie des ions erbium et thulium.

Chaque niveau d'énergie correspond à une configuration électronique particulière de la couche 4f et est désignée sous la forme : $^{2S+1}L_J$

avec S : Spin

L : Moment angulaire orbital

J : Moment angulaire total

D'une manière générale, lorsqu'un ion est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis à un champ électrique, appelé champ cristallin, créé par les ions voisins. Dans le cas des ions TR, l'interaction est faible car ces ions présentent la particularité d'avoir leur couche 4f protégée du champ cristallin par les couches saturées 5s et 5p. Cet effet d'écran perturbe peu les niveaux électroniques et est appelé "contraction des lanthanides".

I.3.2 Transitions électroniques

I.3.2.1 Absorption

Lorsqu'une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ pénètre dans un matériau contenant des ions TR, l'absorption des photons se traduit par le passage de l'ion TR de son niveau fondamental à un niveau excité. La différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux correspond à l'énergie des photons de l'onde électromagnétique.

A partir du niveau excité, il peut y avoir absorption d'un second photon vers un niveau d'énergie supérieur (ESA). Ce processus provoque une diminution du rendement quantique pour ce niveau excité.

I.3.2.2 Désexcitations radiatives et non radiatives

Lorsque l'ion se trouve dans un état excité, et dans le cas où la concentration est faible, il existe deux processus majeurs en compétition pour sa désexcitation :

- transition non radiative : l'ion excité dans un état d'énergie E_2 va dissiper thermiquement une partie de son énergie sous forme de vibrations au réseau en créant des phonons, suivant la transition $E_2 \rightarrow E_1$. La probabilité de désexcitation

non radiative sera d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau sera élevée.

- transition radiative : l'ion situé dans un état d'énergie E_2 (ou E_1), se désexcite spontanément dans son niveau fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_0$ (ou $h\nu = E_1 - E_0$).

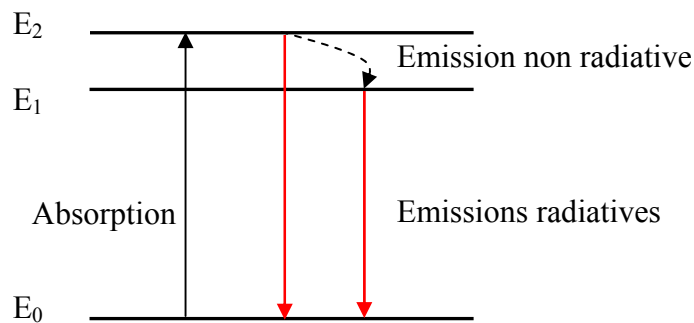


Figure 9 : Mécanismes d'excitation et désexcitation électroniques dans les ions terres-rares.

Aux faibles concentrations en dopants, la durée de vie τ du niveau émetteur est définie de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau} = W_R + W_{MP} = W_{tot}$$

avec W_R = Somme des probabilités d'émission radiative.

W_{MP} = Somme des probabilité d'émission multiphonon (non radiative).

Dans les matrices à faible énergie de phonon, le rendement quantique des transitions radiatives est favorisé. C'est pourquoi les verres de fluorures (500 cm^{-1}) sont de bons candidats pour des transitions optiques aux grandes longueurs d'onde, telle que l'émission autour $1,8 \mu\text{m}$ de l'ion Tm^{3+} .

I.3.2.3 Emissions stimulées

Le principe de l'émission stimulée, proposé par Albert Einstein en 1917, est représenté à la figure 10. L'atome excité émet un photon grâce à la stimulation que provoque l'arrivée d'un photon d'énergie $h\nu = E_1 - E_0$.

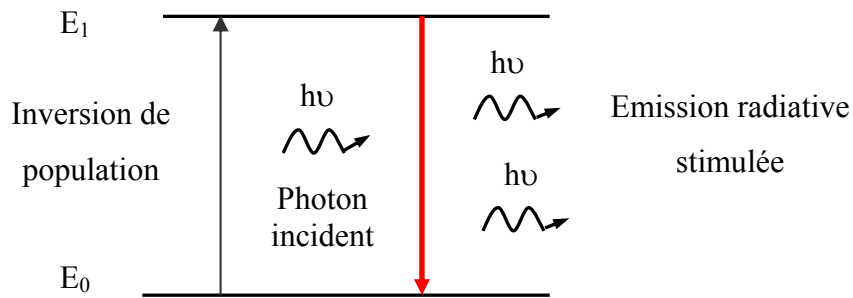


Figure 10 : Principe de l'émission stimulée.

La particularité de ce type d'émission est que le photon stimulé prend strictement les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et trajectoire...) que le photon incident. L'émission stimulée agit donc comme une duplication de la lumière. Ce processus est le principe de base de l'amplification optique et de l'effet laser.

Pour provoquer cette émission stimulée, il est nécessaire d'atteindre un régime d'inversion de population entre E_1 et E_0 , par excitation lumineuse — on parle dans ce cas de « pompage optique » — ou électrique.

I.3.3 Les transferts d'énergie

Les transferts d'énergie sont fonction du taux de dopage en ions TR dans la matrice. Ils peuvent s'effectuer entre deux ions, identiques ou de nature différente, lorsque la concentration en TR est élevée. Lorsque la distance séparant les deux ions est faible, un ion donneur (D) va alors transférer son énergie vers un ion accepteur (A). La probabilité de transfert d'énergie est reliée au recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

On distingue deux cas, suivant que l'ion A se trouve initialement dans son état fondamental ou dans un état excité.

1.3.3.1 L'ion accepteur se trouve initialement dans son état fondamental

L'énergie libérée par un ion donneur situé dans son premier état excité (E_{D1}), va promouvoir un deuxième ion (accepteur) situé dans son état fondamental (E_{A0}) vers l'état E_{A1} (Figure 11).

Ce transfert d'énergie, mis en jeu dans le cas des guides d'onde dopés Er^{3+} (Cf. Chap. IV), peut prendre fin lorsque l'énergie transférée se retrouve piégée par une impureté. Dans le cas d'un codopage $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, l'énergie libérée par l'ion donneur Yb^{3+} va renforcer l'énergie d'excitation de l'ion accepteur Er^{3+} (Cf. Chap. IV).

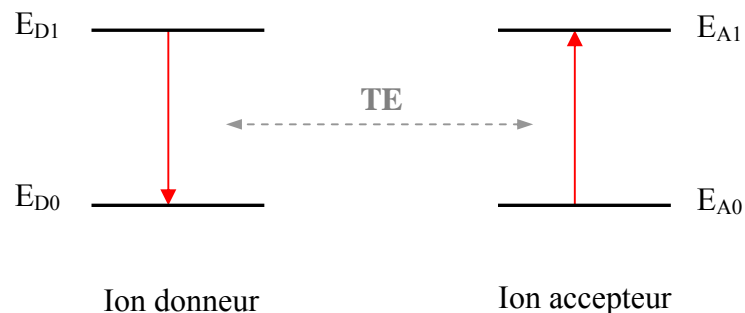


Figure 11: Principe général d'un transfert d'énergie (TE).

Le transfert d'énergie est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre E_D (excité initial) et E_D (fondamental) (Figure 12). Ce mécanisme est mis en jeu dans le cas des guides d'onde codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ (Cf. Chap. IV). Quand ce transfert a lieu entre deux ions de même nature, on parlera d'auto-extinction.

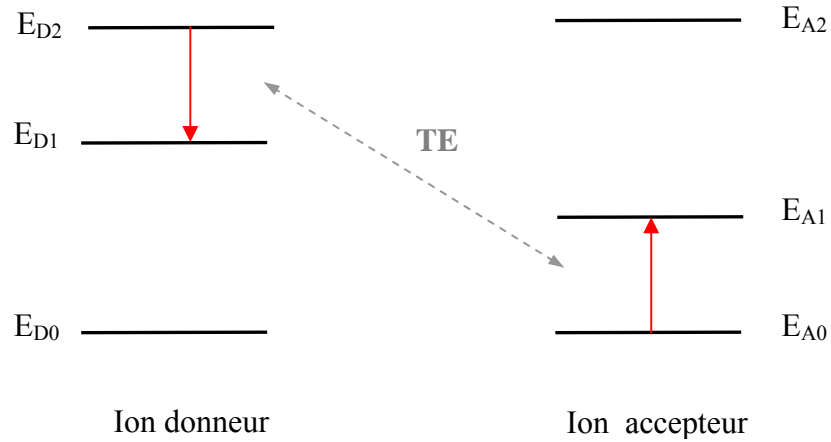


Figure 12 : Principe d'un transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée.

1.3.3.2 L'ion accepteur se trouve initialement dans un état excité

L'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) se produit entre deux ions se trouvant dans un état excité (Figure 13).

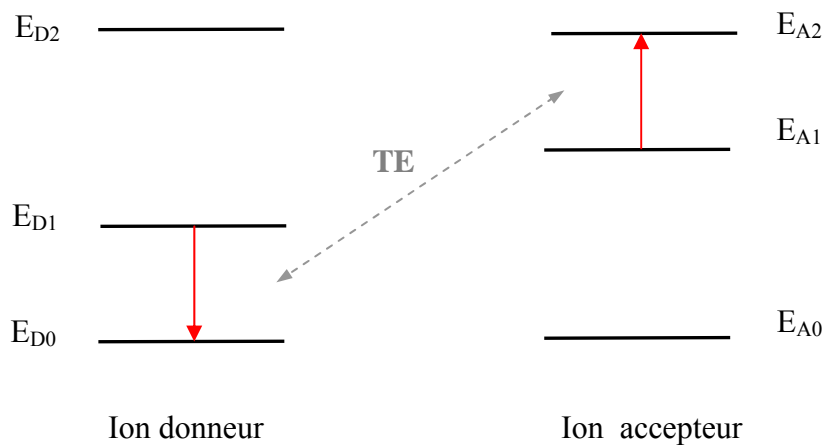


Figure 13 : Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE).

Ce type de transfert d'énergie conduit à des émissions à partir d'un niveau d'énergie supérieur au niveau excité initialement. Ce processus est observé dans les verres de fluorures dopés Er^{3+} (Cf. Chap. IV).

Les transferts d'énergie sont des phénomènes importants dans le cas de systèmes amplificateurs. En effet, ils peuvent accroître ou bien éteindre la fluorescence responsable de l'amplification.

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la diffusion d'ions dopants dans la matrice vitreuse lors de l'échange ionique dépendait de paramètres clés tels que la température et la durée de l'échange. La présentation des mécanismes d'échange servira de base pour l'échange anionique entre les ions fluor et les ions chlore sur verres de fluorures. L'atténuation du signal, dans ce type de structure guidante, est principalement due à des défauts présents à la surface du guide.

Dans une seconde partie, les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions TR ont été présentés, en introduisant la notion de transition entre les niveaux d'énergie qui est à l'origine du processus de l'émission stimulée. Les différents processus responsables de l'extinction de fluorescence, notamment les transitions multiphonon et les transferts d'énergie, ont également été abordés.

Bibliographie :

- [1] I. & M. Joindot dans "Les télécommunications par fibre optique", Ed Dunod et CNET-ENST, Paris (1996) 1-2.
- [2] Y. Gao, B. Boulard, M. Lemeti, R. Rimet, P. Loeffler, H. Poignant, J. Non-Cryst. Solids, 256-257 (1999) 183-188.
- [3] Y.B. Choi, S.J. Park, K.S. Shin, K.T. Jeong, S.H. Cho, D.C. Moon, APCC/OECC'99, Fifth Asia-Pacific Conference on Communications and Fourth Optoelectronics and Communications Conference, 2 (1999) 1634-1635.
- [4] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, Opt. Lett., Vol.21, No. 21, 1996.
- [5] K. Hirao, T. Mitsuyu, J. Si, J. Qiu, in "Active Glass for Photonic Devices : Photoinduced Structures and Their Application" Springer-Verlag, New York, (2001).
- [6] S.A. Campbell : The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, 2nd Ed.Oxford, New York, (2001) 39-65.
- [7] J.L. Jackel, R.V. Ramaswamy, S.P. Lyman, App. Phys. Lett., 38, (1981) 509.
- [8] J. Ballato, R.E. Riman, and E. Snitzer, J. Non Cryst. Solids, 213-214 (1997) 126-136.
- [9] R.G. Hunsperger, "Integrated Optics : Theory and Technology", 5th Ed. Springer-Verlag, New York, (2002) 31-42.
- [10] J. Philibert in "Diffusion et transport de matière dans les solides", Ed de physique (1990).
- [11] M. Hafich, D. Chen, J. Hubert, Appl. Phys. Lett., 33, (1978) 997.

- [12] T. Tamir, "Guided-wave optoelectronics", Springer-Verlag (1988).
- [13] P.K. Tien, Rev. Mod. Phys., 49 (1977) 361.
- [14] E. Pelletier, F. Flory and Y. Hu, Appl. Opt., 28 (1989) 2918.
- [15] R. Ulrich, J. Opt. Soc. Am., 60 (1970) 1337.
- [16] C. Urlacher, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I (1996).
- [17] T. Suhara, H. Nishihara, M. Haruna, "Optical Integrated Circuits", McGraw-Hill Book Company, NY (1987).
- [18] P.K. Tien, R. Ulrich and R.J. Martin, Appl. Phys. Lett., 14 (1969) 291.

CHAPITRE II

GUIDES D'ONDE PLANS

PAR ÉCHANGE F/CI

II.1 Introduction

L'objectif de ces travaux est la préparation et la caractérisation de structures guidantes planaires actives sur verres de fluorures par échange ionique.

Les guides d'onde fabriqués par cette technique ont fait l'objet de nombreuses études depuis les années 80 [1]. Aujourd'hui, la réalisation de guides d'onde sur verres de silicates [2] et de phosphates [3] est bien maîtrisée. L'échange ionique a permis notamment la réalisation de très bons guides amplificateurs dans des verres de phosphates [4].

En ce qui concerne les verres de fluorures, des guides ont déjà été préparés par échanges cationiques à partir d'une source solide, par diffusion d'un film d'AgF [5], et à partir de bains minéraux ou organiques [6, 7]. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des guides réalisés par échange du sodium contenu dans le verre de fluorures, par du lithium provenant d'un bain de palmitate de lithium pur [7, 8]. Cependant, la présence systématique de vibreurs parasites OH, dont l'origine est restée indéterminée, n'a pas permis de poursuivre dans cette voie.

La conductivité des verres de fluorures est faible et essentiellement de type anionique. Cependant, elle a permis d'envisager la réalisation de guides par échanges anioniques. Grâce à la relative mobilité des ions F⁻, la diffusion anionique dans ces verres peut être considérée comme plus aisée que la diffusion cationique. Des guides canaux ont été obtenus par substitution des ions F⁻ par les ions Cl⁻ provenant de HCl gazeux [9]. Parmi toutes les techniques, l'échange F⁻/Cl⁻ s'est révélée la plus adaptée au cas particulier des verres de fluorures. De plus, l'énergie de phonon associée aux vibrations des liaisons métal-chlore étant plus faible que celle associée aux liaisons métal-fluor, les rendements de fluorescence des ions de terres-rares dans ces structures guidantes fluorochlorées sont a priori améliorés. L'échange F⁻/Cl⁻ a donc été choisi pour cette étude afin de développer des guides actifs pour l'optique intégrée.

Dans ce chapitre, les différentes étapes permettant la réalisation de guides d'onde plans sont tout d'abord présentées. La synthèse du substrat, la préparation de surface, le protocole expérimental correspondant aux différents échanges puis le conditionnement des faces d'entrée et de sortie du guide pour les caractérisations optiques sont décrites. Le contrôle du débit de HF gazeux, paramètre important pour assurer la reproductibilité des échanges, fait

l'objet d'une attention particulière. Puis, les guides sont caractérisés optiquement afin de déterminer les meilleures conditions de température de l'échange.

Le procédé d'échange inverse est ensuite étudié pour réaliser d'une part, une protection totale de la surface du guide vis-à-vis de l'atmosphère et, d'autre part, un enterrage optique permettant de s'affranchir des pertes occasionnées par les défauts de surface. Enfin nous définissons les paramètres d'échange ionique pour la réalisation d'un guide monomode pour la bande XS ($\lambda = 1,3 \mu\text{m}$) et la bande C ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) des télécommunications.

II.2 Réalisation de guides d'onde plans par échange F⁻/Cl⁻

II.2.1 Préparation du substrat

Les guides d'onde sont réalisés par échange ionique F⁻/Cl⁻ sur des échantillons de verre ZBLA de composition 57% ZrF₄, 34% BaF₂, (5-x)% LaF₃, 4% AlF₃, x% (TR)F₃ en pourcentage molaire. Dans ces travaux, ces verres seront dopés par les éléments TR erbium, cérium et ytterbium par substitution du lanthane.

La composition du verre ZBLA est particulièrement stable et ses propriétés sont rassemblées dans le tableau suivant :

Température de transition vitreuse (T_g)	$307 \pm 1^\circ\text{C}$
Température de cristallisation (T_x)	$392 \pm 2^\circ\text{C}$
Indice de réfraction à 589,6 nm	$n = 1,516 \pm 0.001$
Masse volumique à 19°C	$\rho = 4,58 \text{ g/cm}^3$
Energie de phonon	$\cong 580 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 1 : Caractéristiques physiques du verre ZBLA.

II.2.1.1 Synthèse du substrat

Les substrats doivent être de qualité optique afin de minimiser les pertes dues au matériau. Ainsi, les verres synthétisés doivent présenter une bonne homogénéité de l'indice de réfraction, appréciable à l'œil nu, et un très faible niveau d'impuretés chimiques et de points diffusants.

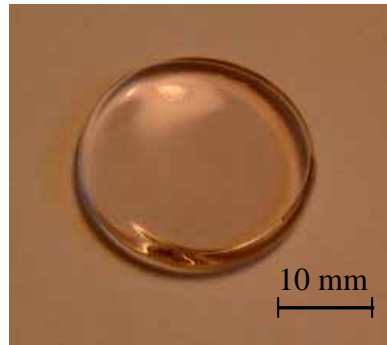


Figure 1 : Verre ZBLA dopé 1% Er³⁺.

Les verres ZBLA sont synthétisés en boîte à gant, sous une atmosphère d'argon sec pour éviter toute contamination du matériau par les ions hydroxydes OH⁻, à partir de poudres et de cristaux de fluorures suprapurs (produits Astron, qualité 99,99%). Le mode opératoire complet est décrit à l'annexe I. Le verre obtenu, présenté sur la figure 1, se présente sous la forme d'une pastille de diamètre 25 mm et d'épaisseur d'environ 4 mm.

II.2.1.2 Préparation de la surface

La préparation de surface ainsi que le conditionnement des arêtes de l'échantillon sont réalisés au Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation (LETI) à Grenoble.

La préparation de la surface du substrat est une étape cruciale pour obtenir des guides aux propriétés optiques optimales. La surface sur laquelle doit se faire l'échange ionique doit donc être d'excellente qualité afin d'éviter des défauts dans la structure guidante. Ces défauts peuvent être responsables des pertes d'énergie lumineuse lors du guidage du signal.

Sachant que le matériau est fragile aux impacts mécaniques, légèrement hygroscopique et sensible aux agents chimiques tels que les acides ainsi qu'à certaines résines, la préparation de la surface du verre est une étape critique.

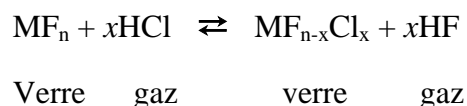
Les échantillons sont placés dans des satellites en matériau polymère (PVC) et maintenus par aspiration pour un polissage double face. Cette technique évite l'utilisation de résine pour fixer l'échantillon. En effet, de très faibles résidus de résine, incrustés sur les côtés du verre, se décomposent sous l'effet de la température pendant le procédé d'échange ionique, donnant une teinte légèrement noire à l'ensemble de l'échantillon.

Dans un premier temps, les substrats ZBLA sont rodés par des disques de polissage de carbure de silicium allant de 30 à 9 μm , jusqu'à l'élimination complète des bulles formées pendant la synthèse du verre. Ensuite une phase de polissage mécano-chimique permet d'améliorer le parallélisme et d'obtenir une faible rugosité de surface. L'abrasif utilisé pour le polissage est une solution de silice en suspension colloïdale. Une dernière étape de finition permet d'obtenir une rugosité voisine de 3 \AA RMS (mesurée avec un interféromètre optique "micromap") par polissage mécanique utilisant du diamant de diamètre 0,1 μm . L'échantillon d'épaisseur 2 mm est alors prêt pour les expériences d'échanges ioniques.

II.2.2 Fabrication du guide d'onde

Les expériences d'échange ionique visant la fabrication et la protection des guides sont réalisées sur un échantillon de verre ZBLA, à une température inférieure à la température de transition vitreuse du verre ($T_g(\text{ZBLA}) = 307^\circ\text{C}$).

Les réactions d'échanges F/Cl⁻ à la surface du verre fluoré sont réversibles et suivent l'équation suivante :



M représente tous les cations dans le verre.

II.2.2.1 Formation du guide

Lors de l'échange F/Cl⁻, l'ion chlore plus polarisable mais aussi beaucoup plus gros ($r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$) que l'ion fluor ($r_{F^-} = 1,36 \text{ \AA}$), va diffuser dans la matrice en engendrant une variation de la composition du verre et la formation de contraintes de compressions. Ces deux phénomènes vont provoquer un changement de l'indice et créer ainsi une structure guidante fluorochlorée à gradient d'indice. Une étude concernant la structure des verres de fluorozirconates a montré que ce sont les ions fluor terminaux liés au zirconium qui sont substitués en premier [10].

La diffusion des ions chlore dans le verre a été analysée au cours de précédents travaux [11], par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS). Cette technique consiste en une abrasion des couches atomiques superficielles successives, par un faisceau d'ions oxygènes. Les éléments ionisés sont ensuite analysés par un spectromètre de masse (séparation des ions de rapport m/e différents). Les résultats ont montré que le phénomène mis en jeu lors de cet échange n'est pas en accord avec les lois de Fick. En effet, le profil de diffusion des ions chlore, présenté sur la figure 2, peut être séparé en deux étapes bien distinctes :

- Une réaction chimique formant un plateau de concentration en ion chlore à la surface du verre. La largeur du plateau est proportionnelle à la durée du traitement par HCl gazeux. L'analyse chimique par microsonde électronique de la surface de ce verre [11] a montré que sur un palier d'environ $1,2 \mu\text{m}$, 18 à 19% des ions fluors sont remplacés par des ions chlore.
- Une diffusion classique des ions chlore, plus profondément dans l'échantillon.

Ce profil de diffusion particulier, attribué à la différence de taille entre les ions échangés, a déjà été observé au cours des échanges cationiques Na⁺/Rb⁺ et Na⁺/Cs⁺ [12].

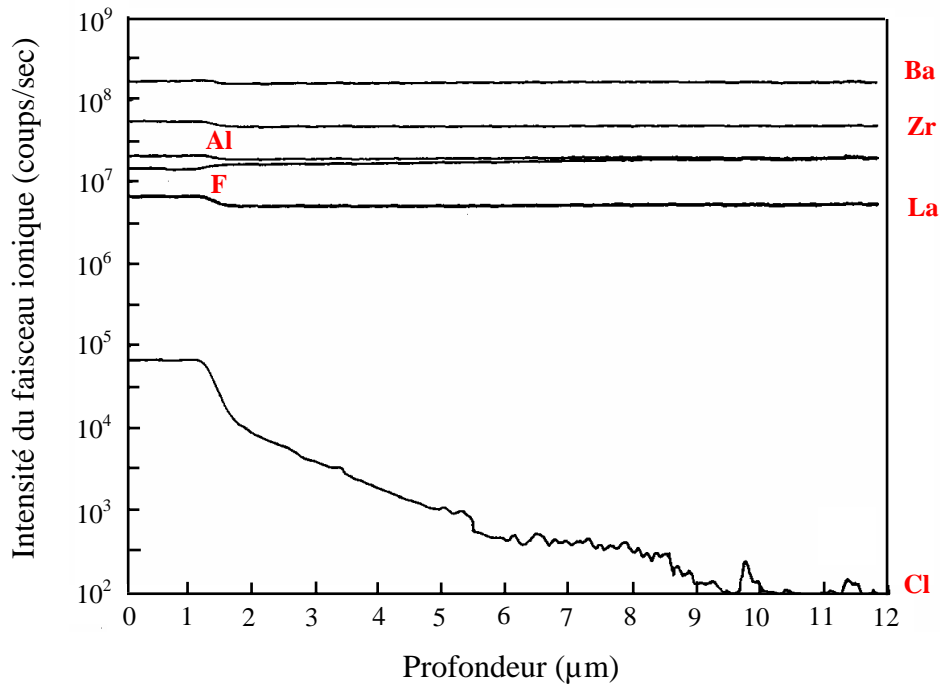


Figure 2 : Profils de concentration obtenus par analyse SIMS d'un verre ZBLA traité par HCl gazeux pendant 10,5 heures à 250°C.

II.2.3.2 Protection chimique du guide

Lors de l'échange ionique inverse Cl⁻/F⁻ (Figure 3), les ions chlore à la surface du verre sont substitués partiellement par des ions fluor provenant d'un courant de gaz HF.

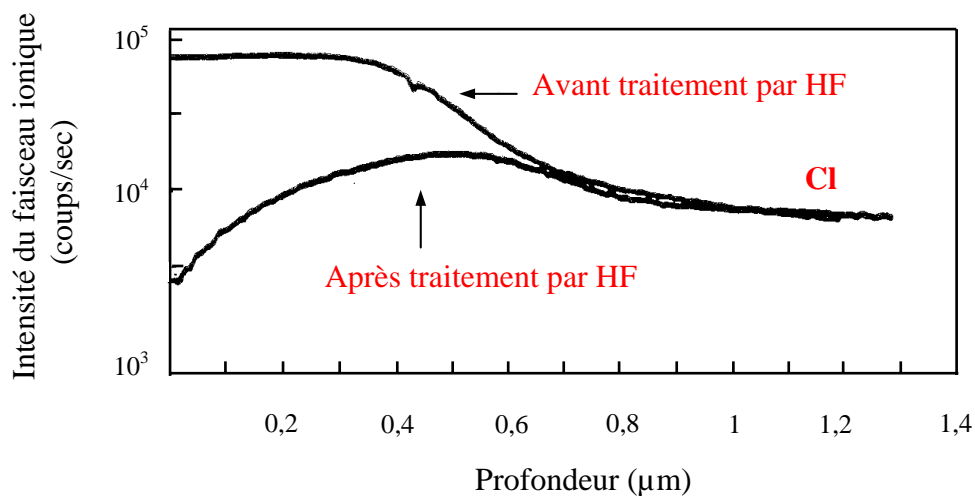


Figure 3 : Comparaison des profils de concentration de Cl⁻ obtenus par analyse SIMS sur un verre avant et après traitement sous HF gazeux pendant 2 heures à 250°C.

Cette deuxième étape permet la protection des guides d'onde vis-à-vis de l'hydrolyse. Il est bien connu que la présence d'ions chlore rend la surface du verre plus sensible à la corrosion par l'humidité ambiante [13]. Cette protection de surface rend les échantillons moins fragiles pour les étapes de préparation et de caractérisation des guides.

II.2.2.3 Mode opératoire

Les différentes étapes du procédé d'échange ionique sont réalisées en salle blanche de classe 10000 (moins de 10000 particules de plus de 0,5 μm par pied cube) afin de réduire au maximum le nombre de poussières qui pourraient endommager la qualité de surface du guide.

La première étape dans le procédé d'échange ionique consiste à nettoyer l'échantillon à l'éthanol afin d'éliminer toute trace de particules. L'échantillon placé dans une nacelle d'alumine est ensuite introduit dans l'enceinte réactionnelle. Les deux échanges ioniques sont réalisés *in situ* dans l'appareillage décrit à la figure 4. Afin d'éviter toute pollution liée à la dégradation de l'appareillage par attaque des gaz HCl et HF, le système d'échange est constitué essentiellement de matériaux inertes à ces gaz, à savoir l'alumine et le téflon.

Le montage (Figure 4) peut être séparé en trois parties:

- ◆ Les arrivées de gaz (conduits en Téflon) :
 - acide chlorhydrique gazeux (HCl).
 - acide fluorhydrique gazeux (HF) produit par dissociation du composé minéral KF, 2HF à la température de 110°C. Son flux est contrôlé par dosage en sortie de l'enceinte réactionnelle.
 - argon (Ar) desséché lors de son passage au travers du pentoxyde de phosphate (P_2O_5).

- ◆ L'enceinte réactionnelle, constituée d'un tube d'alumine pouvant contenir 2 litres de gaz, placé dans un four résistif.

- ◆ Les pièges pour la destruction des gaz : les gaz HCl et HF, en excès ou produits par la réaction d'échange, sont détruits à la sortie du montage lors de leur passage dans trois solutions de soude.

Avant de réaliser les différents échanges ioniques, l'enceinte est purgée par un courant d'argon pendant quelques heures. Cette étape évite un éventuel échange ionique entre les ions F^- du verre et les ions OH^- de l'atmosphère ambiante, introduite dans l'enceinte réactionnelle lors de la mise en place de l'échantillon de verre.

Celui-ci est tout d'abord traité par le gaz HCl ($\cong 1,5$ l/h) dilué par de l'argon ($\cong 4$ l/h). A la fin du traitement, l'enceinte est de nouveau purgée par un balayage d'argon pendant 1 h. L'échantillon peut alors être traité par le gaz HF pour l'échange inverse. Le gaz HF obtenu par dissociation de $(KF, 2HF)$ est entraîné par un courant d'argon ($\cong 4$ l/h).

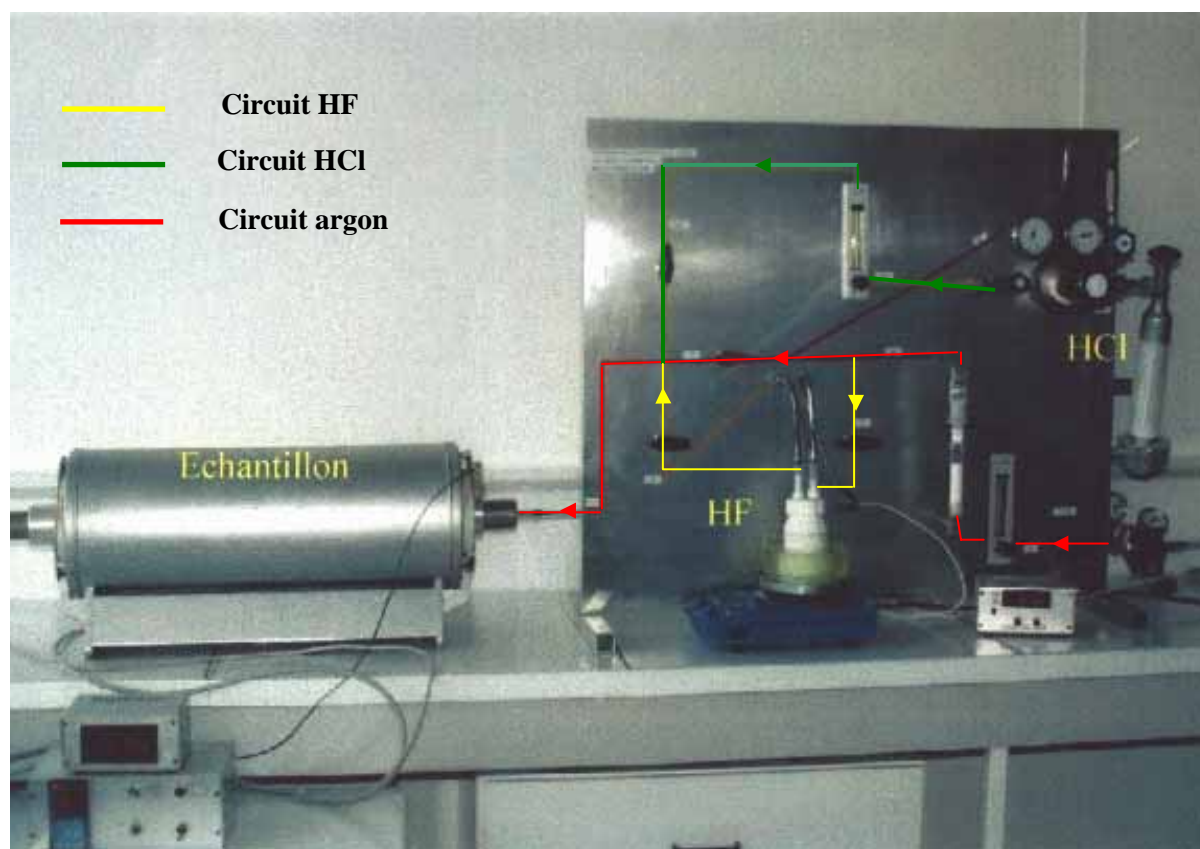


Figure 4 : Montage expérimental d'échange ionique $F^- \leftrightarrow Cl^-$ sur verre de fluorures.

II.2.2.4 Contrôle du débit du HF gazeux

La figure 5 représente le débit de HF gazeux en fonction du temps de traitement lors du second échange ionique. Le débit évolue constamment au cours du temps, ce qui constitue une source d'instabilité du mode opératoire et donc de manque de reproductibilité des résultats.

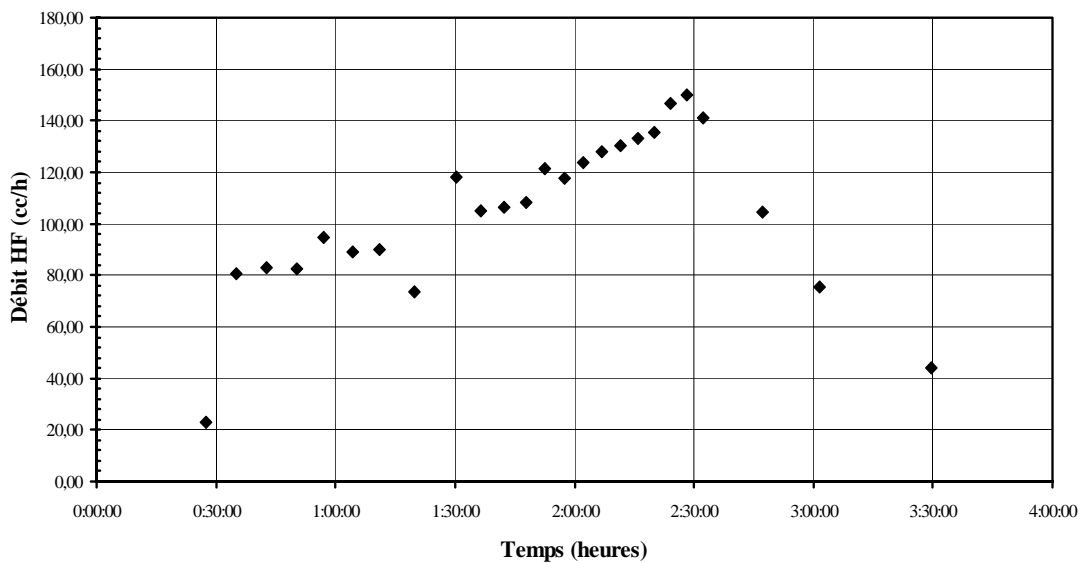


Figure 5 : Evolution du débit de gaz HF (cm^3/h) en sortie d'enceinte réactionnelle.

L'arrivée de HF est coupée à $t = 2 \text{ h } 30 \text{ min}$.

La lente stabilisation du débit est attribuée à une condensation observée du gaz HF le long du tube de sortie du récipient de (KF, 2HF). Ainsi, en raccourcissant de moitié la longueur des conduits, et donc en limitant les phénomènes de condensation, on a favorisé la stabilisation du débit de HF gazeux à l'entrée de l'enceinte réactionnelle. D'autre part, le composé minéral (KF, 2HF) a été chauffé 2 h avant le début de l'échange contre 30 minutes auparavant, permettant une dissociation optimisée du composé.

La figure 6 représente le débit de HF gazeux au cours du temps après modification du montage et du protocole de production de HF. On constate que les modifications apportées permettent de contrôler le débit à un niveau constant à partir de $t = 1 \text{ heure}$.

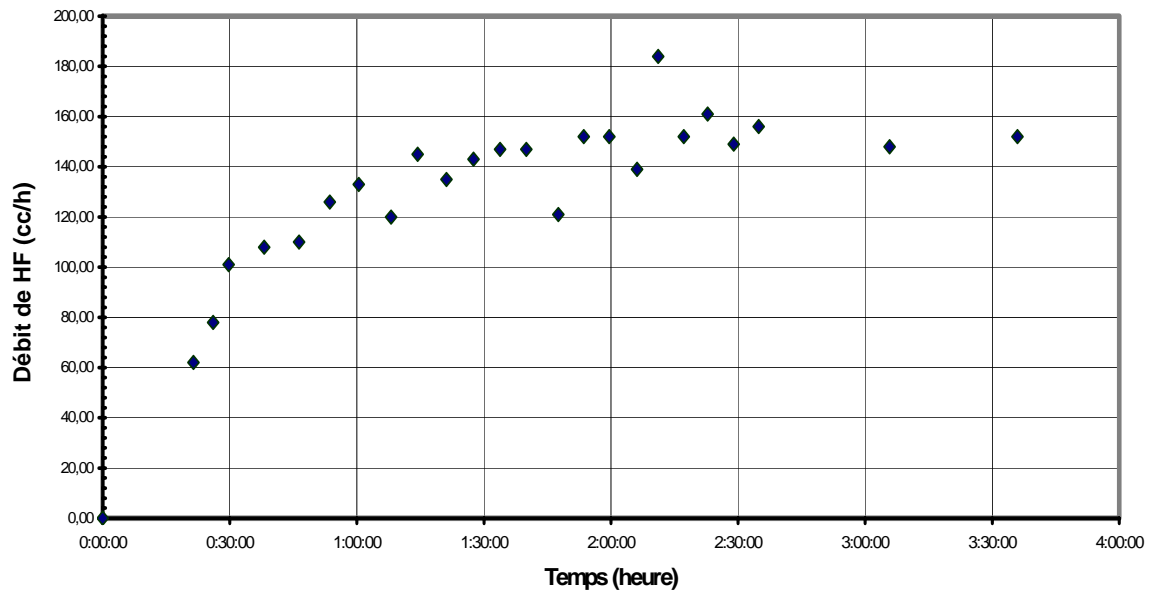


Figure 6 : Evolution du débit de HF gazeux (cm^3/h) ($\cong 4 \text{ l/h}$) après optimiation du montage et de production de HF gaz.

II.2.3 Conditionnement des faces d'entrée et de sortie du guide

Cette étape, très technique, est cruciale pour pouvoir ensuite caractériser les guides optiques en champ proche et valider les étapes de synthèse des substrats et d'étude des mécanismes d'échange ionique.

II.2.3.1 Découpe des substrats

Les substrats sont tout d'abord découpés perpendiculairement à l'axe des futurs guides, à l'aide d'une scie à lame à grains fins ($6 \mu\text{m}$). Cette découpe se faisant sous eau, les substrats sont préalablement protégés avec une couche de résine. Le choix de la résine est important pour éviter l'altération du guide. Le choix s'est porté sur la paraffine qui, hydrophobe, évite la corrosion par ions hydroxyle de la surface de l'échantillon. La paraffine est à la fois très fluide et soluble dans l'alcool. Après découpe, les échantillons ont une longueur finale de 16 à 20 mm.

II.2.3.2 Polissage des arêtes

Les substrats sont collés par bloc de quatre, entre deux cales de verre (Figure 7), de manière à polir collectivement les faces d'entrée et de sortie.

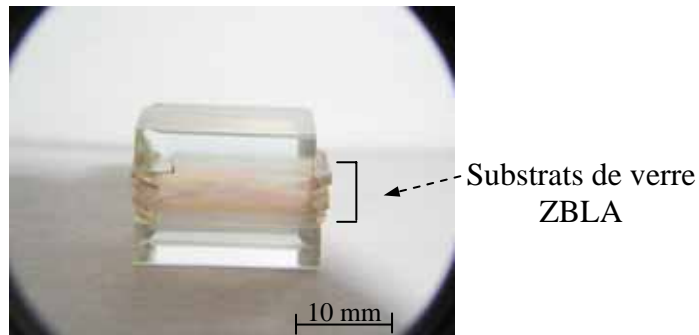
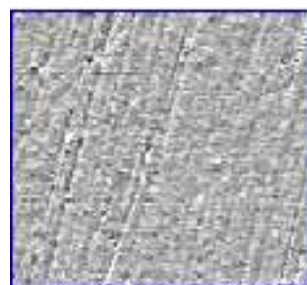
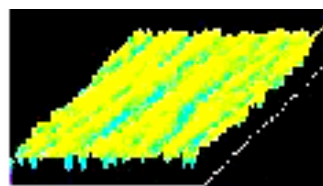


Figure 7 : Bloc de quatre substrats ZBLA entre deux cales en verre pour le polissage des arêtes.

La largeur du joint de colle entre les substrats est d'environ 15 μm . Le polissage est réalisé jusqu'à un grain de 1 μm , sur support dur, de manière à avoir des arêtes vives et sans écaillage. Un polissage de finition est ensuite effectué sur support souple. A la fin du polissage, la rugosité moyenne des faces d'entrée et sortie du guide est de 19 \AA RMS, comme indiqué à la figure 8.



60,80 μm x 57,82 μm



- Rugosité : 19,1 \AA RMS

Figure 8 : Rugosité des arêtes du substrat ZBLA après polissage, obtenue au microscope interférométrique "micromap".

II.3 Température de traitement sous HCl gazeux

Le procédé d'échange ionique dépend essentiellement de deux paramètres : la température et le temps [11]. Nous avons cherché à déterminer le temps d'échange F/Cl nécessaire pour obtenir un guide monomode aux longueurs d'onde étudiées. Pour cela, nous avons mené des études sur le paramètre température pour établir un meilleur compromis entre la durée de l'échange et la qualité du guide obtenu. Quoi qu'il en soit, la température de l'échange inverse ne pourra pas dépasser 300°C, la température de transition vitreuse du verre substrat étant de 307°C.

II.3.1 Guides réalisés à la température de 280°C

Nous avons vu précédemment que le coefficient de diffusion de l'ion dopant, défini dans l'équation (I-2), dépendait de la température d'échange. Dans un premier temps, les échanges F/Cl ont donc été réalisés à la température de 280°C afin de favoriser la diffusion de l'ion chlore dans le verre.

II.3.1.1 Caractérisations optiques

Après échange ionique par HCl gazeux, les structures guidantes sont caractérisées par une analyse en champ proche à $\lambda = 633$ nm. La figure 9 montre que deux guides sont obtenus pour un échantillon traité 2 h HCl à 280°C. L'un se situe sous la surface du verre et le second est plus confiné, en profondeur.

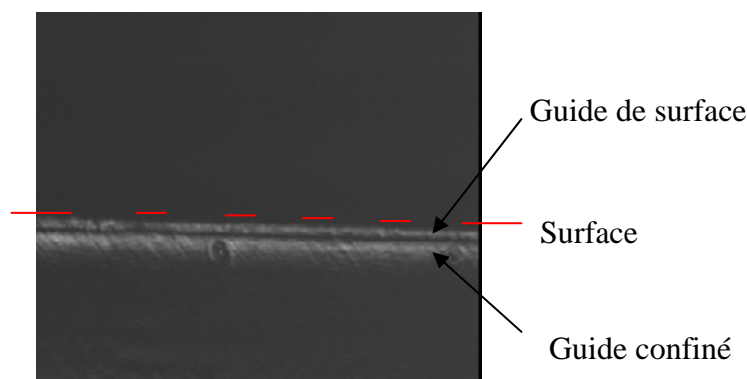


Figure 9 : Image en champ proche à 633 nm d'un verre échangé pendant 2 h par un courant de gaz HCl.

Les structures fluorochlorées sont caractérisées dans un deuxième temps par observation des m-lines à la longueur d'onde de 633 nm. Le nombre de mode observés pour différents temps de traitements par HCl gazeux est rassemblé dans le tableau suivant :

Traitements		Durée (heures)		Guide de surface	Guide confiné
				Nombre de mode à $\lambda = 633 \text{ nm}$	
HCl		2		1	2
HCl		3,5		1	3
HCl	HF	3,5	2	1	3

Tableau 2 : Nombre de mode guidé observé à $\lambda = 633 \text{ nm}$ en fonction de la durée de l'échange ionique dans un verre de fluorures.

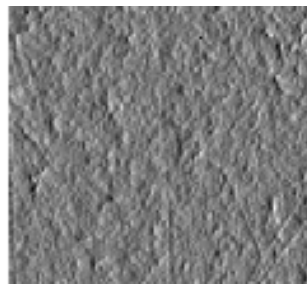
Un échantillon ZBLA, échangé par HCl gazeux à 280°C pendant 2 h, présente 3 modes à 633 nm, dont 1 est attribué à un guide de surface et 2 autres au guide confiné. Un mode de surface est toujours observé pour un traitement HCl d'au moins 2 h. Un polissage de la surface de l'échantillon sur une profondeur d'environ 0,5 μm , provoque la disparition du mode attribué au guide de surface. Ce résultat a été observé sur tous les échantillons échangés à la température de 280°C. Lorsqu'un échantillon est traité 3,5 h par HCl, suivi d'un traitement de 2 h par HF à 280°C, un même nombre de mode ("1 surface + 3 confinés") est détecté avant et après l'échange inverse.

Pour des températures d'échanges HCl élevées (280°C), la concentration en chlore à la surface de la structure fluorochlorée induit des contraintes importantes, provoquant le guidage de la lumière à la surface du verre. En effet, quelle que soit la durée du traitement sous HCl, 1 mode de surface est toujours détecté par spectroscopie des m-lines.

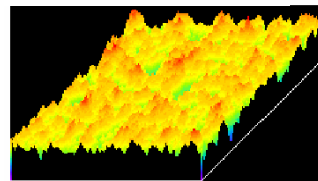
La formation de contraintes est due à la différence de volume entre les ions Cl⁻ et les ions F⁻. Elle peut être corrélée au palier de concentration en ion chlore détecté à la surface du guide par analyses SIMS (Figure 2). Un traitement par HF gazeux ne permet pas d'atténuer les contraintes créées en surface.

II.3.1.2 Analyse de l'état de surface

La rugosité des échantillons avant et après échange a été analysée à l'aide d'un microscope interférométrique. La figure 10 présente les images de l'analyse, obtenues après échange.



60,80 μm x 57,82 μm



- Rugosité : 54,3 Å RMS

Figure 10 : Analyse au microscope interférométrique de la rugosité de surface d'un échantillon échangé pendant 2 h HCl à 280°C.

La surface du matériau après échange présente une rugosité de 54 Å, pour un traitement de 2 h HCl, alors qu'elle n'était que de 3 Å avant l'échange.

Ainsi, dans le cas d'un traitement HCl à 280°C, la grande différence de taille entre les ions Cl⁻ et F⁻ induit des contraintes de surface, mais également une augmentation de la rugosité à la surface du guide.

II.3.2 Guides réalisés à la température de 250°C

Pour diminuer les contraintes à la surface du guide, les températures de traitement HCl ont été fixées à 250°C. Par rapport aux échanges effectués à 280°C, un nombre équivalent de mode peut être obtenu à 250°C à condition d'augmenter la durée de l'expérience.

Le tableau 3 rassemble les résultats obtenus par la technique m-lines pour différents temps de traitement par HCl gazeux :

Traitements		Durée (heures)		Guide de surface	Guide confiné
				Nombre de mode à $\lambda = 633 \text{ nm}$:	
HCl		2		0	1
HCl		5		1	2
HCl	HF	5	5 mn	0	2
HCl	HF	5	2	0	2

Tableau 3 : Nombre de mode guidé observés à $\lambda = 633 \text{ nm}$ en fonction de la durée de l'échange ionique dans un verre de fluorures.

Après un traitement de 2 h HCl, 1 seul mode est observé. Il est attribué à un guide confiné. La figure 11 présente l'image du guide observé après un tel traitement, lors d'une analyse en champ proche à 633 nm. Pour une température d'échange de 250°C, les contraintes de surface créées par un traitement HCl de courte durée (< 2 h) ne sont pas suffisamment importantes pour former un guide de surface.

Par contre, pour des temps de traitement HCl supérieurs à 2 h, un mode de surface est détecté. Après un traitement de 5 h HCl, par exemple, 3 modes sont observés aux m-lines, dont 1 de surface. Cependant, lorsque cet échange est suivi d'un traitement HF gazeux de 5 minutes, le mode de surface disparaît, alors que les modes du guide confiné sont toujours présents. L'échange par HF est rapide et permet d'éliminer facilement le mode de surface.

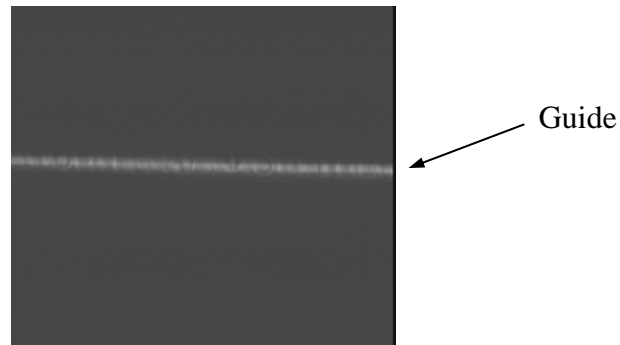


Figure 11 : Image obtenue en champ proche à 633 nm, d'un verre échangé pendant 2 h sous HCl à 250°C

Il faut noter que pour les deux températures de fabrication des guides (traitements HCl à 250°C et 280°C), l'échange inverse permet d'affiner les lignes noires observées aux m-lines. Ce résultat valide le fait que l'échange inverse améliore la qualité des guides [14].

II.3.3 Conclusion sur les échanges à 250°C et 280°C

Les différents résultats obtenus pour les deux températures d'échanges (250°C et 280°C) confirment que les échanges à haute température permettent une meilleure mobilité du chlore dans le verre. Cependant, ils induisent davantage de contraintes en surface. Celles-ci sont attribuées à la différence de taille entre les ions à diffuser (Cl^-) et les ions à échanger (F^-) et sont directement reliées à la présence d'un plateau de concentration en ions chlore à la surface du verre. Nous avons vu que les contraintes de surface d'un guide fabriqué à 250°C peuvent être atténuées lors de l'échange inverse par HF, alors qu'elles ne le sont pas pour un guide fabriqué à 280°C.

Pour assurer la qualité du guide, la température du traitement par HCl a donc été fixée à 250°C.

II.3.4 Echanges ioniques sur autres verres de fluorures

Pour favoriser les rendements quantiques des guides dopés, nous nous sommes intéressés à des matrices fluorées possédant de faibles énergies de phonon. Les verres BIG (510 cm^{-1}), de composition $30\text{BaF}_2\text{-}18\text{InF}_3\text{-}12\text{GaF}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}10\text{LuF}_3\text{-}10\text{GdF}_3$, et les verres ZnSB (455 cm^{-1}), de composition $60\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$, ont été étudiés [13, 15].

Des échanges ioniques F/Cl ont tout d'abord été réalisés sur un verre BIG. Lors du traitement, la surface de l'échantillon devient opaque et déliquescence et ce, quels que soient les paramètres d'échange. L'analyse de cette solution de surface a permis de détecter la présence des éléments zinc et indium. Lors des échanges ioniques, le chlore se combine probablement à la surface du verre avec les éléments indium et zinc pour donner au final des composés déliquescents InCl_3 et ZnCl_2 .

Des échanges ont également été réalisés sur le verre ZnSB. Des résultats identiques aux échanges réalisés sur les verres BIG ont pu être observés. La formation de la couche déliquescence est due cette fois-ci uniquement à l'élément zinc.

Les matrices vitreuses à base d'indium et de zinc acceptent donc difficilement l'introduction de chlore dans leur réseau. La formation de composés déliquescents et la modification de la structure vitreuse à la surface de l'échantillon font que les études d'échange F/Cl n'ont pas pu se poursuivre sur ces matériaux.

II.4 Durabilité chimique de la couche de passivation

Nous avons vu qu'il était possible de substituer partiellement les ions chlore présents à la surface du guide, par les ions fluor provenant du HF gazeux, lors d'un échange inverse Cl/F. En l'absence de cette étape, un blanchiment de la surface du guide apparaît lorsqu'il se trouve au contact de l'air ambiant, correspondant à un début d'hydroxylation de la zone échangée. Cette attaque de surface est non seulement détectée à l'œil nu, mais également par spectroscopie infrarouge par la présence de bandes d'absorption à $2,9 \mu\text{m}$ caractéristiques de la vibration de la liaison O-H.

Il s'est avéré nécessaire d'évaluer la durabilité de la couche fluorée régénérée à la surface du guide vis-à-vis de l'air et face à l'eau. Les analyses ont été réalisées par spectrométrie infrarouge sur un échantillon de composition 57% ZrF₄, 34% BaF₂, 4% AlF₃, 4% CeF₃ et 1% ErF₃ en pourcentage molaire. Le choix de cette composition sera justifié dans le chapitre IV.

II.4.1 Durabilité face à l'air

Un échange inverse inférieur à 2 h n'est pas suffisant pour protéger le guide d'une attaque corrosive. On remarque en effet un début de blanchiment de la surface de l'échantillon dès qu'il se trouve au contact de l'air.

La figure 12 représente le spectre de transmission infrarouge, d'un échantillon traité 8 h HCl puis 2 h HF à 250°C et exposé 8 jours à l'air ambiant.

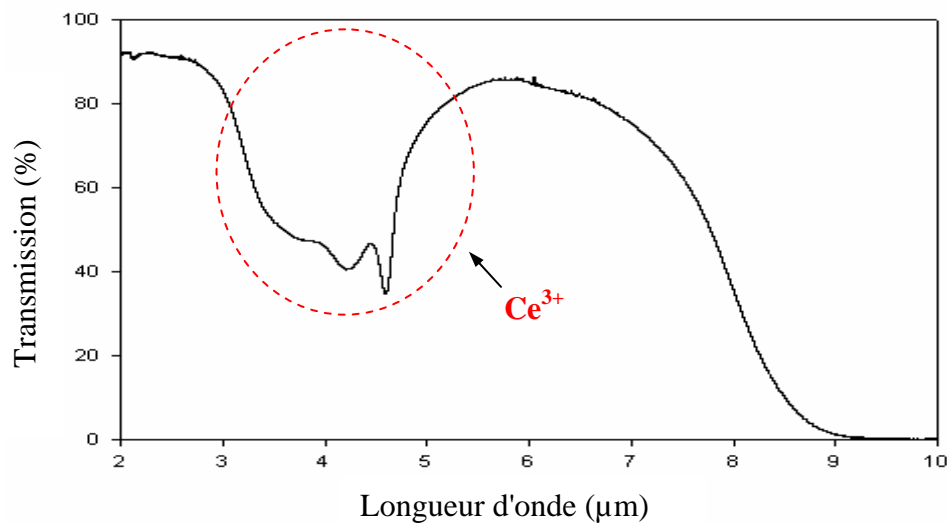


Figure 12 : Spectre de transmission infrarouge d'un échantillon ZBLA 4% Ce³⁺, 1% Er³⁺, enregistré 8 jours après un traitement 8 h HCl et 2 h HF à 250°C.

Le spectre obtenu est identique à celui enregistré juste après traitement. Ce spectre montre une large bande d'absorption située autour de 4 µm, avec deux pics à 4,2 µm et 4,6 µm, attribuée au cérium contenu dans le verre. La bande caractéristique de la vibration O-H n'est pas observée. Ce test montre l'efficacité d'un traitement de 2 heures HF gazeux pour protéger le guide contre la corrosion.

II.4.2 Durabilité face à l'eau

L'efficacité de la couche de passivation a été vérifiée par un traitement plus draconien en immergeant l'échantillon dans de l'eau distillée, sous agitation. Des spectres d'absorption ont été enregistrés après 2 h et 8 h d'immersion (Figure 13).

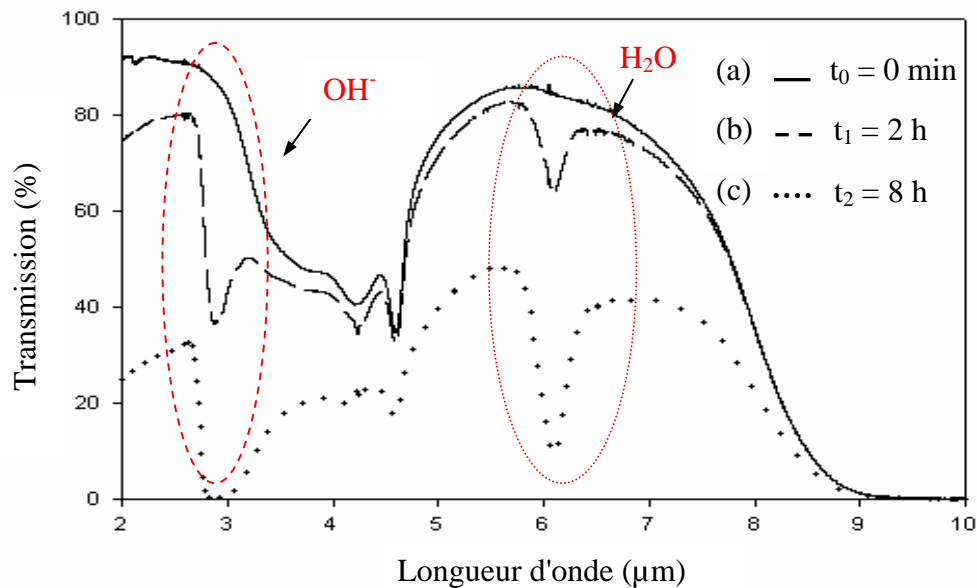


Figure 13 : Evolution de la transmission infrarouge en fonction du temps d'immersion dans l'eau d'un échantillon ZBLA 4% Ce^{3+} , 1% Er^{3+} traité 8 h HCl et 2 h HF à 250°C.

Après quelques minutes d'immersion dans l'eau, l'échantillon blanchit. Après 2 h, deux bandes d'absorption apparaissent à 2,9 μm (OH^-) et 6,1 μm (H_2O). L'amplitude de ces bandes d'absorption dépend du temps d'immersion. La présence d'eau moléculaire implique que la vibration OH de H_2O contribue à l'absorption à 2,9 μm autrement dit, que l'absorption à 2,9 μm est la somme de deux types d'OH différents : l'un provenant de l'ion oxydhyde O-H et l'autre de l'eau moléculaire H-O-H. Aucune différence entre l'attaque d'échantillons traités à 250°C et 280°C sous HCl n'a pu être observée, la concentration en chlore par rapport à l'ensemble de l'échantillon étant très peu différente.

D'après ces résultats, on peut conclure que la passivation n'est pas une barrière suffisante pour l'eau.

II.5 Enterrage optique du guide fluorochloré dans le verre ZBLA

II.5.1 Introduction

L'un des objectifs de ce travail est la réalisation de guides présentant de faibles pertes optiques (de l'ordre de 0,5 dB/cm). Les pertes par propagation, obtenues lors de précédents travaux sur ce type de guide, étaient de l'ordre de 1 à 2 dB/cm à $\lambda = 633$ nm [16]. Les pertes par réflexion, liées aux imperfections de la surface de l'échantillon, peuvent être fortement réduites voire éliminées, en isolant le guide de la surface extérieure par enterrage optique. De plus, l'enterrage permet un meilleur contrôle des conditions de propagation des modes guidés.

L'enterrage sous champ électrique, méthode bien répandue dans les technologies d'échange sur verre d'oxydes en bain thermostaté [17], n'a pas été envisagé dans cette étude compte tenu de la nature corrosive des gaz utilisés.

Le principe de l'échange inverse, évoqué précédemment pour la protection chimique, pourrait être mis à profit pour l'enterrage optique des guides aux longueurs d'onde d'usage. Lorsque le guide est recouvert d'une couche d'indice de réfraction plus faible, avec une épaisseur au moins supérieure à la longueur d'onde d'analyse, l'enterrage optique est effectif. Dans le cas de l'enterrage d'un guide fluorochloré par échange inverse, l'indice de réfraction de la couche reconstituée dépendra directement de la concentration des ions chlore. Ainsi, pour réaliser un enterrage optique à une longueur d'onde donnée, l'échange inverse doit être suffisamment important pour substituer un maximum d'ions chlore par des ions fluor sur une profondeur supérieure à la longueur d'onde.

II.5.2 Caractérisation de l'enterrage optique

Afin d'enterrer les guides fluorochlorés à $\lambda = 1,55$ μm , et dans le but de minimiser les pertes optiques, nous avons étudié l'efficacité de l'échange Cl/F. Dans ces travaux, l'enterrage optique des guides plans a été caractérisé par des techniques d'analyse optique (m-lines) et chimiques (SIMS).

II.5.2.1 Caractérisation par spectroscopie m-lines

La spectroscopie des m-lines possède l'avantage d'être simple d'utilisation et rapide à mettre en œuvre. Elle permet d'évaluer, en première approche, l'enterrage optique d'un guide. Lorsque le guide analysé est recouvert d'une couche fluorée suffisamment épaisse, le couplage de la lumière à la base du prisme avec les modes de la structure guidante n'est plus possible. Les modes ne seront plus détectés, ce qui se traduira par une absence de ligne noire sur l'écran. Dans ce cas, on considère que l'enterrage optique, à la longueur d'onde étudiée, est réalisé. Rappelons que les lignes noires projetées sur l'écran correspondent aux modes présents dans le guide.

Pour ces études, des guides fluorochlorés ont été réalisés à 250°C et 280°C. Puis, différentes durées de traitement par HF ont été appliquées, et les échantillons ont été analysés aux m-lines. Les différents résultats obtenus à 633 nm sont rassemblés dans le tableau 4.

Nous avons vu dans le paragraphe II.3 que l'échange F⁻/Cl⁻ provoquait la formation de deux guides : un guide de surface et un guide confiné. Un échantillon ZBLA, échangé par HCl gazeux pendant 2 h à 280°C ou 5 h à 250°C, présente 3 modes à 633 nm, dont 1 est attribué au guide de surface et 2 autres au guide confiné (Tableau 4). Il a été également montré que l'échange inverse (Cl⁻/F⁻) permettait, pour des guides réalisés à la température de 250°C uniquement, d'éliminer des modes attribués au guide de surface.

D'après le tableau 4, le traitement HF influe nullement sur le nombre de modes du guide confiné observés aux m-lines, et ce, quel que soit le traitement initial par HCl. Les paramètres temps et température jouent un rôle minime sur l'efficacité de l'échange inverse Cl⁻/F⁻. La modification de l'arrangement anionique à la surface du verre lors de l'échange direct défavoriserait donc la mobilité des ions Cl⁻ face aux ions F⁻ pendant l'échange inverse.

Ces résultats montrent que l'échange inverse n'est pas totalement réversible. L'enterrage optique du guide, par substitution partielle des ions chlore avec les ions fluor, n'est donc pas réalisable à 633 nm et encore moins à 1550 nm.

Traitements		Température (°C)		Durée (heures)		Guide de surface	Guide confiné
						Nombre de mode pour $\lambda = 633 \text{ nm}$:	
HCl		280		2		1	2
HCl	HF	280		2	2	1	2
HCl	HF	280		2	5	1	2
HCl	HF	280		2	16	1	2
HCl	HF	280	300	2	16	1	2
HCl		250		5		1	2
HCl	HF	250		5	2	0	2
HCl	HF	250		5	5	0	2
HCl	HF	250		5	16	0	2
HCl	HF	250	300	5	16	0	2

Tableau 4 : Nombre de mode guidé observé à $\lambda = 633 \text{ nm}$ en fonction de la durée et de la température lors des échanges ioniques direct et inverse.

II.5.2.2 Caractérisation par analyse SIMS

Les résultats obtenus par spectroscopie des m-lines ont été complétés par une analyse chimique de la surface de l'échantillon afin de déterminer le profil de concentration en chlore après échange inverse. Pour cela, des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été réalisées au Centre de Recherche de Saint-Gobain.

Une première analyse SIMS [11] a permis d'obtenir le profil de diffusion des ions chlore dans le verre ZBLA traité 4 h HCl à 250°C. Après un traitement complémentaire de 2 h HF, la concentration des ions chlore à la surface du guide a diminué sur une profondeur de 0,5 μm (figure 3).

Le traitement HF de 2 heures se révèle insuffisant pour obtenir un enterrage optique, mais permet de valider la technique de protection chimique du guide par le procédé d'échange inverse.

La durée du traitement ainsi que la température d'échange ont donc été augmentées afin de favoriser au maximum l'échange des ions chlore par les ions fluor. Après un traitement de 18 h HF à 280°C précédé d'un traitement HCl de 5 h à 250°C, nous pouvons constater que la concentration des ions chlore à la surface du guide est encore importante (Figure 14). Ce résultat montre les limites de l'échange inverse, et écarte la possibilité d'enterrer optiquement le guide à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ par cette technique. Cependant, l'échange inverse permet la substitution totale des ions chlore par les ions fluor sur une profondeur allant jusqu'à environ 50 nm. Cette épaisseur est suffisante pour assurer la protection du guide vis-à-vis des OH⁻ de l'atmosphère ambiant.

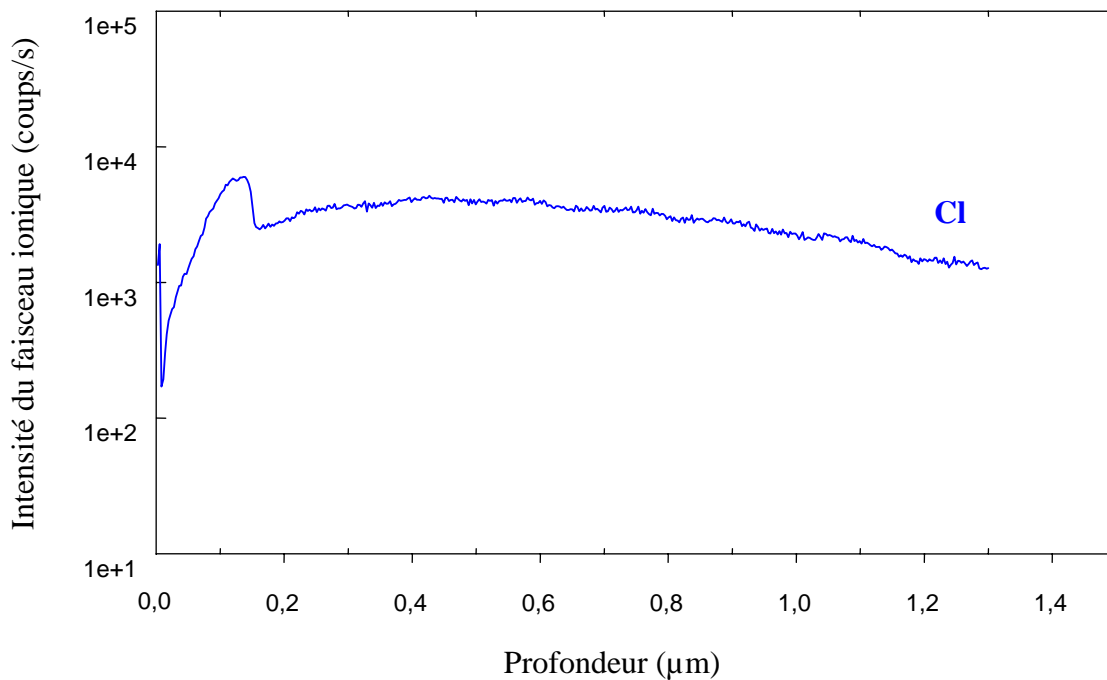


Figure 14 : Profil de concentration des ions Cl⁻ par analyse SIMS pour un verre ZBLA échangé 5 h HCl à 250°C et 18 h HF à 280°C

Il faudra donc envisager une autre technique d'enterrage optique du guide fluorochloré. Il pourra être, par exemple, réalisé par dépôt d'une colle optique à la surface de l'échantillon. Dans ce cas, l'indice du polymère devra être voisin de l'indice du substrat afin d'obtenir un guide symétrique.

II.6 Guides plans monomodes à 1,55 μm

II.6.1 Introduction

Une des applications des structures guidantes réalisées au cours de cette étude est la réalisation d'amplificateurs optiques dans la troisième fenêtre des télécommunications. Pour cela, l'épaisseur de la couche fluorochlorée doit être adaptée afin d'obtenir un seul mode de propagation autour de 1,55 μm .

La portée des guides multimodes est limitée par les différentes vitesses de propagation des nombreux modes. L'atténuation du signal peut être fortement diminuée en utilisant des structures guidantes monomodes, dans lesquelles les rayons lumineux se propagent parallèlement à l'axe du guide. Contrairement aux guides multimodes, la dispersion du signal est quasiment nulle et le signal très peu déformé. L'avènement de la fibre de ligne monomode, dans les systèmes de télécommunications, a donc imposé à l'optique intégrée des structures guidantes elles aussi monomodes.

Ayant la possibilité de caractériser optiquement les guides fluorochlorés à $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$, nous nous sommes également intéressés à l'obtention de guides monomodes à cette longueur d'onde. En effet, des guides monomodes dopés Pr^{3+} permettent d'envisager la réalisation d'amplificateurs optiques dans la bande XS des télécommunications ($\lambda = 1,3 \mu\text{m}$).

Les différentes analyses ont été réalisées par la technique des m-lines en collaboration avec le Laboratoire des Fluorures de l'Université du Maine, par le système Métricon, ainsi que le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents à l'Université de Lyon-1.

II.6.2 Traitement HCl pour un guide monomode à 1,55 μm

II.6.2.1 Guides réalisés à 280°C

Nous avons vu qu'un guide traité 2 h HCl à 280°C présente 3 modes à 633 nm (Tableau 5) dont un correspond à un guide de surface et 2 autres, au guide confiné. Cet échantillon présente 1 seul mode lors d'une analyse à 1,3 μm . La figure 15 représente la photo du faisceau réfléchi à la sortie du prisme dans le montage "m-lines" d'un signal à 1,3 μm . Sur cette photo, on distingue une ligne noire correspondant à un mode guidé et une zone sombre attribuée à des modes de substrat.

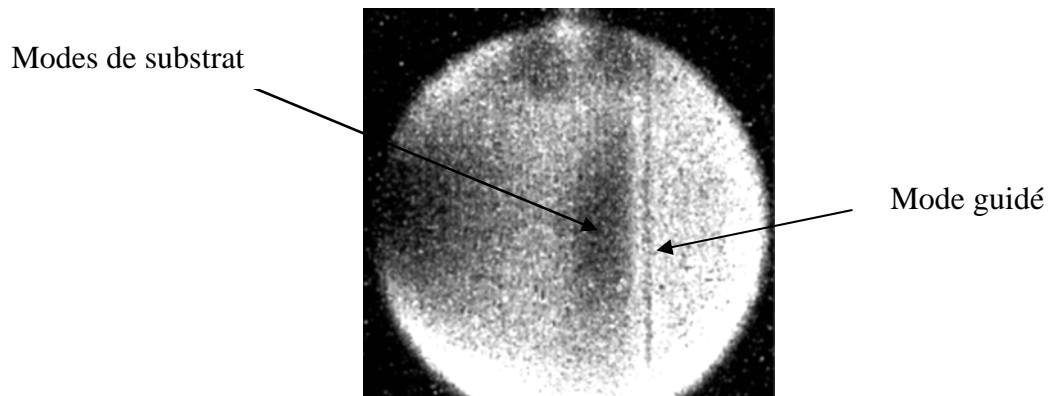


Figure 15 : Mode guidé et modes de substrat à 1,3 μm pour un échantillon traité 2 h HCl à 280°C.

L'analyse aux m-lines d'un guide formé par un traitement HCl pendant 3 h 30 a montré que celui-ci était monomode à la longueur d'onde de 1,55 μm .

II.6.2.2 Guides réalisés à 250°C

Pour des guides réalisés à la température de 250°C, un même nombre de mode peut être obtenu par rapport aux échanges effectués à 280°C, à condition d'allonger la durée de l'expérience.

Nous avons vu qu'un échantillon traité 5 h HCl à 250°C présente 3 modes à 633 nm (Tableau 3), dont un attribué au guide de surface et deux autres au guide confiné. L'analyse de cet échantillon à la longueur d'onde de 1,55 μm a permis de détecter un mode, cependant confondu avec la coupure.

Le traitement HCl a donc été allongé afin d'augmenter l'épaisseur de la couche guidante et par conséquent, le nombre de mode guidé. Les figures 16, 17 et 18 présentent les spectres m-lines obtenus en polarisation TE, pour les trois longueurs d'onde étudiées (0,633, 1,3 et 1,55 μm), d'un échantillon traité 7 h HCl à 250°C. Le guide a été passivé par un traitement de 4 h HF.

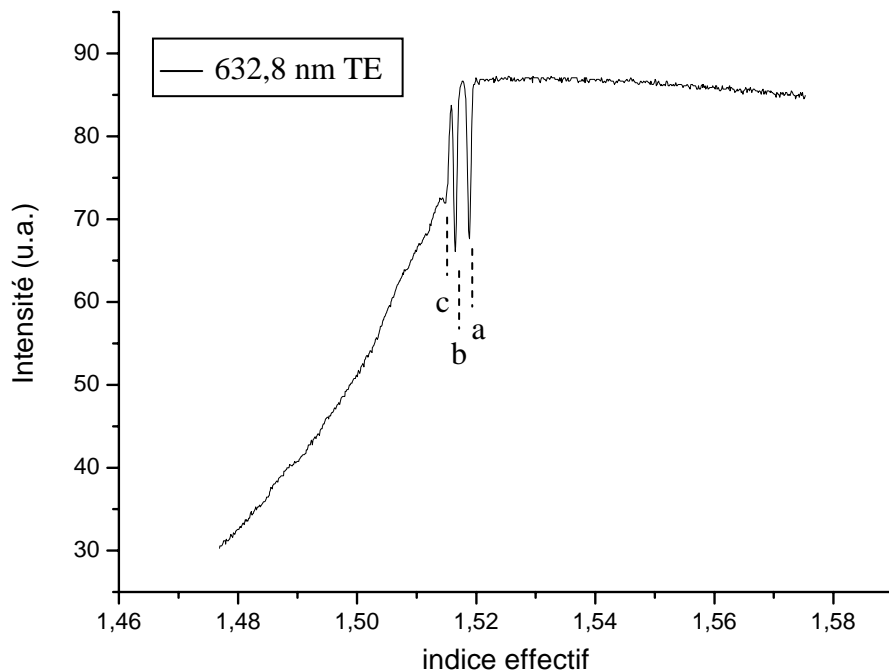


Figure 16 : Intensité du faisceau réfléchi à la sortie du prisme à 632,8 nm (polarisation TE) en fonction de l'indice de réfraction.

Le spectre m-lines, à la longueur d'onde d'excitation de 633 nm (Figure 16), montre que la couche guidante présente deux modes bien définis (a, b), et un troisième confondu avec le substrat (c). Par contre, le guide est monomode pour les longueurs d'ondes de 1,3 μm et 1,5 μm (Figures 17 et 18). Les spectres m-lines (Figures 17 et 18) traduisent un meilleur confinement du mode se propageant à la longueur d'onde de 1,3 μm comparé au mode se propageant à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$.

Pour cette dernière longueur d'onde, une perte d'énergie notable se produit du mode guidé vers le substrat sous forme radiative.

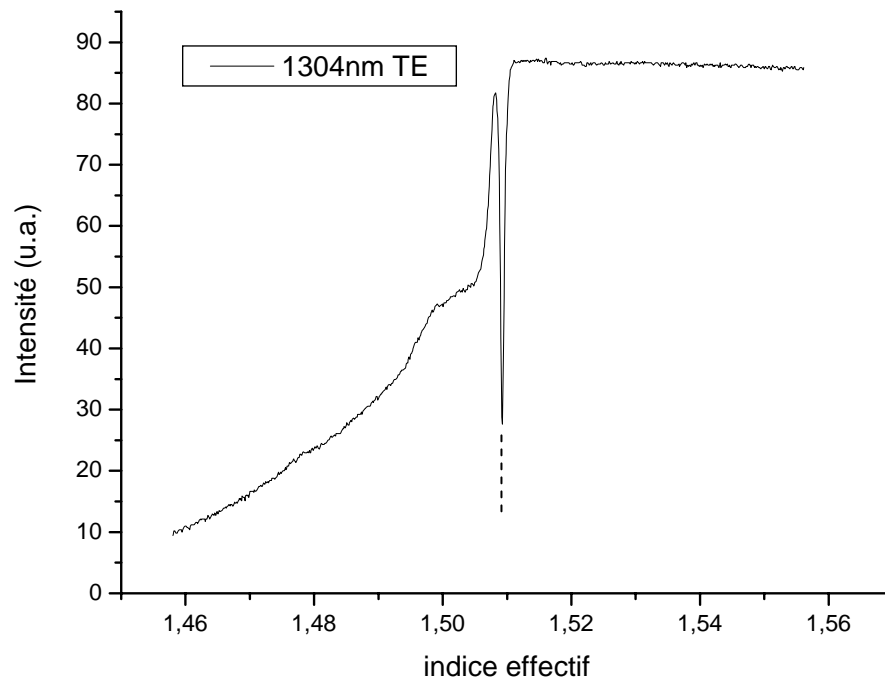


Figure 17 : Intensité du faisceau réfléchi à la sortie du prisme à 1,3 μm (polarisation TE) en fonction de l'indice de réfraction.

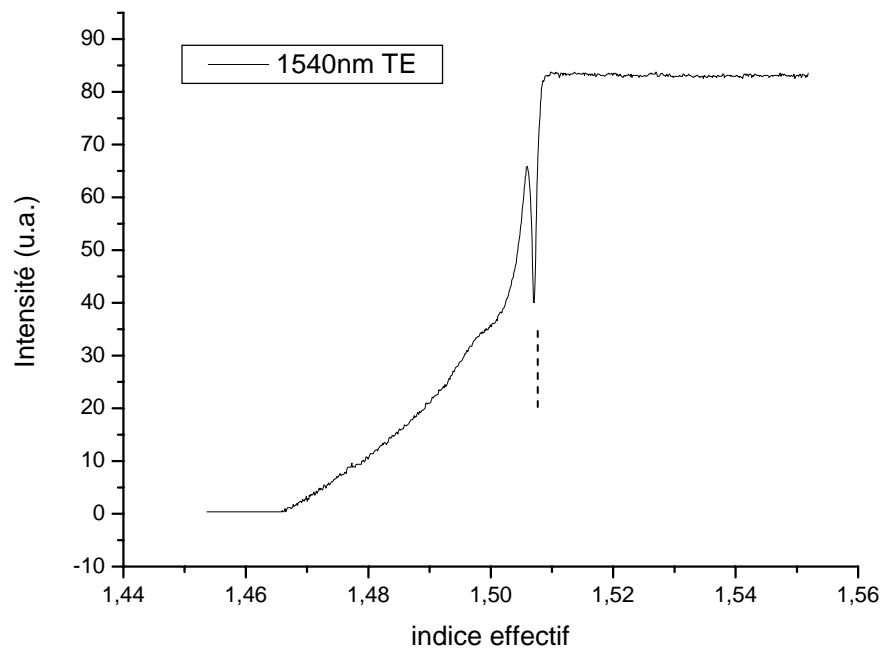


Figure 18 : Intensité du faisceau réfléchi à la sortie du prisme à 1,55 μm (polarisation TE) en fonction de l'indice de réfraction.

II.6.3 Caractérisations opto-géométriques des guides

Nous avons vu que le confinement du mode à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, d'un guide obtenu après un traitement de 7 h HCl et 4 h HF à 250°C, n'était pas optimal. Pour améliorer ce paramètre, la durée du traitement HCl a été augmentée.

Les caractéristiques opto-géométriques d'un guide obtenu après traitement 8 h HCl et 2 h HF à 250°C (multimode pour $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ et monomode pour $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) ont été déterminées par la technique des m-lines associée au système Métricon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$\lambda(\text{nm})$	632,8		1304		1540	
Polarisation	TE	TM	TE	TM	TE	TM
Substrat	$n = 1,5145$	$n = 1,5145$	$n = 1,5090$	$n = 1,5090$	$n = 1,5075$	$n = 1,5075$
Guide	$\beta_{M0} = 1,5209$ $\beta_{M1} = 1,5172$ $\beta_{M2} = 1,5151$	$\beta_{M0}=1,5207$ $\beta_{M1}=1,5170$ $\beta_{M2}=1,5149$	$\beta_{M0}=1,5108$	$\beta_{M0}=1,5107$	$\beta_{M0}=1,5103$	$\beta_{M0}=1,5100$
	$n = 1,5219$	$n = 1,5217$	$n = 1,5134$	$n = 1,5134$	$n = 1,5140$	$n = 1,5138$
	$t = 5,0 \mu\text{m}$	$t = 5,0 \mu\text{m}$	$t = 5,1 \mu\text{m}$	$t = 5,1 \mu\text{m}$	$t = 5,1 \mu\text{m}$	$t = 5,1 \mu\text{m}$

Tableau 5 : Caractéristiques opto-géométriques du guide à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $\lambda = 1304 \text{ nm}$ et $\lambda = 1540 \text{ nm}$.

avec $n (\pm 2.10^{-4})$: indice du substrat ou du guide
 $\beta_{Mi} (\pm 2.10^{-4})$: indice effectif du mode M d'ordre i
 $t (\pm 0,2 \mu\text{m})$: épaisseur de la couche guidante

Les indices et les épaisseurs du guide, obtenus à partir des indices effectifs des modes d'ordre i pour les trois longueurs d'onde étudiées, ont été déterminées à partir d'un modèle à saut d'indice.

Les valeurs des indices effectifs du mode d'ordre 2, en polarisation TE et TM à 633 nm, sont très proches de l'indice du substrat, ce qui est caractéristique d'un mauvais confinement de ce mode.

Les profils des modes TE, se propageant dans un guide à saut d'indice aux longueurs d'onde de 0,633 μm et 1,55 μm , sont donnés aux figures 19 et 20. Ils ont été obtenus en considérant un système optique, modèle à deux couches, tel qu'indiqué à la figure 21.

Les analyses SIMS (Figure 14) nous ont permis de considérer une épaisseur d'environ 50 nm pour laquelle la couche de passivation était entièrement fluorée. Pour les deux longueurs d'onde étudiées (0,633 μm et 1,55 μm), l'indice de la couche de passivation et du substrat sont égaux à 1,5145.

- Pour $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

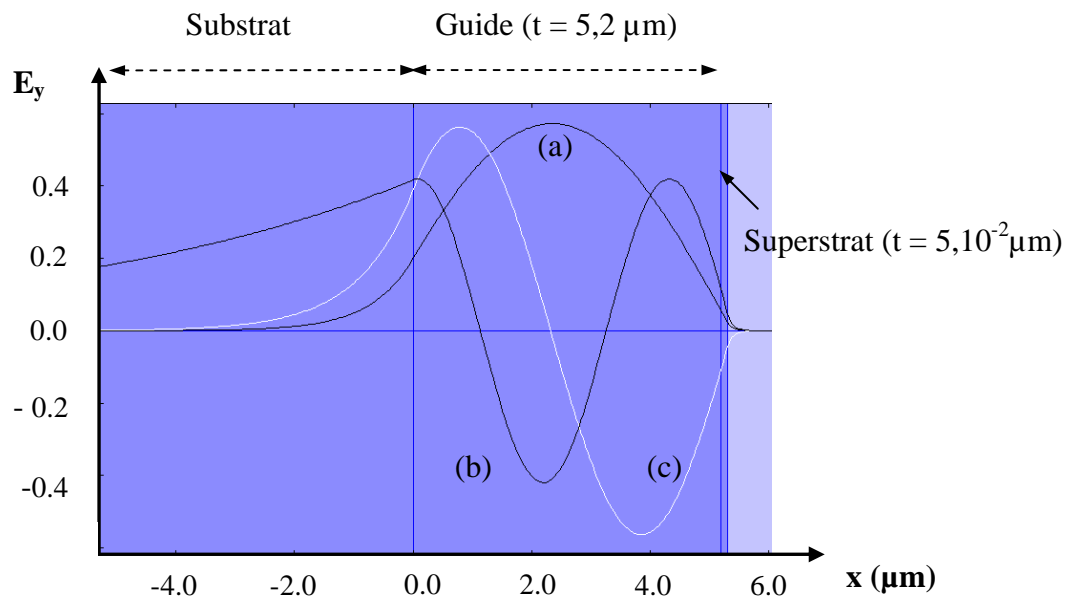


Figure 19 : Profil du champ électrique des modes TE, (a) d'ordre 0, (b) d'ordre 1 et (c) d'ordre 2, à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ pour un guide à saut d'indice d'épaisseur 5,2 μm et d'indice 1,5219.

Pour obtenir le profil des 3 modes se propageant à cette longueur d'onde, l'indice du guide est supposé égal à 1,5219 et son épaisseur à 5,2 μm . Le profil obtenu (Figure 20) est constitué du mode d'ordre 0 (a), d'ordre 1 (b) et d'ordre 2 (c). Il existe un transfert d'énergie important de ces trois modes guidés vers le substrat.

Pour $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$:

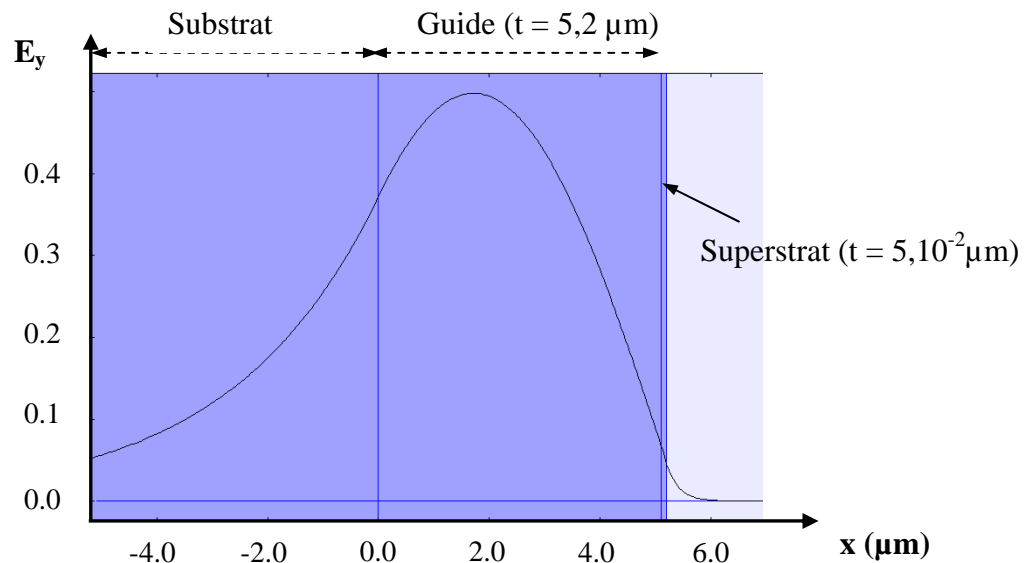
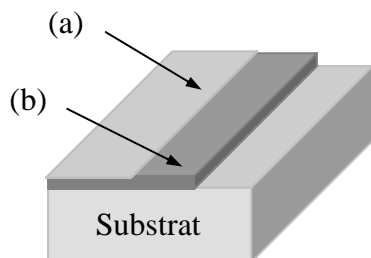


Figure 20 : Profil du champ électrique du mode TE à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ pour un guide à saut d'indice d'épaisseur $5,2 \mu\text{m}$ et d'indice $1,5140$.

Le mode n'est pas symétrique dans le guide pour cette longueur d'onde ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$). Une partie de l'énergie de ce mode est transférée vers le substrat sous forme radiative.



- Première couche : la couche fluorée de passivation (a)
- Deuxième couche : le guide fluorochloré (b)

Figure 21 : Schéma d'un système optique à deux couches (a) et (b).

Les profils de mode obtenus ($\lambda = 0,633$ et $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$), en considérant un modèle à saut d'indice, confirment qu'il existe un transfert d'énergie important des modes guidés vers le substrat. Ces résultats montrent que le confinement des modes aux longueurs d'onde étudiées, pour le traitement appliqué (8 h HCl puis 2 h HF à 280°C), peut encore être optimisé en adaptant le traitement HCl gazeux. Ces observations pourront être validées pour des guides obtenus par échange F/Cl, en considérant un modèle à gradient d'indice.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, la procédure de préparation des guides d'onde fluorochlorés a été décrite. Il a été établi que la température de traitement par HCl gazeux était un paramètre décisif dans le procédé d'échange. Elle a été fixée à 250°C, température à laquelle la formation d'un guide de surface contraint peut être inhibée au profit du seul guide confiné.

L'efficacité du mécanisme d'échange inverse, pour la protection chimique du guide vis-à-vis de l'environnement extérieur, a été validée. En revanche, l'enterrage optique du guide par ce même mécanisme n'a pas été atteint, montrant que le processus d'échange n'était pas totalement réversible.

Des analyses par spectroscopie m-lines ont permis d'établir les temps de traitement par HCl pour obtenir des guides monomodes aux longueurs d'onde de 1,3 et 1,55 μm . Les paramètres opto-géométriques ont été déterminés à ces longueurs d'onde pour un échantillon traité 8 h HCl puis 2 h HF. A 1,55 μm le confinement du mode par rapport au substrat pourra encore être optimisé en adaptant la durée du traitement par HCl gazeux.

Bibliographie :

- [1] R.V. Ramaswamy, and S. Srivastava, J. Lightwave Tech., 6 (1988) 984-1000.
- [2] J. Shmulovitch, A. Wrong, Y.H. Wong, P.C Becker Electron. Lett., 28 (1992) 1181.
- [3] D. Barbier, P. Gastaldo, B. Hyde, J.M Jouanno, A. Kevorkian ECIO (1995) paper TuC4.
- [4] D. Barbier, P. Bruno, C. Cassagnettes, M. Trouillon, R.L. Hyde, A. Kevorkian, J-M. P. Delavaux OFC' (1998) 45.
- [5] R.P. de Melo Jr and al., Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 886.
- [6] C. Falcou, Thèse de l'Université du Languedoc, Montpellier (1988).
- [7] C. Charron, E. Fogret, G. Fonteneau, R. Rimet, J. Lucas, J. Non-Cryst. Solids, 184 (1995) 222-224.
- [8] E. Fogret, G. Fonteneau, J. Lucas, R. Rimet, Opt. Mater., 5 (1996) 79.
- [9] E. Josse, G. Fonteneau, J. Lucas, Mater. Res. Bull., 9 (1997) 1139.
- [10] C.C. Phifer, J. Lucas, Mat. Sci. Forum, 19-20 (1987) 111-120.
- [11] E. Josse, Thèse de l'Université de Rennes I, n°1797 (1997).
- [12] V. Neuman, O. Parriaux, L.M. Walpita, Electron. Lett., 15, 704 (1979).
- [13] C. Henriel-Ricordel , Thèse de l'Université de Rennes I, n°1562 (1996).
- [14] C. Urlacher, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I (1996).

- [15] G. Rault, Thèse l'Université de Rennes I, n° 2542 (2001).

- [16] E. Josse, J.E. Broquin, E. Lebrasseur, G. Fonteneau, R. Rimet, B. Jacquier, J. Lucas, Proc. SPIE 2996 (1997) 74.

- [17] H.C. Cheng, R.V. Ramaswamy, R. Srivastava, "Buried Na⁺ - Ag⁺ ion-exchanged glass waveguides : Theory and experiment, " in Tech. Dig. 7th Top. Meet. Gradient-Index Optical Imaging Systems (Reno, NV), 15-16 (1987) pap. ThC2-1.

CHAPITRE III

GUIDES D'ONDE CANALISÉS

PAR ÉCHANGE F/CI

III.1 Introduction

La réalisation de fonctions optiques dans des systèmes planaires passe nécessairement par le confinement du signal lumineux suivant deux dimensions de l'espace. Les premiers guides confinés, réalisés par échange d'ions, ont été obtenus en 1972 [1]. Les canaux, qui assurent le confinement du signal, sont obtenus grâce à un masquage de la surface de l'échantillon. Le procédé de photolithographie standard utilisé en microtechnologie [2], qui consiste en un dépôt d'aluminium sur la surface du substrat, s'est avéré inadapté pour les verres de fluorures. En effet, l'acide orthophosphorique utilisé pour graver le masque d'aluminium attaque également le verre. C'est pourquoi ce procédé a dû être adapté pour réaliser des guides canalisés sur les verres de fluorures de type ZBLA.

La technique employée dans cette étude consiste en l'utilisation d'un masque de silice déposé par pulvérisation cathodique à la surface du verre fluoré. Le masque est ensuite gravé par bombardement ionique. Ce procédé a été développé au Laboratoire d'Electromagnétisme Micro-ondes et Optoélectronique à Grenoble [3]. Après les échanges ioniques, direct et inverse au travers du masque, des guides canaux fluorochlorés sont obtenus.

Dans ce chapitre, les différentes étapes visant la réalisation de guides d'onde canalisés sont tout d'abord présentées. Le processus de masquage permettant de confiner le signal dans des verres de fluorures est décrit. Ensuite, le comportement du masque de silice après les différents échanges ioniques est caractérisé. L'élimination du masque par réaction chimique avec le HF gazeux est également étudiée.

Dans un deuxième temps, les guides sont caractérisés optiquement en champ proche. Enfin, les pertes optiques sont déterminées par analyse de la lumière découpée par diffusion le long du guide, et par la technique du "double passage" de la lumière.

III.2 Préparation de guides d'onde canalisés

Les différentes étapes, du processus de fabrication de guides de largeur limitée par échanges ioniques F⁻/Cl⁻, sont décrites à la figure 1.

III.2.1 Processus de masquage

Le confinement optique des guides est réalisé dans cette étude par des techniques établies spécifiquement pour les verres de fluorures. Les substrats de verre sont synthétisés et polis de la même façon que ceux utilisés pour réaliser les guides d'onde plans (Chapitre II). Les deux critères indispensables pour procéder à des opérations de photolithographie sont :

- Une bonne planéité des deux faces
- Un parallélisme de moins de 6 µm d'écart, typiquement, entre les deux faces.

Les différentes étapes du processus de masquage sont réalisées en collaboration avec le Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation (LETI) à Grenoble. De la maîtrise de ces étapes dépend pour une part importante la qualité opto-géométrique des guides canalisés. Une première condition est de réaliser l'ensemble du processus de masquage en salle blanche.

III.2.1.1 Dépôt de silice

Après nettoyage de l'échantillon de verre ZBLA à l'alcool, celui-ci est introduit dans un bâti de pulvérisation "Oxford" dans lequel un vide primaire puis secondaire est établi. Avant le dépôt de silice, la surface du verre est dégazée. L'échantillon est chauffé sous vide à 120 °C pendant environ 1 heure. Cette opération élimine les molécules de gaz absorbées en surface du verre (Figure 1a). La cible de silice peut alors être bombardée par des ions argon.

Le plasma créé se dépose uniformément sur la surface exposée de l'échantillon. Typiquement, une pulvérisation pendant 18 minutes permet d'obtenir un film de silice de 100 nm d'épaisseur (Figure 1b). Dans ces travaux, les échantillons de verre ont été masqués avec des épaisseurs de silice de 105 et 210 nm.

a. Nettoyage et dégazage du substrat



e. Développement de la résine



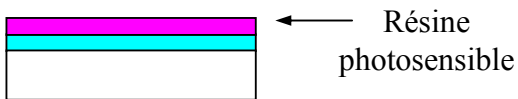
b. Dépôt de silice par pulvérisation



f. Gravure de la silice par RIE



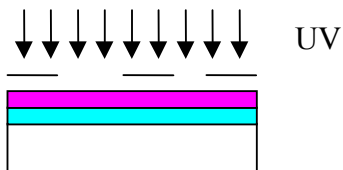
c. Dépôt de résine photosensible



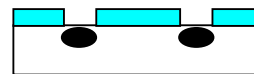
g. Suppression de la résine



d. Insolation de la résine au travers du masque



h. Echanges anioniques



i. Suppression du masque de silice par RIE

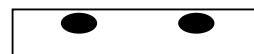


Figure 1 : Processus d'élaboration de guides de largeur limitée sur verres de fluorures ZBLA.

III.2.1.2 Procédé de photolithographie

Après un nettoyage soigné de l'échantillon, une résine photosensible positive d'épaisseur 3,5 μm est déposée sur le film de silice (Figure 1c). Cette étape repose sur l'application de quelques ml de résine liquide, qui sont étalés de façon homogène par force centrifuge. L'épaisseur de la résine est fonction du temps de rotation du système. Cette opération est suivie d'un recuit à 115 °C.

La résine est ensuite exposée à des radiations UV à travers un masque (Figure 1d), dont le pas définit la largeur des canaux. Cette étape est critique, car tributaire de la planéité de l'échantillon par rapport au masque. Ce dernier est constitué d'une plaque de quartz recouvert d'un dépôt de chrome. Lorsque le masque adhère bien à la surface, le masqueur peut insoler la résine point par point. Les canaux obtenus, de largeur 3 et 5 μm , sont espacés de 350 μm . A la fin de cette opération, l'échantillon est déposé dans un bain contenant une solution d'acétone, afin de permettre une dissolution complète de la résine insolée (Figure 1e).

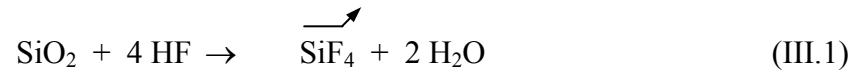
L'échantillon masqué par la résine est ensuite placé dans un réacteur de gravure RIE (annexe II). La couche de silice est gravée sous l'action conjointe d'un bombardement ionique et de la réaction des espèces incidentes avec la silice. La gravure est effectuée pendant 3 minutes à très faible vitesse (environ 50 Å/min) pour éviter de dégrader la surface du verre. A la fin de cette opération, l'excès de résine est supprimé par application d'un plasma d'oxygène (Figure 1g).

III.2.2 Echanges ioniques

III.2.2.1 Comportement du masque – profil du guide

Les guides confinés sont obtenus par échange ionique F⁻/Cl⁻ dans les guides canaux ouverts par le masque de silice (Figure 1h). Il a été montré que le HCl gazeux ne réagissait pas avec le masque de silice pendant l'échange F⁻/Cl⁻ [4]. Le gaz diffuse malgré tout au travers de la silice, pour s'introduire dans le verre [5].

En ce qui concerne le HF gazeux, celui-ci réagit avec le masque pendant l'échange inverse, pour former un composé SiF_4 volatil, suivant la réaction :



L'état de surface du masque de silice a été caractérisé après échanges ioniques, pour des épaisseurs de 105 et 210 nm.

♦ **Masque d'épaisseur 105 nm :**

L'état de surface du masque a tout d'abord été observé, après échanges ioniques, pour des échantillons masqués par 105 nm de silice. La figure 2 présente la surface du verre observée au microscope optique.

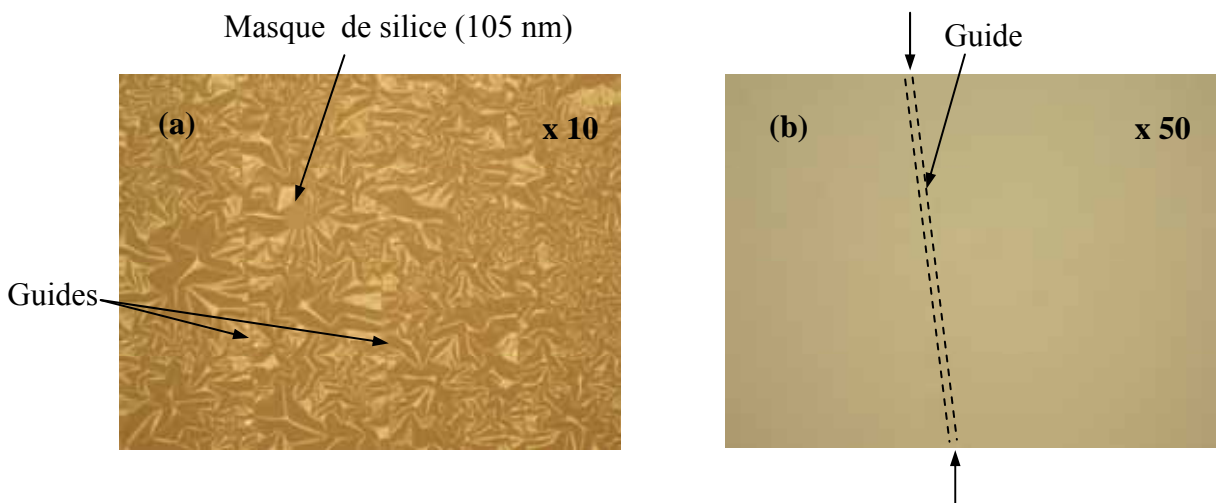


Figure 2 : Etat de surface, avant (a) et après (b) passage sous courant d'air sec, d'un échantillon masqué (105 nm de silice) et échangé (traitement de 8 h HCl suivi de 2 h HF à 250°C).

L'image obtenue montre une couche de silice altérée (Figure 2a). Celle-ci peut être éliminée par le passage d'un courant d'air sec (Figure 2b).

Cette destruction du masque peut être attribuée soit à une mauvaise tenue de la couche de silice, soit à une attaque complète du masque par le traitement HF. Une épaisseur de 105 nm peut être insuffisante face aux tensions appliquées sur le masque, de part et d'autre du guide.

Le profil de surface d'un guide canalisé a été analysé à l'aide d'un interféromètre optique après des traitements successifs par HCl et HF gazeux à 280°C. Les résultats obtenus pour un dépôt de silice de 105 nm sont présentés à la figure 3.

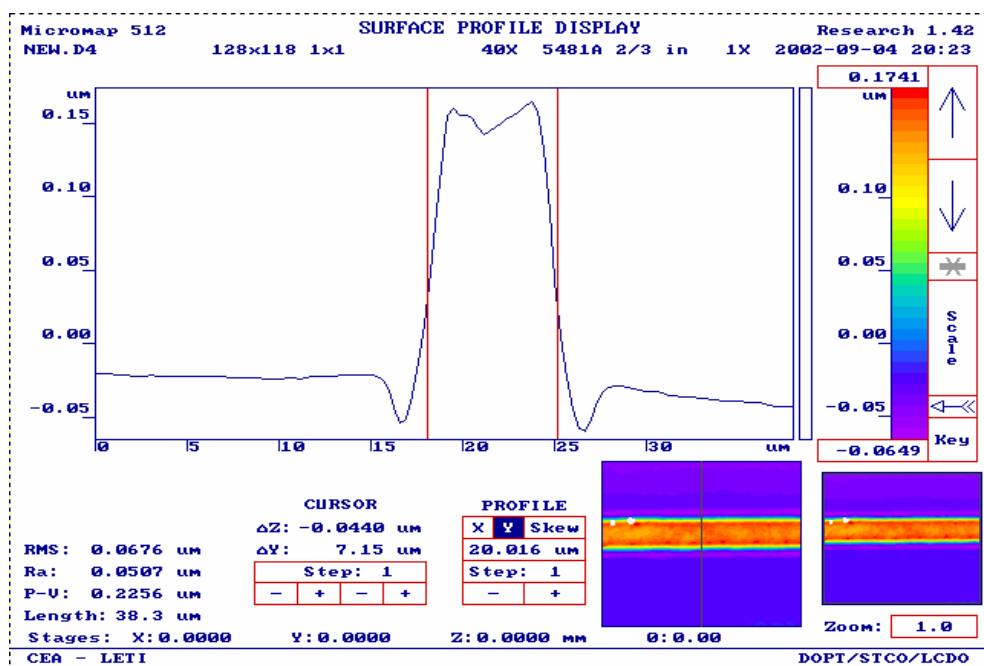


Figure 3 : Profil de surface d'un guide canalisé après un traitement de 2 h HCl et 2 h HF à 280°C, puis 12 h HF à 100°C.

On remarque une très forte expansion du guide avec un relief d'environ 170 nm. La rugosité à la surface du guide est de 4,5 nm RMS, tandis que celle du masque de silice (épaisseur 105 nm) est de 0,55 nm.

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que la diffusion du chlore dans le verre entraînait des contraintes à la surface du verre. Ainsi, la substitution d'ions F^- par des ions Cl^- beaucoup plus gros, lors du procédé d'échange ionique, serait également responsable de d'une forte expansion du guide fluorochloré. L'épaisseur du plateau de concentration en ions chlore à la surface du verre est un facteur qui contribue à l'expansion du guide.

♦ **Masque d'épaisseur 210 nm :**

La figure 4 présente l'image obtenue au microscope optique, de l'interface entre un masque de silice d'épaisseur 210 nm et un guide canalisé.

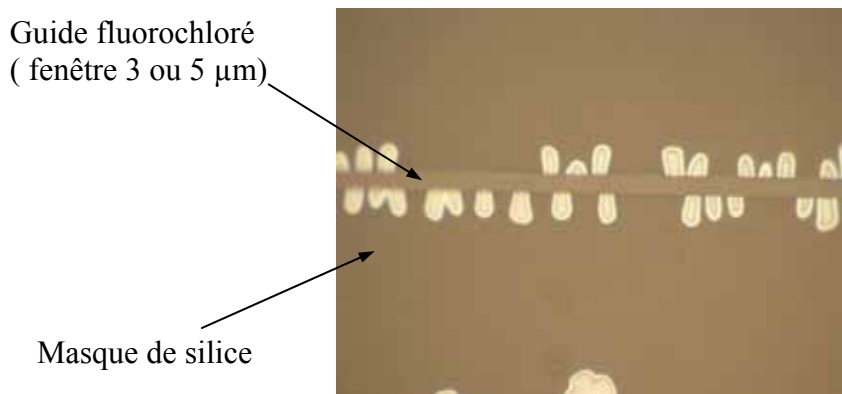


Figure 4 : Image de l'interface masque de silice (210 nm)/guide canalisé, d'un échantillon traité 8 h HCl et 2 h HF à 250°C, obtenue au microscope optique sous un grossissement x 100 (vue de dessus).

L'image obtenue montre une série de défauts, de part et d'autre du guide. Notons que certains guides ne présentent aucune anomalie.

Une analyse plus précise au microscope électronique à balayage (x 15000) a été réalisée, afin de caractériser ces défauts (Figure 5). L'échantillon a été incliné d'un angle de 60°, pour observer plus facilement le relief entre le guide et le masque.

L'image obtenue permet de corrélérer ces défauts à un soulèvement du masque de silice le long du guide. Cette déformation du masque, observée pour des épaisseurs de 210 nm, est indépendante de la température de fabrication du guide, 280°C ou 250°C. Ces tensions sont directement reliées à l'expansion du verre fluorochloré à la surface de l'échantillon. Nous pouvons également remarquer que la partie de verre découverte sous le masque de silice présente une surface homogène a priori non modifiée, différente de celle du guide fluorochloré (zone non protégée). Ceci montre que le chlore ne diffuse pas dans le verre, au travers d'une couche de silice d'épaisseur 210 nm, pendant l'échange.

Le masque s'est donc probablement déformé lorsque les tensions exercées par le guide sur le masque sont devenues trop importantes. Elles se manifestent dans ce cas par des soulèvements plus ou moins réguliers du masque le long du guide.

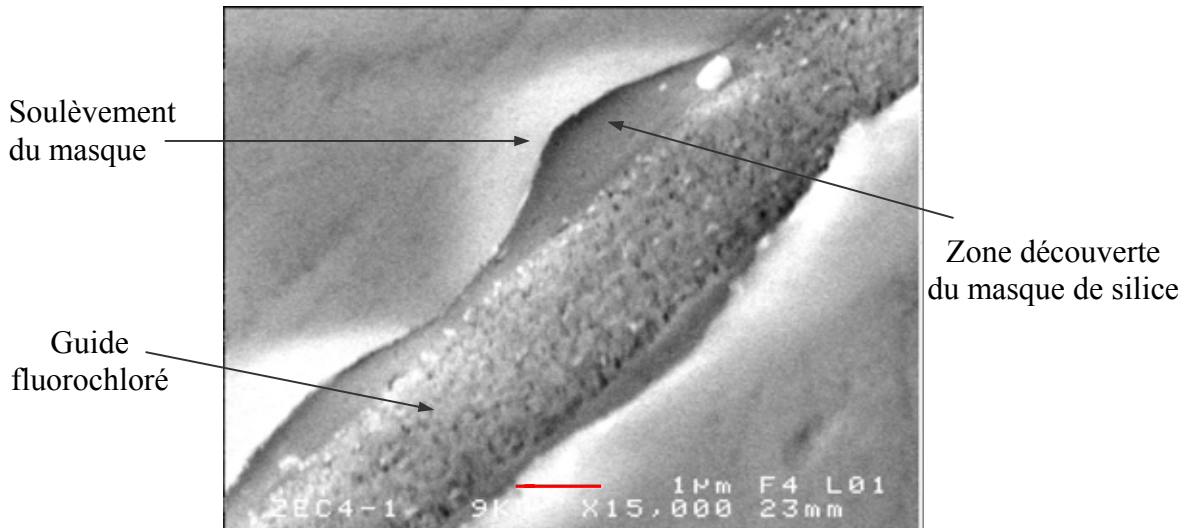


Figure 5 : Image de l'interface masque de silice/guide canalisé, d'un échantillon traité 8 h HCl et 2 h HF à 250°C, obtenue au microscope électronique à balayage sous un grossissement x 15000 (Inclinaison : 60°).

III.2.2.2 Elimination du masque

La réaction chimique entre la silice et HF gazeux a permis d'envisager l'élimination complète du masque lors de l'échange inverse et d'éviter ainsi une nouvelle étape de RIE à la fin du procédé d'échange ionique. L'échange inverse ne permet pas d'enterrer optiquement le guide aux longueurs d'onde étudiées (Chapitre II). C'est pourquoi la durée de l'échange inverse par HF gazeux a été fixée à 2 h, à la température de 250°C, afin d'assurer uniquement une passivation complète de la surface du guide fluorochloré.

L'attaque du masque de silice a été étudiée, quant à elle, pour des températures (100-150°C) nettement inférieures aux températures fixées pour les échanges anioniques. Dans ce cas, il faut noter que la température de traitement ne permet aucune réaction d'échange entre le gaz (HF) et le substrat. Les procédés de diffusion étant lents à ces températures, il n'y a pas de modification du profil de diffusion pendant l'élimination de la silice.

L'état de la couche de silice a été observé au microscope optique pour les deux épaisseurs de masque étudiées (105 nm et 210 nm).

Quelles que soient les valeurs des paramètres temps et température du traitement par HF gazeux, il s'avère impossible d'éliminer complètement un masque d'épaisseur de 210 nm. L'état de surface de l'échantillon est, dans tous les cas de figure, similaire à celui représenté à la figure 5.

Pour des échantillons masqués d'une couche de silice de 105 nm, on observe soit l'élimination de la couche de silice après passage d'un courant d'air sec (figure 2), soit une attaque irrégulière du masque avec la présence de résidus de silice en surface du verre (Figure 6). Une étape de RIE après échange ionique élimine difficilement les résidus du masque de silice.

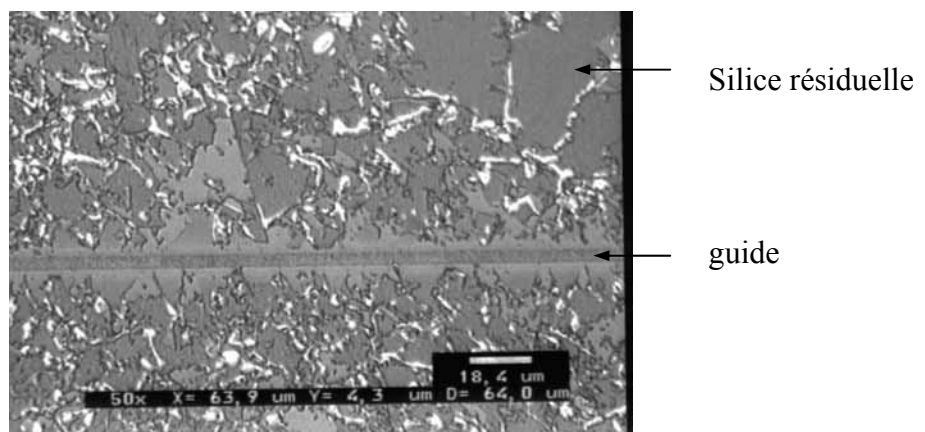


Figure 6 : Etat du masque de silice ($e = 105$ nm), après un traitement de 2 h HCl et 2 h HF à 280 °C, suivi d'un traitement de 12 h HF à 100°C.

L'attaque partielle du masque de silice par le HF ne permet donc pas d'envisager d'éliminer complètement le masque par la technique d'échange inverse. De plus, la formation de molécules d' H_2O , lors de l'attaque de SiO_2 par HF (III.1), peut favoriser un échange des ions chlore par les ions hydroxyle à la surface du guide fluorochloré. Cette attaque corrosive pourrait être responsable de l'inhomogénéité de la qualité de surface du guide.

III.2.2.3 Conclusion sur le masquage

En ce qui concerne l'élimination du masque de silice par l'attaque du gaz HF, nous avons vu que le masque n'était pas totalement détruit après échange ionique. L'élimination complète du masque sera donc réalisée par RIE (Figure 1i). Le temps de traitement par HF gazeux est désormais fixé à 2 h, à 250°C, afin d'assurer uniquement une passivation complète de la surface du guide. Les travaux seront poursuivis avec un masque d'épaisseur 210 nm. Pour cette épaisseur, la couche de silice est moins sensible aux contraintes et moins poreuse à la diffusion de HCl pendant le processus d'échange.

Des guides canalisés réalisés avec un masque de Si₃N₄, d'épaisseurs de 100 et 200 nm, sont en cours d'étude.

III.3 Caractérisations optiques

III.3.1 Introduction

Après l'étape d'échange ionique, les échantillons sont taillés pour obtenir des faces d'injection et de sortie strictement parallèles (Chapitre II). Les faces sont ensuite polies jusqu'à une rugosité de 19 Å RMS, afin d'optimiser au maximum l'injection de la lumière dans le guide lors de sa caractérisation. A la fin de cette étape, une quarantaine de guides d'une longueur de 16 à 20 mm et de largeur 3 ou 5 µm sont accessibles sur chaque pastille de verre.

Les guides d'onde canalisés ont été analysés en champ proche à $\lambda = 633$ nm et $\lambda = 1550$ nm. L'injection du signal d'excitation dans les guides est réalisée à l'aide d'une fibre monomode connectée (Figure 7). Il faut noter que suivant l'injection, on excitera un ou plusieurs modes de la structure guidante. Le couplage entre la fibre et le guide est optimisé à l'aide d'un système de translation micrométrique.

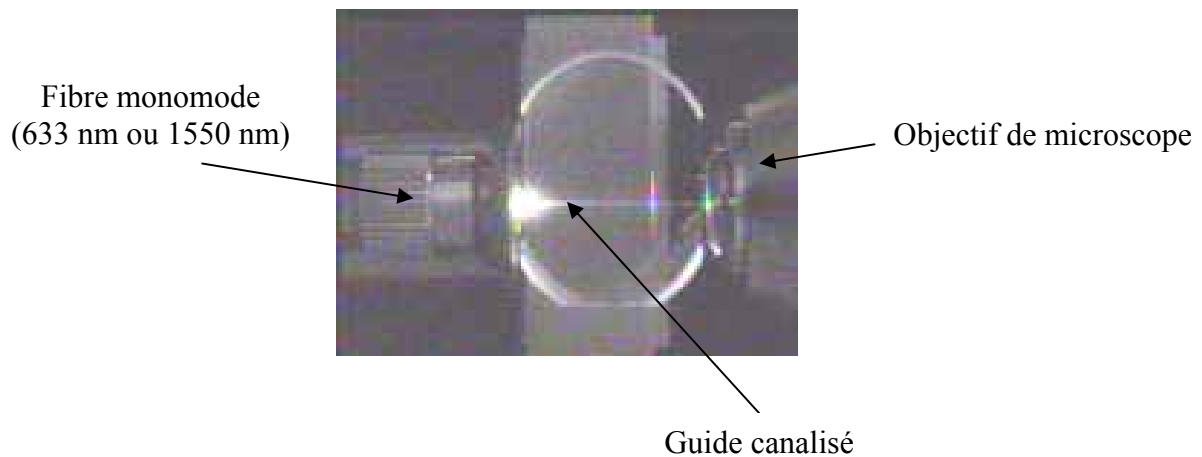


Figure 7 : Injection et propagation d'un signal dans un guide canalisé obtenu par échange F/Cl (analyse en champ proche).

III.3.2 Comparaison guide plan - guide canalisé

Nous avons tout d'abord voulu vérifier si les résultats observés, lors des caractérisations optiques des guides plans étudiés dans le chapitre II, concordaient avec les résultats obtenus pour des guides canalisés. Dans un premier temps, un guide canalisé ayant subi un traitement de 2 h HCl et 2 h HF à 280°C a été analysé. Avec ce même traitement, un guide plan, analysé par la technique des m-lines, présente 1 mode de surface et 2 modes confinés à la longueur d'onde de 633 nm.

Les images en champ proche de la figure 8 ont été obtenues à la sortie d'un guide à la longueur d'onde d'injection $\lambda = 633$ nm. L'image 8.a a été obtenue par excitation à la surface du guide, et l'image 8.b pour une injection plus en profondeur dans le guide. Ces deux images correspondent respectivement, soit à l'excitation d'un seul mode du guide confiné, soit à l'excitation simultanée de plusieurs modes. Ce résultat confirme que le guide est multimode à $\lambda = 633$ nm.

Par ailleurs, aucun signal n'a pu être observé à la sortie du guide pour une injection à $\lambda = 1,55$ μm . Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par analyse aux m-lines d'un guide plan obtenu après un traitement de 2 h HCl et 2 h HF à 280°C, pour lequel aucun mode guidé n'avait pu être observé à $\lambda = 1,55$ μm .

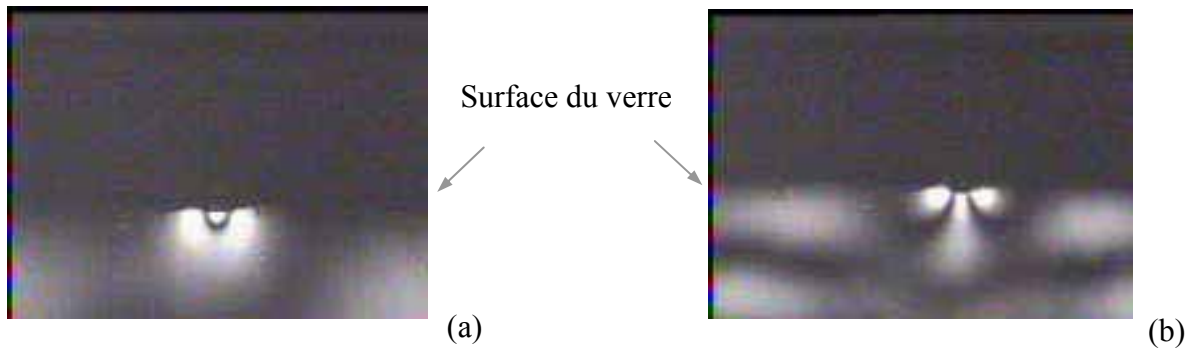


Figure 8 : Images en champ proche à $\lambda = 633$ nm, d'un guide multimode de largeur $5 \mu\text{m}$ obtenu par un traitement de 2 h HCl suivi de 2 h HF à 280°C . a) éclairage en surface – b) éclairage en profondeur.

III.3.3 Caractérisation d'un guide canalisé monomode à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$

Une analyse en champ proche a ensuite été réalisée, à $\lambda = 633$ nm, sur un échantillon traité 3 h 30 HCl suivi de 5 h HF à 280°C . Une analyse aux m-lines sur guide plan montre que ce traitement permet d'obtenir un guide multimode à $\lambda = 633$ nm (1 mode de contrainte + 3 modes confinés) et monomode à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. Les images de champ proche de la figure 9 ont été obtenues à la longueur d'onde d'injection $\lambda = 633$ nm, pour deux guides de même largeur et issus du même substrat. On obtient à la sortie des deux guides canalisés une image correspondant, soit à l'excitation d'un seul mode guidé, soit à la superposition de plusieurs modes.

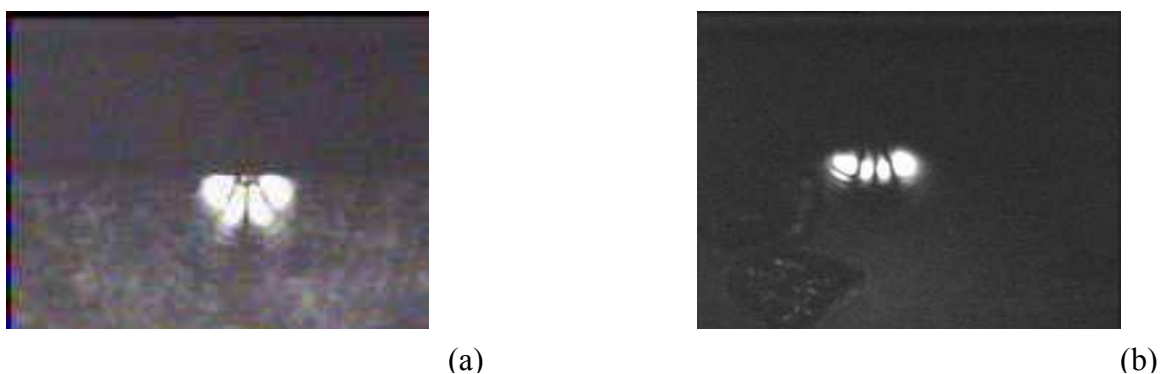


Figure 9 : Images en champ proche à $\lambda = 633$ nm, de deux guides multimode (a et b) de largeur $5 \mu\text{m}$, obtenus par un traitement de 3 h 30 HCl suivi de 5 h HF à 280°C .

Un signal à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ permet d'exciter l'unique mode se propageant dans la structure fluorochlorée à cette longueur d'onde (Figure 10).

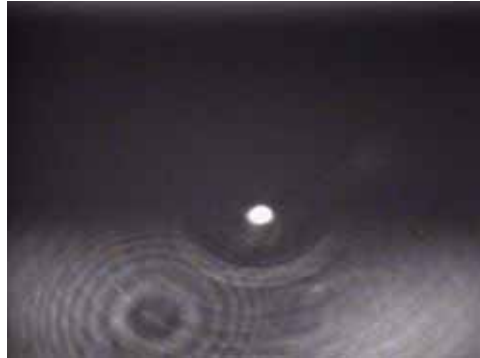


Figure 10 : Images en champ proche à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, d'un guide monomode de largeur $5 \mu\text{m}$ obtenu par un traitement de 3 h 30 HCl suivi de 5 h HF à 280°C .

Ce guide canalisé, de fenêtre $5 \mu\text{m}$, est monomode à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, avec des profils de mode gaussiens et symétriques horizontalement et verticalement (Figure 11). On remarque que le mode guidé, mode fondamental d'ordre 0, est légèrement elliptique avec une largeur à mi-hauteur suivant l'axe horizontal, légèrement supérieure à celle observée suivant l'axe vertical.



Figure 11 : Profils de modes à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, vertical (a) et horizontal (b), d'un guide monomode de largeur $5 \mu\text{m}$, fabriqué lors d'un traitement de 3 h 30 HCl suivi de 5 h HF.

III.4 Mesure des pertes

Les pertes induites lors du passage de la lumière dans un guide, sont de trois ordres :

- Les pertes d'injection liées à l'adaptation des modes.
- Les pertes liées à l'absorption.
- Les pertes de propagation.

La somme de ces trois grandeurs est donc responsable d'une baisse de l'intensité lumineuse, entre le signal d'entrée et le signal à la sortie du guide. Parmi les méthodes permettant de mesurer ces pertes, certaines sont difficiles à mettre en place et d'autres sont destructives [6, 7, 8].

La méthode "cut-back" [9], généralement utilisée pour mesurer les pertes dans les fibres, consiste tout d'abord à mesurer l'intensité I_1 à la sortie de la fibre de longueur L_1 . La mesure est ensuite réitérée sur la même fibre, après l'avoir raccourcie, sur une longueur L_2 . Pour une longueur d'onde λ , les mesures d'atténuation α sont déterminées à partir de la relation suivante [10] :

$$\alpha = \frac{10}{\Delta L} \text{Log} \frac{I_2}{I_1} \quad (\text{III.2}) \quad \text{avec} \quad \Delta L = L_1 - L_2$$

Cette méthode destructive n'est pas adaptée en optique planaire, la découpe de l'échantillon modifiant les conditions d'injection. La méthode du couplage par prisme [11, 12] est quant à elle inapplicable aux guides canaux.

Dans ces travaux, deux techniques ne nécessitant pas de modification de l'échantillon ont été utilisées :

- Analyse de la lumière découplée par diffusion.
- Méthode du double passage.

Les mesures de pertes ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) à l'Université Claude Bernard-Lyon1.

III.4.1 Analyse de la lumière découplée par diffusion

Cette technique fait appel à l'enregistrement de l'intensité de la ligne de propagation du signal dans un guide, à l'aide d'une caméra CCD. Les données sont alors numérisées en vue de leur traitement. La décroissance de l'intensité du signal le long de l'axe de propagation est ensuite ajustée par une fonction exponentielle. La constante de décroissance obtenue correspond à la somme des pertes de propagation et d'absorption du signal dans le guide.

Des mesures de pertes, à $\lambda = 1,58 \mu\text{m}$, ont été réalisées sur un guide canalisé monomode (8 h HCl suivi de 2 h HF à 250°C). L'intensité du signal en fonction de la longueur du guide est reportée à la figure 12.

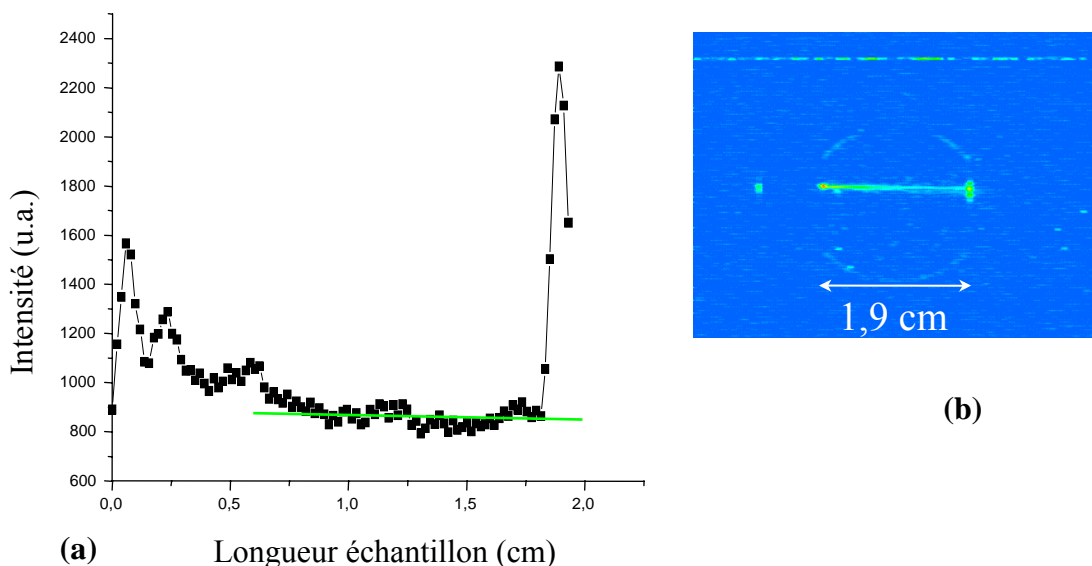


Figure 12 : Profil d'intensité de la diffusion d'un faisceau laser ($\lambda=1,58 \mu\text{m}$) dans un guide canalisé ZBLA 4% Ce^{3+} - 1% Er^{3+} (a). Image du faisceau correspondant (b).

La première partie du profil d'intensité (0-0,6 cm) est attribuée à l'adaptation entre le mode d'injection et le mode guidé. En effet, les modes guidés obtenus par échanges ioniques sont elliptiques, alors que ceux des fibres de silice utilisées pour réaliser l'injection sont circulaires. L'adaptation entre ces deux types de modes crée des pertes.

Au delà de cette zone de fortes pertes, l'intensité diffusée est quasi constante, ce qui laisserait supposer que les pertes par absorption et propagation sont quasi nulles. Or, les pertes par absorption mesurées dans l'échantillon massif, à partir du spectre d'absorption correspondant, sont de l'ordre de 0,5 dB/cm. La figure 12 montre donc une limite de détection de la technique. Cependant, on peut estimer que les pertes par propagation dans ce guide sont très faibles.

III.4.2 La méthode du double passage

Pour détecter de faibles pertes, la méthode du double passage a été employée [13]. Cette technique permet d'analyser les pertes par propagation du signal incident, adapté au mode du guide, et de s'affranchir des pertes d'injection. La méthode du double passage ne peut être utilisée que pour l'analyse d'un mode guidé symétrique.

III.4.2.1 Description de la méthode du double passage

La technique du double passage est décrite à la figure 13. Elle a été mise en œuvre au LPCML.

- Premier passage :

La lumière issue d'une diode laser est injectée dans le guide au moyen d'un objectif. A la sortie du guide, le faisceau est collecté par un deuxième objectif et puis haché avant d'être réfléchi par le miroir M. Le mode du signal réfléchi est alors adapté par nature au mode guidé.

- Deuxième passage :

Après réflexion sur le miroir, la lumière est réinjectée dans le guide pour un second passage avec un mode de propagation qui lui est propre.

L'intensité du faisceau est mesurée avant et après le deuxième passage à l'aide de deux photodiodes germanium reliées à des détections synchrones.

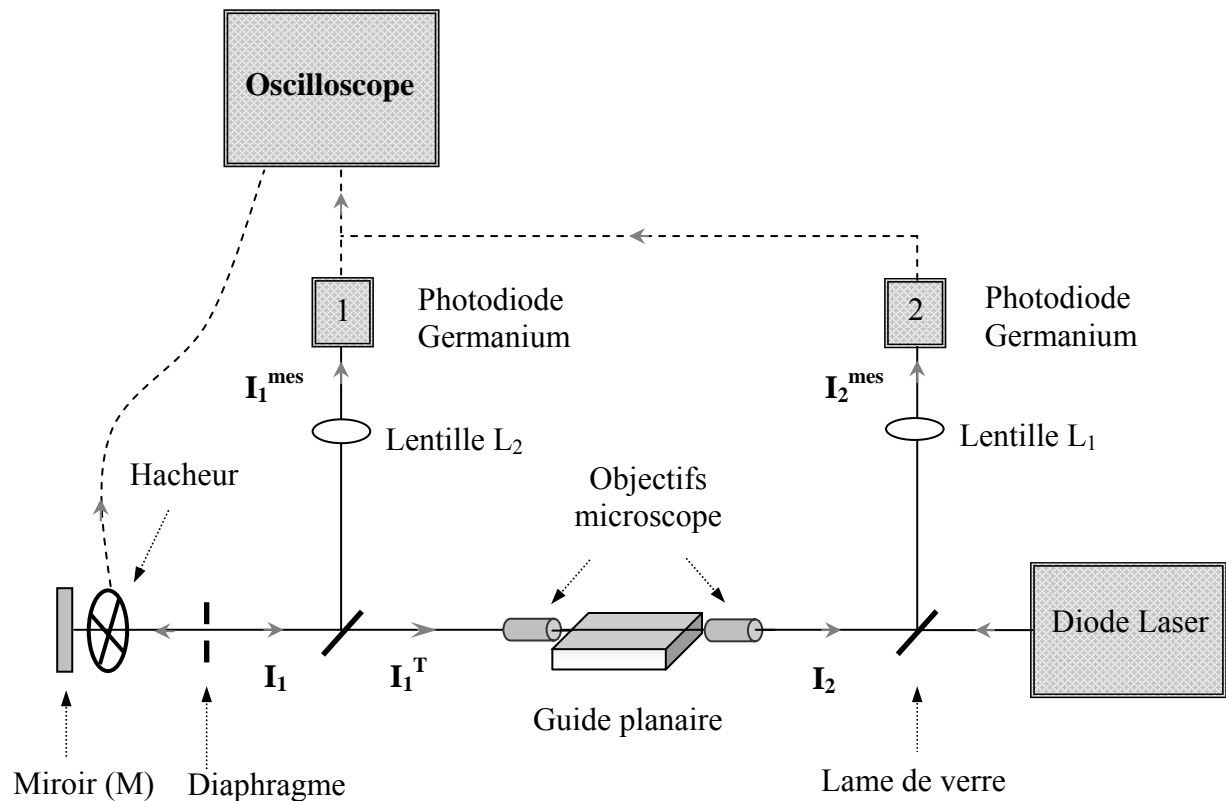


Figure 13 : Montage expérimental des mesures de perte par double passage mis au point au LPCML-Lyon-1.

- avec
- I_1 : Intensité du faisceau après réflexion sur le miroir.
 - I_1^T : Intensité du faisceau avant le second passage.
 - I_2 : Intensité du faisceau après le second passage.
 - I_1^{mes} et I_2^{mes} : Intensité du faisceau mesurée par la photodiode Germanium 1 et 2.

III.4.2.2 Résultats

Des mesures de pertes ont été réalisées sur un guide monomode (3,5 h HCl suivi de 1h HF à 280°C) ZBLA 4% Ce³⁺ - 1% Er³⁺.

Sur le premier passage, l'intensité du faisceau laser est divisée par 5, entre l'entrée et la sortie du guide. Les pertes enregistrées sont de l'ordre de 5 dB sur la longueur de l'échantillon. Lors d'un second passage (retour), les pertes ne sont plus que de 2,75 dB. Ces pertes tiennent compte de l'ensemble des réflexions aux interfaces air/verre (7 au total), de l'absorption de l'erbium (α), des pertes de couplage (C) et de propagation (L) comme représenté par l'équation (III.3).

$$\mathbf{I}_{\text{Incident}} - \mathbf{I}_{\text{sortie}} = 7 R_{\text{Fresnel}} + C + \alpha + L \quad (\text{III.3})$$

avec :

- *Pertes de Fresnel* : R_{Fresnel}

Chaque fois qu'il y a réflexion sur une interface air/verre, il existe une perte du signal de 4%. Le montage du double passage faisant intervenir 7 réflexions, l'ensemble de ces pertes est alors estimé à 1,26 dB (7 x 0,18 dB).

- *Pertes par absorption* : α

Les pertes correspondant à l'absorption des ions dopants Er^{3+} ont été déterminées hors guidage, par passage du faisceau dans le verre massif. Elles sont estimées à 0,51 dB/cm.

- *Pertes de couplage + pertes de propagation* : $C + L$

Si on estime que les pertes d'injection (C) sont négligeables, les pertes par propagation sont alors estimées à 0,55 dB sur la longueur totale de l'échantillon (1,85 cm) soit, $L = 0,3$ dB/cm à $\lambda = 1,58$ μm . Les pertes résiduelles par propagation sont attribuées essentiellement à l'augmentation démontrée de la rugosité à la surface du guide, consécutive à l'échange F/Cl.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les paramètres expérimentaux permettant la réalisation de guides d'ondes canalisés fluorochlorés ont été établis. Les études concernant le comportement du masque de silice face aux échanges anioniques ont montré qu'il existait des tensions importantes entre le guide et le masque utilisé pour la photolithographie. Ces résultats ont confirmé que la diffusion d'ions chlore dans la matrice vitreuse était responsable de contraintes à la surface du guide. Ces études ont également montré que le masque de silice ne pouvait pas être complètement éliminé lors de l'échange inverse par HF gazeux. Des guides canaux seront désormais obtenus à partir d'échantillons masqués avec 210 nm de silice. Le doublement de l'épaisseur de la couche de silice permet d'une part, de diminuer le risque de porosité du masque et d'autre part, une meilleure tenue de celui-ci face aux conditions d'échange.

Les paramètres d'échange (temps - température) établis pour les guides plans ont été appliqués pour réaliser les guides canaux. Des résultats cohérents ont été obtenus, en terme de nombre de modes guidés dans les deux types de structure. Ainsi, l'analyse en champ proche à 1,55 μm , d'un guide obtenu par un traitement 3 h 30 HCl suivi de 5 h HF à 280°C, a permis de détecter un guide monomode légèrement elliptique, et symétrique horizontalement et verticalement.

Enfin, des progrès importants, réalisés dans la maîtrise des paramètres d'échange, ont abaissé fortement le niveau des pertes optiques. En effet, des pertes de propagation de l'ordre de 0,3 dB/cm à $\lambda = 1,58 \mu\text{m}$ ont été détectées par la méthode du double passage.

Bibliographie :

- [1] H.F. Taylor, W.E. Martin, D.B. Hall, V.N. Smiley, *Appl. Phys. Lett.*, 21 (1972) 95.
- [2] R.A. Levy, "Microelectronic Materials and Processes", NATO-ASI Series (1989).
- [3] E. Josse, J.E. Broquin, G. Fonteneau, R. Rimet, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, 152 (1993) 213-214.
- [4] E. Josse, Thèse de l'Université de Rennes I, n°1797 (1997).
- [5] R. Srameck, Thèse de l'Université de Rennes I, n°2188 (1999).
- [6] T. Feuchter and C. Thirstrup, *IEEE Phot. Tech. Lett.*, 6 (1994) 1244-1247.
- [7] R.K. Hickernell, D.R. Larson, R.J. Phelan, Jr., and L.E. Larson, "Waveguide loss measurement using photothermal deflection," *Appl. Opt.*, 27 (1988) 2636-2638.
- [8] R. Ramponi, R. Osellame, and M. Marangoni, *Rev. Sci. Inst.* 73, (2002) 1117-1120.
- [9] R.G. Hunsperger, in *Integrated Optics : Theory and Technology*, Springer Verlag, New York, 3rd Ed., (1991).
- [10] P.W. France, M.G. Dexhage, J.M Parker, M.W. Moore, S.F. Carter, J.V. Wright, "Fluoride glass optical fibers", Ed. Blackie, Glasgow and London (1990).
- [11] H.P. Weber, F.A. Dunn, and W.N. Leibolt, *Appl. Opt.*, 12 (1973) 755-757.
- [12] A. Boudrioua and J.C. Loulergue, *Opt. Commun.*, 137 (1997) 37-40.
- [13] P.J. Brannon, *Appl. Opt.*, 25 (1986) 3596-3597.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATIONS SPECTROSCOPIQUES

ET AMPLIFICATION OPTIQUE

DANS LES GUIDES ZBLA DOPÉS Er^{3+}

IV.1 Introduction

Les amplificateurs optiques planaires sur verre constituent une alternative prometteuse aux systèmes à fibres pour les réseaux d'accès et réseaux métropolitains. A ce jour, les meilleurs résultats en terme de gain autour de $1,55 \mu\text{m}$ ont été obtenus avec des verres de phosphates [1], pour lesquels un gain net de $3,1 \text{ dB/cm}$ a été mesuré sur un guide codopé Er^{3+}/Yb^{3+} .

Sur verre de fluorures, les résultats les plus récents sur guide de verre PZG ($PbF_2-ZnF_2-GaF_3$) dopés Er^{3+} font état d'un gain interne de $1,6 \text{ dB/cm}$ [2]. Les guides d'onde sur verre PZG sont obtenus par dépôt en phase vapeur à partir de fluorures élémentaires. Les études préliminaires à cette thèse sur les guides ZBLA préparés par échange ionique avaient conduit à un gain interne de $1,1 \text{ dB/cm}$ à $1,54 \mu\text{m}$ [2]. Les résultats présentés dans ce chapitre vont permettre d'apprécier l'amélioration des performances atteintes grâce à la maîtrise de la synthèse du verre, des étapes de photolithographie, du procédé d'échange, et des conditions de pompage du système.

La spectroscopie des verres massifs dopés Er^{3+} est étudiée dans le but d'établir les paramètres spectroscopiques clefs de l'amplificateur à $1,55 \mu\text{m}$, en particulier le meilleur compromis entre l'énergie absorbée et le stockage de l'énergie dans le niveau émetteur $^4I_{13/2}$. Ainsi, les durées de vie des niveaux $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$ et les processus de transfert d'énergie par addition de photons sont analysés en fonction de la concentration des ions Er^{3+} .

Une étude spectroscopique des verres massifs ZBLA codopés Er^{3+}/Ce^{3+} a été menée afin de déterminer les conditions du dépeuplement rapide du niveau $^4I_{11/2}$ par transfert d'énergie de l'ion Er^{3+} vers l'ion Ce^{3+} . Le codopage Er^{3+}/Yb^{3+} est également étudié, dans la perspective d'une excitation plus efficace du niveau émetteur $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} à la longueur d'onde de 980 nm . Enfin, les spectres d'émission ainsi que les mesures de durée de vie sont comparées dans les configurations "verre massif" et "guide canal".

Dans une dernière partie, des expériences d'amplification optique sur guides canalisés dopés Er^{3+} sont réalisées. Les mesures de gain sont effectuées aux longueurs d'onde de pompe de 1480 et 980 nm .

L'ensemble des mesures spectroscopiques et d'amplification ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) à l'Université de Lyon-1.

IV.2 Etude spectroscopique pour l'amplification à 1,55 μm

IV.2.1 Généralités sur l'ion Er^{3+}

L'ion Er^{3+} , avec la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ à environ 1,55 μm (Figure 1), a largement démontré ses performances pour l'amplification dans la bande C "conventionnelle" (1530-1560 nm) des télécommunications [3]. L'écart énergétique entre les deux niveaux est suffisamment important (6600 cm^{-1}) pour que les transitions non radiatives soient négligeables, ce qui se traduit par un rendement quantique proche de 1 dans la plupart des matrices hôtes. Cette particularité fait de l'ion Er^{3+} le meilleur candidat pour l'amplification à cette longueur d'onde.

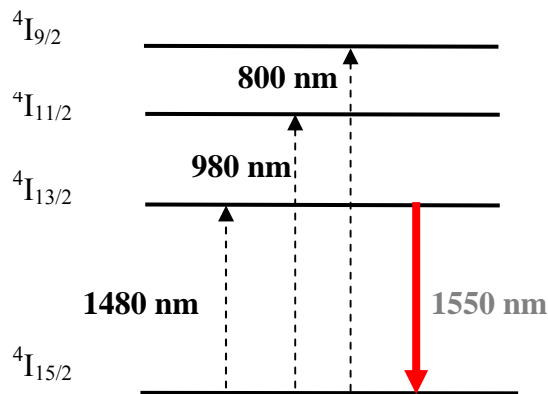


Figure 1 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Er^{3+} .

De nombreuses études ont été réalisées sur les spécificités spectroscopiques de l'ion Er^{3+} dans les verres d'halogénures [4, 5]. L'atout des verres de fluorures, par rapport à d'autres matrices pour la réalisation d'amplificateurs autour de 1,55 μm , réside dans la platitude intrinsèque du gain, pour des longueurs d'onde situées entre 1530 et 1560 nm [6]. Ce phénomène permet ainsi le multiplexage en longueurs d'onde sans distorsion du signal [7, 8].

IV.2.2 Caractérisation spectroscopique du système monodopé Er^{3+}

IV.2.2.1 Sections efficaces

Les spectres d'absorption et d'émission, pour la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} dans le verre ZBLA, ont été enregistrés à 1,5 μm . Ces spectres sont présentés à la figure 2.

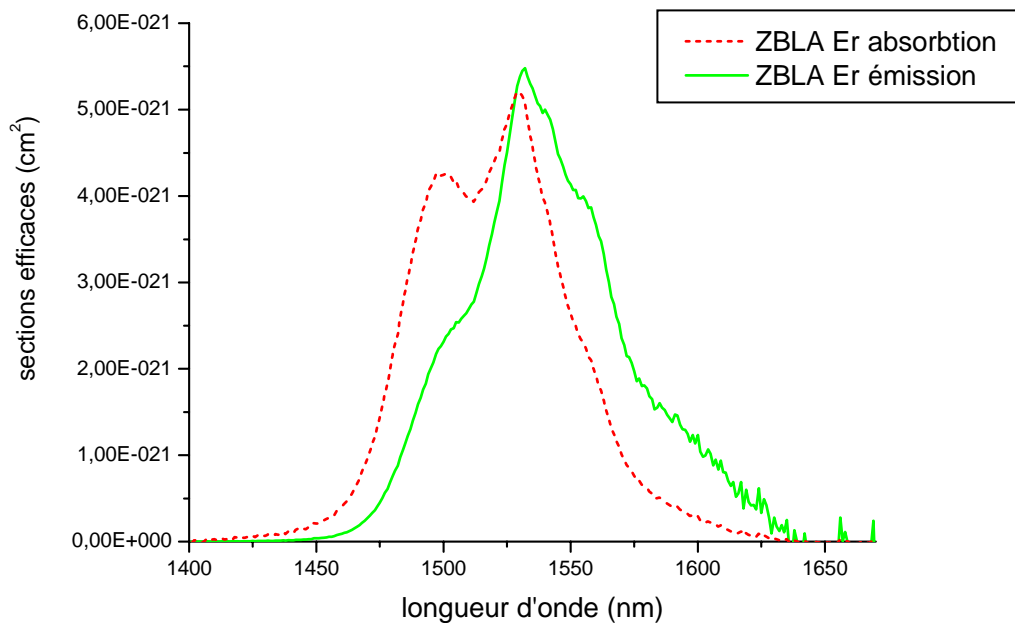


Figure 2 : Sections efficaces d'absorption et d'émission, pour les transitions ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} dans le verre ZBLA.

Les sections efficaces d'absorption ont été mesurées à partir du spectre d'absorption correspondant. La méthode de Mc Cumber [9], basée sur le principe de réciprocité d'Einstein, a quant à elle été utilisée pour obtenir les sections efficaces d'émission.

L'absorption et l'émission, autour de 1,55 μm , présentent un maximum principal à la longueur d'onde de 1530 nm. La largeur à mi-hauteur de la bande d'émission est de 55 nm, comparée à 35 nm pour les verres de silicates [10]. Ce résultat montre la capacité intrinsèque des verres de fluorures pour l'amplification large bande par rapport aux verres de silicates.

IV.2.2.2 Durées de vie

L'objectif de cette étude étant d'obtenir du gain à partir de structures guidantes de courte longueur, il apparaît nécessaire de concentrer fortement les échantillons en ions Er^{3+} . Il en résulte une augmentation de la probabilité de transfert d'énergie entre ces ions, suivant deux mécanismes : le transfert résonnant sur le niveau $^4I_{13/2}$ et le transfert par addition de photons au profit du niveau $^4I_{9/2}$, ce dernier se relaxant sur $^4I_{11/2}$.

L'étude spectroscopique des niveaux $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$, en fonction de la concentration en ions Er^{3+} , a donc été menée. Des mesures de déclin de fluorescence pour ces deux niveaux ont été effectuées à température ambiante, en utilisant comme source d'excitation un laser à impulsions (OPO) pompé par un laser YAG : Nd triplé. L'émission de fluorescence a été fixée à l'aide d'un monochromateur à la longueur d'onde de 1,54 μm , pour l'enregistrement de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$, et à 980 nm pour le niveau $^4I_{11/2}$. Le signal est détecté par une cellule germanium refroidie à l'azote liquide, et retransmis à l'écran d'un oscilloscope numérique.

- Durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$

La figure 3 représente la variation de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ en fonction de la concentration molaire des espèces actives présentes dans la matrice. Le peuplement du niveau est réalisé par excitation résonante à 1480 nm.

La durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ augmente quasi linéairement jusqu'à une concentration de 3% molaire en ions Er^{3+} . Cette augmentation significative est due à une réabsorption du signal émis à 1,55 μm par des ions Er^{3+} se trouvant dans leur état fondamental. Ce comportement s'explique par le recouvrement des spectres d'absorption et d'émission dans ce domaine spectral (Figure 2). Ce phénomène a déjà été observé à l'occasion d'études similaires sur ce même système [11, 12].

Au-delà de 3% Er^{3+} , la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ diminue. A ces concentrations élevées, les mécanismes d'extinction de la luminescence par transferts d'énergie non radiatifs

(résonnants et par addition de photons (APTE)) deviennent significatifs et la courbe s'inverse. Le mécanisme d'APTE mis en jeu est décrit à la figure 4.

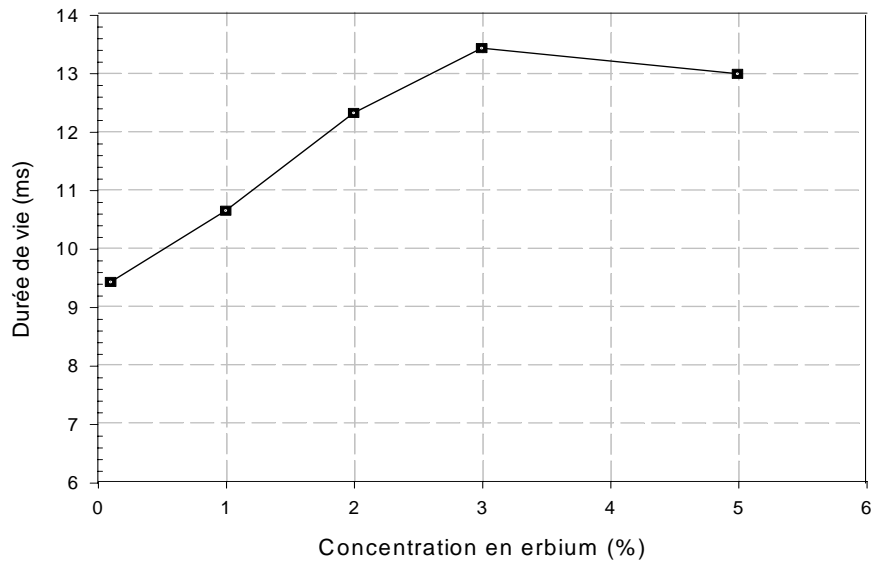


Figure 3 : Evolution de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ en fonction de la concentration en ions Er^{3+} dans le verre massif ZBLA.

Ces résultats montrent également que l'on peut doper jusqu'à 5% le verre ZBLA sans qu'il y ait extinction significative de la fluorescence.

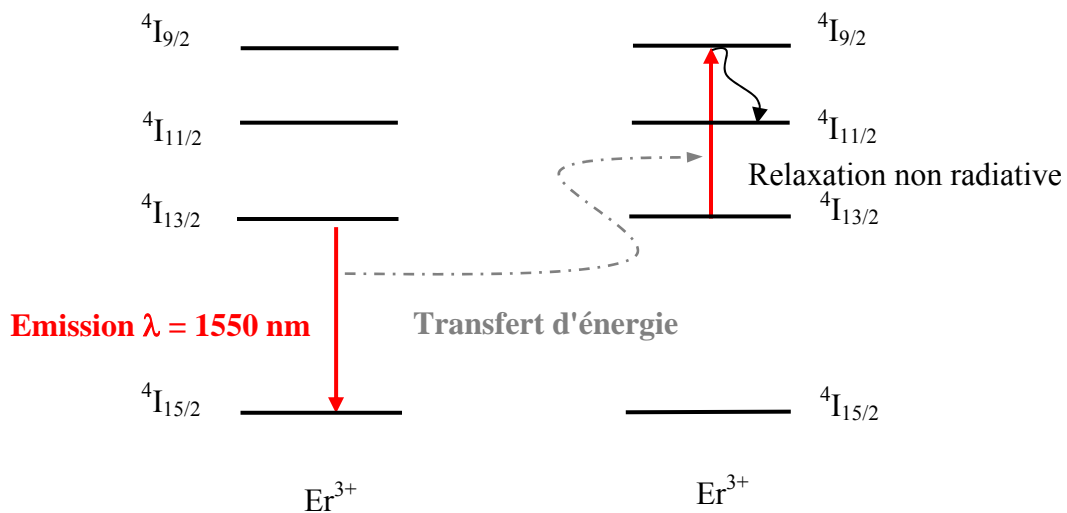


Figure 4 : Transfert d'énergie par addition de photons entre deux ions Er^{3+} .

- **Durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$**

Les mesures de durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$, réalisées pour des concentrations en espèces actives variant de 0,1 à 5% molaire, sont reportées à la figure 5. Le peuplement du niveau est réalisé par excitation non-résonante à 826 nm dans le niveau supérieur $^4I_{9/2}$, suivie d'une relaxation non radiative rapide vers $^4I_{11/2}$.

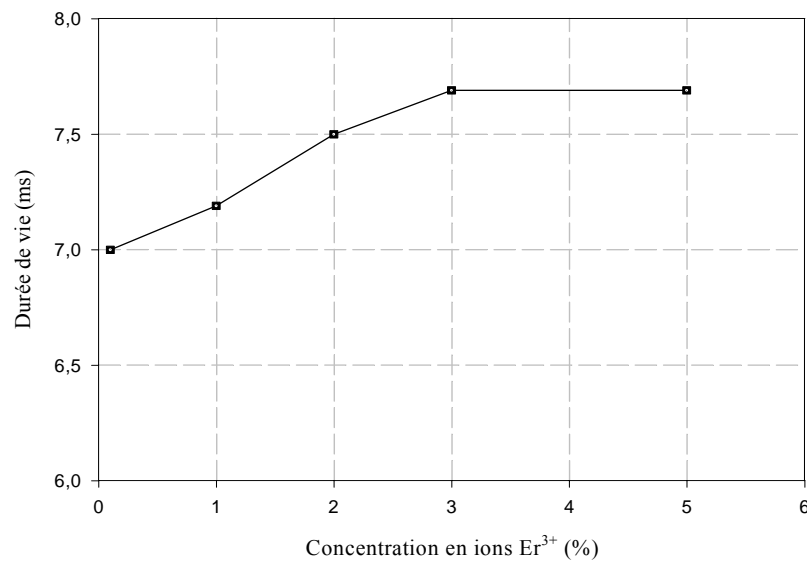


Figure 5 : Evolution de la durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ en fonction de la concentration en ions Er^{3+} dans le verre massif ZBLA.

La durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ dans le verre ZBLA est comprise entre 7 et 8 ms. Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour ce même système [13]. Une augmentation de la durée de vie est de nouveau observée pour les concentrations $\leq 3\%$ mol. Comme dans le cas précédent, l'augmentation de la durée de vie est attribuée à une réabsorption du signal à 980 nm à partir du niveau fondamental $^4I_{15/2}$. Au delà de 3% mol, les transferts d'énergie non radiatifs contribuent à diminuer la durée de vie du niveau $^4I_{11/2}$ (Cf. paragraphe précédent).

Ainsi, le taux de dopage en ions Er^{3+} dans le verre ZBLA a été fixé à 1% mol, afin de limiter les phénomènes de réabsorption du signal et les processus de transfert d'énergie non radiatifs.

IV.2.3 Caractérisation spectroscopique du système codopé Er³⁺/ Ce³⁺

Afin de tirer parti des diodes laser à forte puissance à $\lambda = 980$ nm, longueur d'onde de pompe couramment employée dans les amplificateurs silice dopés Er³⁺ traditionnels, le codopage Er³⁺/Ce³⁺ a été étudié. L'addition de cérium dans les verres dopés Er³⁺ limite le stockage de la population électronique sur le niveau excité ⁴I_{11/2} de l'ion Er³⁺ [14].

IV.2.3.1 Influence du codopage sur la durée de vie des niveaux ⁴I_{11/2} et ⁴I_{13/2}

Les durées de vie des niveaux ⁴I_{13/2} et ⁴I_{11/2} ont été déterminées à partir des déclinés de fluorescence mesurés sur des échantillons massifs codopés Er³⁺/Ce³⁺. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 1,48 μ m (excitation dans le niveau ⁴I_{13/2}) et à 800 nm (excitation dans le niveau ⁴I_{9/2} suivie d'une relaxation non radiative vers ⁴I_{11/2}). La fluorescence a été enregistrée à 1,54 μ m (⁴I_{13/2}) et à 980 nm (⁴I_{11/2}). Les résultats sont reportés dans le tableau 1.

Concentration en ions Ce ³⁺ (x% mol)	Durée de vie du niveau ⁴ I _{11/2} (ms)	Durée de vie du niveau ⁴ I _{13/2} (ms)
0	7,2	10,7
4	0,15	11,25
5	0,10	11,9

Tableau 1 : Evolution de la durée de vie des niveaux ⁴I_{11/2} et ⁴I_{13/2} de l'ion Er³⁺ dans un verre ZBLA codopé 1% Er³⁺ – x% Ce³⁺.

Ainsi, pour un échantillon de verre ZBLA codopé (1% Er³⁺, 5% Ce³⁺), la durée de vie effective du niveau ⁴I_{11/2} passe de 7,2 ms à 100 μ s. Elle est d'autant plus faible que la matrice est concentrée en ions Ce³⁺. Les résultats montrent également que le codopage induit une augmentation de la durée de vie du niveau ⁴I_{13/2}.

IV.2.3.2 Interprétation : dépeuplement du niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ par transfert d'énergie

Les résultats obtenus valident la grande efficacité du codopage $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ pour limiter le stockage de la population électronique dans le niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$. La figure 6 illustre le transfert d'énergie d'un ion Er^{3+} donneur interagissant avec un ion Ce^{3+} accepteur dans un système codopé, après excitation à la longueur d'onde de 800 nm.

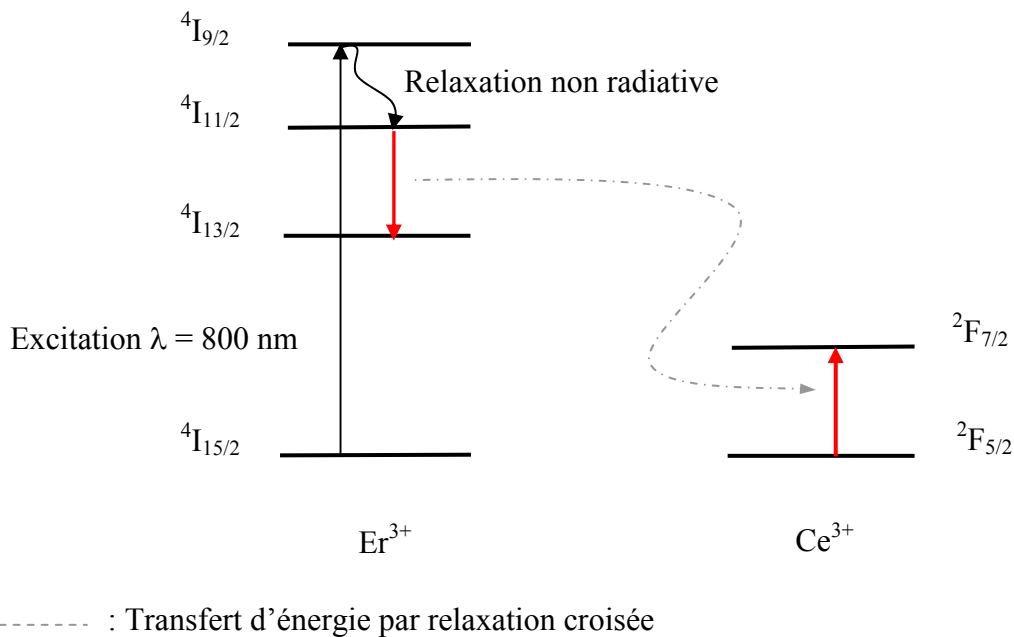


Figure 6 : Mécanisme de relaxation croisée de l'ion Er^{3+} vers l'ion Ce^{3+} .

L'abaissement de la durée de vie du niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ est le résultat d'un mécanisme de transfert par relaxation croisée (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$; ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$). Le niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} se dépeuple alors au profit du niveau émetteur ${}^4\text{I}_{13/2}$.

Le transfert d'énergie des ions Er^{3+} vers les ions Ce^{3+} étant favorisé par de fortes concentrations en ions Ce^{3+} , celle-ci a été fixée à 4% molaire dans la composition du verre massif. La concentration en ions Er^{3+} , à quant, à elle été fixée à 1% molaire. Ces concentrations en ions dopants $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ correspondent par ailleurs aux concentrations maximales compatibles avec la composition chimique du verre.

IV.2.4 Caractérisation spectroscopique du système codopé Er^{3+}/Yb^{3+}

IV.2.4.1 Généralités

Nous venons de voir qu'un codopage Er^{3+}/Ce^{3+} permettait d'envisager l'excitation du système à 980 nm. Sachant que le coefficient d'absorption de l'ion Er^{3+} à cette longueur d'onde est faible [13], il serait donc nécessaire d'augmenter la concentration des ions Er^{3+} dans le système amplificateur. Cependant, il a été montré dans le paragraphe IV.2.2.2 que cette solution n'était pas envisageable.

Un codopage Er^{3+}/Yb^{3+} a donc été étudié afin d'augmenter l'efficacité de l'absorption à la longueur d'onde de pompe de 980 nm, en vue d'un tridopage $Er^{3+}/Ce^{3+}/Yb^{3+}$. L'ion Yb^{3+} absorbe efficacement dans ce domaine spectral comme le montre la figure 7. De plus, il a été montré que le transfert d'énergie de l'ion Yb^{3+} ($^2F_{5/2}$) vers l'ion Er^{3+} ($^2I_{11/2}$) présentait un rendement important dans des matrices telles que les verres de phosphates [15, 16].

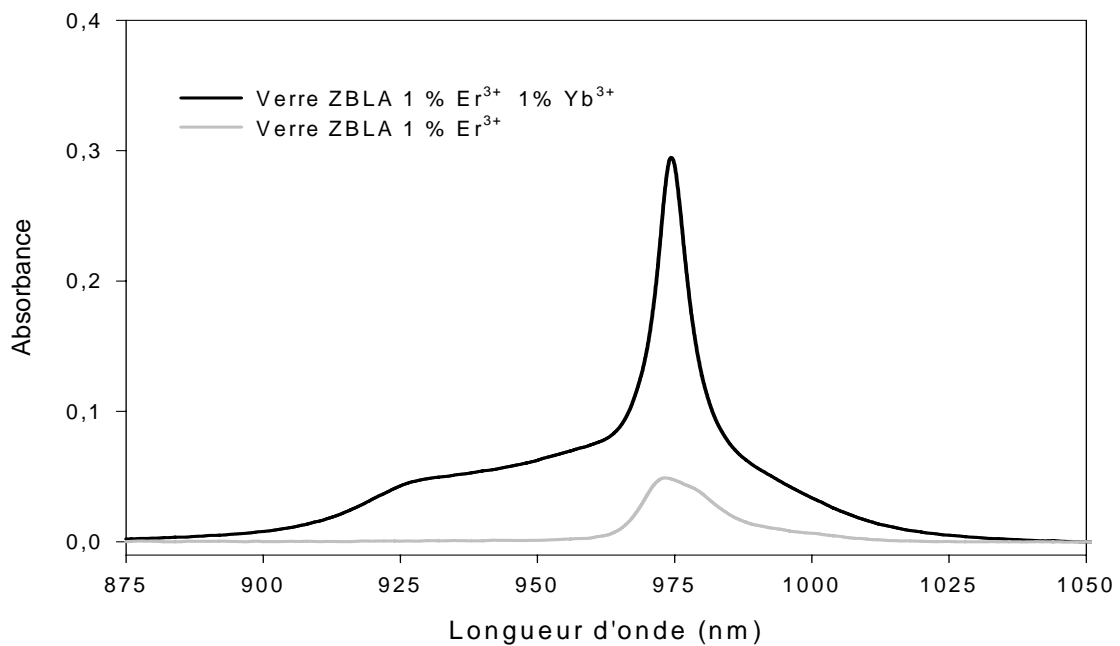


Figure 7 : Spectres d'absorption normalisés par rapport à la bande d'absorption du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} , d'un échantillon ZBLA dopé 1% Er^{3+} et d'un échantillon ZBLA codopé 1% Er^{3+} et 1% Yb^{3+} .

IV.2.4.2 Durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+}

Des mesures de durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} ont été réalisées sur des échantillons monodopés Yb^{3+} et codopés Er^{3+} - Yb^{3+} . Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Concentration en ions Yb^{3+} (x % mol)	Durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ ZBLA : x% Yb^{3+} (ms)	Durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ ZBLA : 1% Er^{3+} , x% Yb^{3+} (ms)
1	Non mesuré	0,86
2	2,4	0,80
3	Non mesuré	0,36

Tableau 2 : Evolution de la durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} , dans un verre ZBLA dopé x% Yb^{3+} , et dans un verre ZBLA codopé 1% Er^{3+} , x % Yb^{3+} .

Les mesures effectuées à 2% molaire en ions Yb^{3+} montrent l'influence importante du codopage Er^{3+} sur la durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ qui passe de 2,4 ms, dans un échantillon monodopé, à 0,80 ms, dans un échantillon codopé avec 1% Er^{3+} . L'abaissement de la durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ est obtenu lors d'un transfert d'énergie, d'un ion donneur Yb^{3+} interagissant avec un ion Er^{3+} accepteur. La figure 8 illustre ce transfert dans un système codopé Er^{3+}/Yb^{3+} excité à 980 nm.

L'ensemble des résultats présentés dans le tableau 2 indique que la durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ est d'autant plus faible que la concentration en ions Yb^{3+} est élevée. Cependant, l'absence de mesures à 1 et 3% en ions Yb^{3+} , pour un échantillon monodopé, ne nous permet pas de conclure quant à l'origine de ce phénomène. En effet, pour de fortes concentrations en ions Yb^{3+} , l'abaissement de la durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) peut être lié à un transfert d'énergie entre deux ions Yb^{3+} .

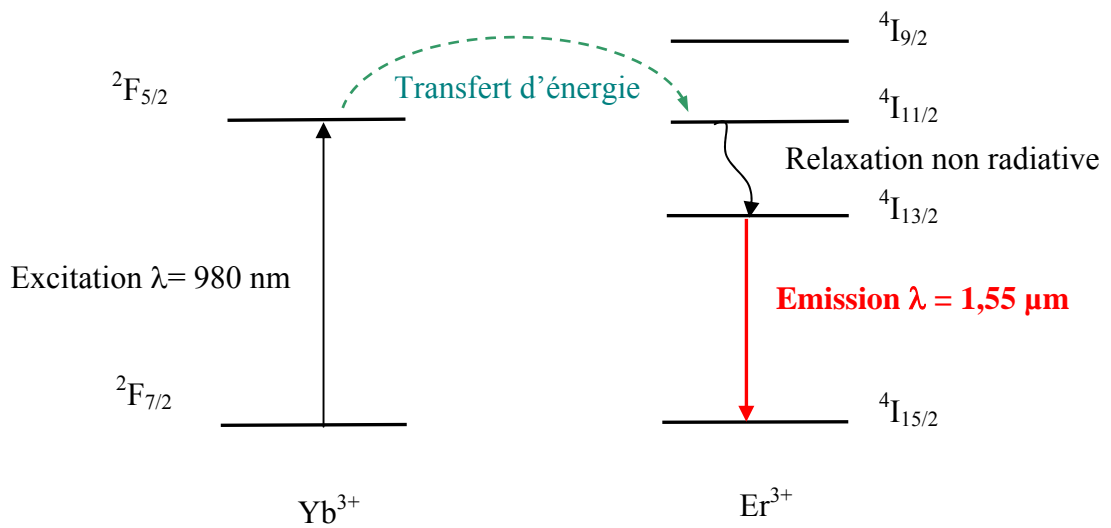


Figure 8 : Transfert d'énergie de l'ion Yb^{3+} vers l'ion Er^{3+} .

La probabilité de transfert d'énergie P_{tr} , des ions Yb^{3+} vers les ions Er^{3+} , a été déterminée par la formule suivante :

$$P_{tr} = 1 - \frac{\tau_{Er+Yb}}{\tau_{Yb}} \quad (IV.1)$$

avec τ_{Er+Yb} : durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ pour un échantillon codopé Yb^{3+}/Er^{3+}

τ_{Yb} : durée de vie du niveau ${}^2F_{5/2}$ pour un échantillon monodopé Yb^{3+}

Environ 67% de la population électronique du niveau ${}^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) est transférée vers le niveau ${}^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) pour un échantillon dopé 2% Yb^{3+} .

Ainsi, l'utilisation d'un tridopage $Er^{3+}/Ce^{3+}/Yb^{3+}$ permet d'envisager un pompage efficace du système à la longueur d'onde de 980 nm. Pour des études ultérieures, un tridopage 1% Er^{3+} / 2% Ce^{3+} / 2% Yb^{3+} semble être le meilleur compromis pour à la fois, dépeupler efficacement le niveau ${}^4I_{11/2}$, et tirer parti du transfert d'énergie de l'ion Yb^{3+} vers l'ion Er^{3+} ainsi que de la section efficace d'absorption importante de l'ion Yb^{3+} à 980 nm. Il faut rappeler en effet que le taux de dopage global ne peut dépasser 5% TR dans ce système (Cf. paragraphe IV.2.3.2).

IV.3 Etude spectroscopique des guides d'onde fluorochlorés codopés Er^{3+}/Ce^{3+}

Après avoir déterminé les propriétés spectroscopiques de l'ion Er^{3+} dans les verres massifs, ces mêmes propriétés ont été étudiées dans des guides canalisés.

Des études sur l'addition de photons et la fluorescence des ions Er^{3+} dans des verres de fluorochlorozirconates ont été rapportées dans la littérature [17]. Ces dernières considèrent que les ions chlorures viennent se substituer aux ions fluorures dans le voisinage de l'ion terre-rare (TR). Ainsi, l'introduction d'ions chlore dans la matrice vitreuse, lors de l'échange ionique, pourrait être responsable d'une modification des propriétés de luminescence des ions Er^{3+} dans la structure guidante. La concentration optimale en ions Er^{3+} et Ce^{3+} ayant été définie précédemment pour le matériau massif, des études de luminescence des ions TR ont été menées pour un guide canalisé codopé 4% Ce^{3+} et 1% Er^{3+} .

IV.3.1. Spectre d'émission des structures guidantes dopées Er^{3+}

L'émission infrarouge ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a été enregistrée, d'une part, dans un guide fluorochloré ZBLA codopé 1% Er^{3+} / 4% Ce^{3+} , et d'autre part dans le substrat massif. Les spectres sont présentés à la figure 9.

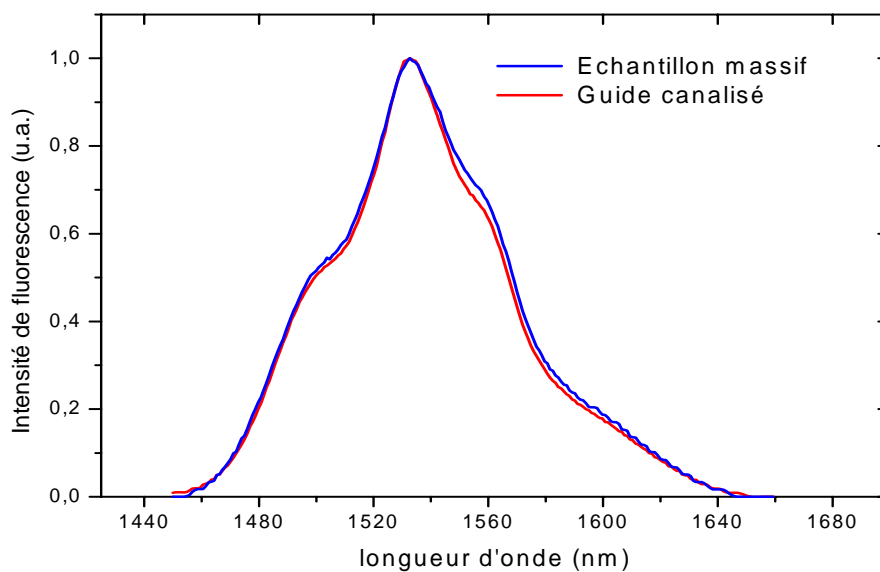


Figure 9 : Spectres d'émission normalisés, d'un verre massif ZBLA codopé 1% Er^{3+} / 4% Ce^{3+} et du guide canalisé correspondant, pour une excitation à 975 nm.

Les profils des bandes d'émission, pour le verre massif et le guide canalisé, sont quasi identiques. Ce résultat montre que l'incorporation de chlore dans la structure guidante n'a pas d'influence sur la réponse spectrale de l'ion Er^{3+} à 1,55 μm .

La figure 9 montre de plus que le profil à 1,55 μm n'est pas modifié par l'augmentation de la densité d'énergie associée au confinement de la lumière.

IV.3.2 Mesures de durée de vie

Outre la réponse spectrale, il est tout aussi important de connaître l'évolution temporelle de la population de $^4I_{13/2}$ dans les guides par rapport à un échantillon massif. Des variations de durée de vie de ce niveau ont en effet été observées entre un guide de verre de fluorures PZG ($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$) et un verre massif [18].

L'injection de la lumière dans les guides canalisés à l'aide d'un laser pulsé endommage fortement les guides. Les mesures de durée de vie ont donc été réalisées par spectroscopie de modulation de fréquence (FMS) [19, 20, 21]. Cette technique utilise un faisceau laser Titane-Saphir continu à $\lambda = 976 \text{ nm}$, modulé en fréquence, qui est injecté dans les guides canaux à l'aide d'une fibre. La réponse fréquentielle de fluorescence, correspondant à une excitation sinusoïdale, est alors collectée transversalement aux canaux puis dirigée sur la fente d'un monochromateur. Le signal est ensuite détecté par une cellule germanium refroidie sous azote liquide, et traité au moyen d'une détection synchrone. La réponse fréquentielle en phase avec l'excitation est reliée à un déclin classique par une transformée de Fourier. La réponse en opposition de phase à l'excitation présente quant à elle un maximum à la fréquence $f_0 = (2\pi\tau)^{-1}$ (Figure 10), ce qui permet de déterminer la durée de vie τ du niveau étudié.

La durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ dans un verre massif, ainsi que dans un guide canalisé codopé Er^{3+}/Ce^{3+} , a pu être déterminée. La réponse de ce niveau à l'excitation modulée ($\lambda = 976 \text{ nm}$) a été enregistrée à la longueur d'onde de 1530 nm pour une puissance incidente de 1 mW dans le cas des guides d'onde, et 100 mW pour les échantillons massifs.

L'enregistrement de la réponse en opposition de phase à l'excitation a été effectué pour une fréquence de modulation variant de 5 à 600 Hz. Les résultats sont donnés à la figure 10.

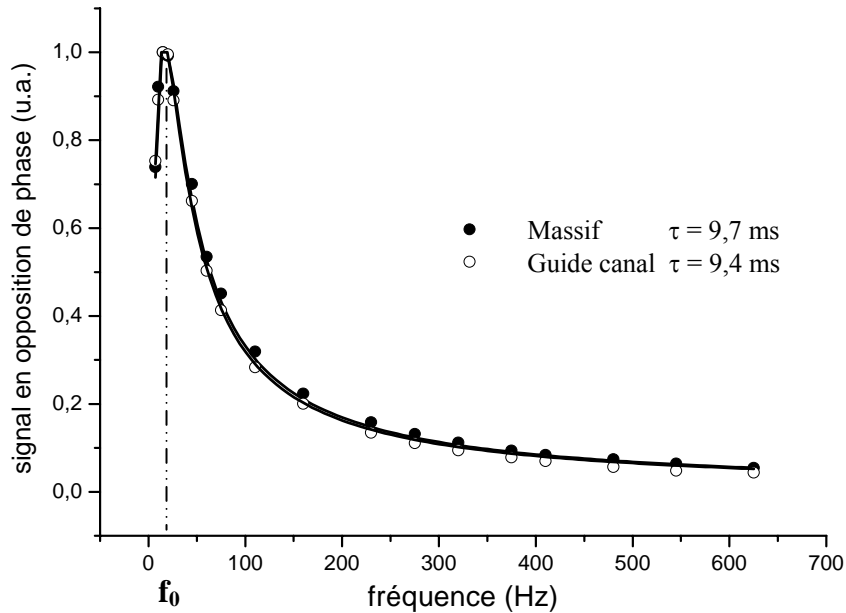


Figure 10 : Excitation fréquentielle d'un verre massif et d'un guide canalisé dopés 1% Er^{3+} , 4% Ce^{3+} , pour une puissance de pompe incidente de 100 mW à $\lambda = 976$ nm.

Le sommet de la courbe obtenue permet de calculer la durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$, $\tau = (2\pi f_0)^{-1}$. La durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ dans le guide canalisé (9,7 ms) est comparable à la durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ dans l'échantillon massif (9,4 ms). De plus, dans le guide canalisé, elle se révèle insensible à la puissance du signal incident puisque $\tau ({}^4I_{13/2}) = 9,9$ ms pour une puissance de 1 mW et $\tau ({}^4I_{13/2}) = 9,7$ ms pour une puissance de 100 mW.

Les mesures de durée de vie confirment que l'introduction de chlore, aux concentrations mises en jeu lors de l'échange ionique ($\leq 18\%$), n'a pas d'influence sur la spectroscopie du niveau ${}^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} .

IV.4 Mesures de gain à $1,55 \mu\text{m}$ dans les guides canalisés codopés Er^{3+}/Ce^{3+}

IV.4.1 Introduction

L'amplificateur optique permet d'amplifier un signal en utilisant le principe de l'émission stimulée. Les deux éléments de base d'un tel dispositif sont :

- **Le guide optique monomode**, dopé par un ion de terre-rare.
- **La pompe** (laser) qui, par l'intermédiaire d'un coupleur et d'une fibre optique, est injectée dans le guide et crée une inversion de la population électronique des ions de terre-rare.

La figure 11 présente le schéma simplifié d'un amplificateur optique planaire :

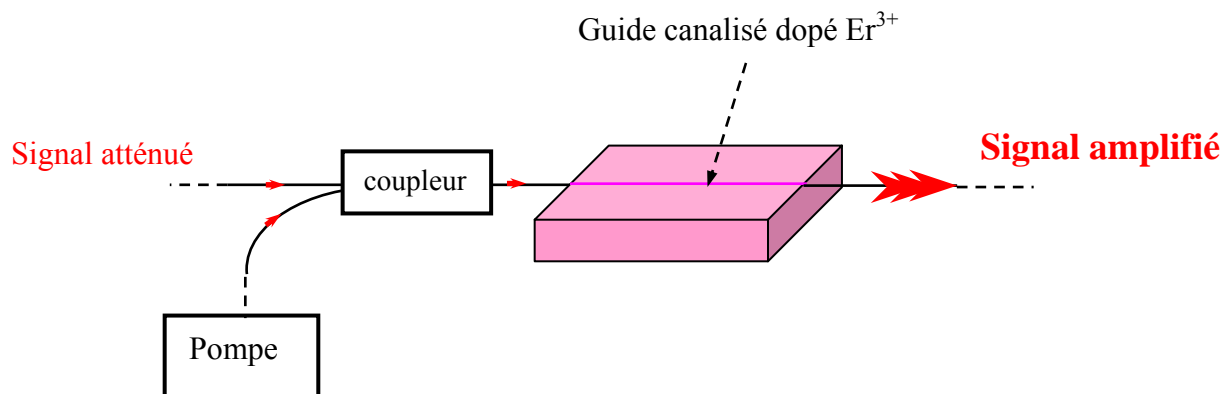


Figure 11 : Amplificateur optique.

Nous ne présenterons dans ce chapitre que les meilleurs résultats d'amplification de guides monomodes réalisés par échange ionique à 280°C . Des études sont en cours sur des guides fabriqués à 250°C . Les caractéristiques des guides analysés sont détaillées dans le tableau 3.

Composition du guide	Verre ZBLA codopé : 1% Er ³⁺ et 4% Ce ³⁺
Paramètres des échanges ioniques	3,5 h HCl puis 5 h HF à 280°C
Largeur / Longueur des guides	3 et 5 μm / 18,5 mm

Tableau 3 : Caractéristiques des guides canalisés utilisés pour les mesures de gain.

Dans cette étude, le gain mesuré est un gain dit "on/off". Ce gain, correspondant à l'accroissement du signal lorsque le système est pompé, est défini de la manière suivante :

$$G_{\text{on/off}} \text{ (dB)} = 10 \times \log \frac{I_{\text{on}}}{I_{\text{off}}} \quad (\text{IV.2})$$

avec I_{on} et I_{off} : Intensité du signal avec et sans faisceau de pompe.

Le gain on/off est obtenu en mesurant l'intensité du signal à la sortie du guide, avec et sans le faisceau pompe (I_{on} et I_{off}). Le gain net d'un amplificateur est donné par l'équation (IV.3) :

$$G_{\text{net}} \text{ (dB)} = G_{\text{int}} - L - C \quad (\text{IV.3})$$

dans laquelle L et C représentent respectivement les pertes par propagation et les pertes d'injection. Le gain interne (G_{int}) est quant à lui calculé à partir de l'équation (IV.4) :

$$G_{\text{int}} \text{ (dB)} = G_{\text{on/off}} - \alpha \quad (\text{IV.4})$$

où α représente l'atténuation du signal liée à l'absorption.

Dans cette étude seul le gain on/off a été déterminé. Dans une étape ultérieure, il conviendra de quantifier les pertes par injection afin d'accéder au gain net.

IV.4.2 Mesures de gain sous excitation à 1480 nm

IV.4.2.1 Montage expérimental

Le montage utilisé pour mesurer les performances d'amplification sous excitation à 1480 nm est représenté à la figure 12.

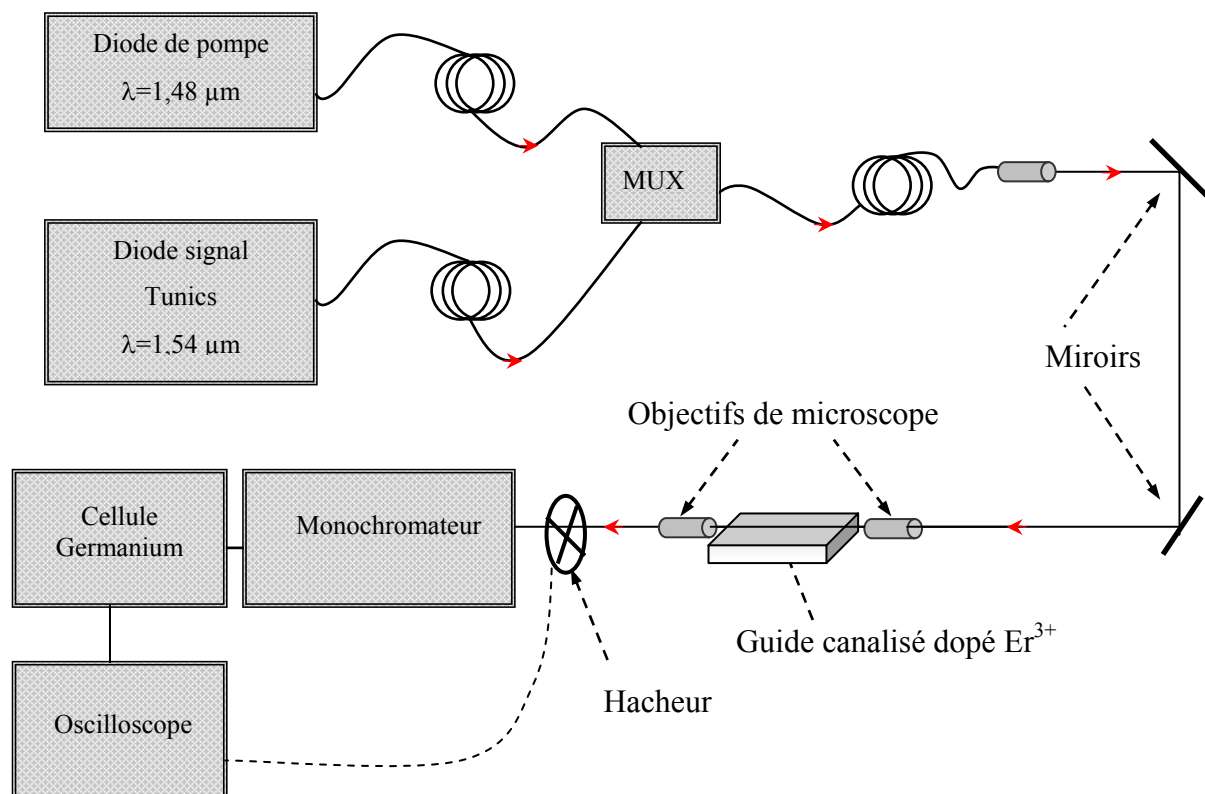


Figure 12 : Montage de mesure de gain dans un guide canalisé dopé Er^{3+} , sous excitation à 1480 nm.

Le signal est issu d'une diode laser (TUNICS) accordable autour de 1,54 μm . La puissance de pompe est fournie par une seconde diode laser émettant à 1,48 μm . Les deux signaux sont couplés via un multiplexeur avant d'être dirigés et injectés dans le guide canalisé au moyen de miroirs et objectifs de microscope.

L'injection peut être ajustée dans les trois directions de l'espace (x,y,z), par déplacement micrométrique du guide planaire. Le signal à la sortie du guide est collecté, puis haché et envoyé sur la fente d'entrée d'un monochromateur afin de séparer les deux signaux lors de la détection. Le signal est ensuite détecté par une cellule germanium refroidie sous azote liquide, et retransmis à l'écran d'un oscilloscope numérique. La puissance de pompe, ainsi que celle du signal, sont contrôlées à l'aide d'un mesureur de puissance.

IV.4.2.2 Résultats

La courbe d'évolution du gain on/off en fonction de la puissance de pompe incidente est donnée à la figure 13. L'intensité réellement injectée dans le guide est inconnue. Les mesures de perte par double passage ont montré cependant que, dans le cas d'un pompage à 1,48 μm , la part du signal injecté dans le guide est de l'ordre de 50%.

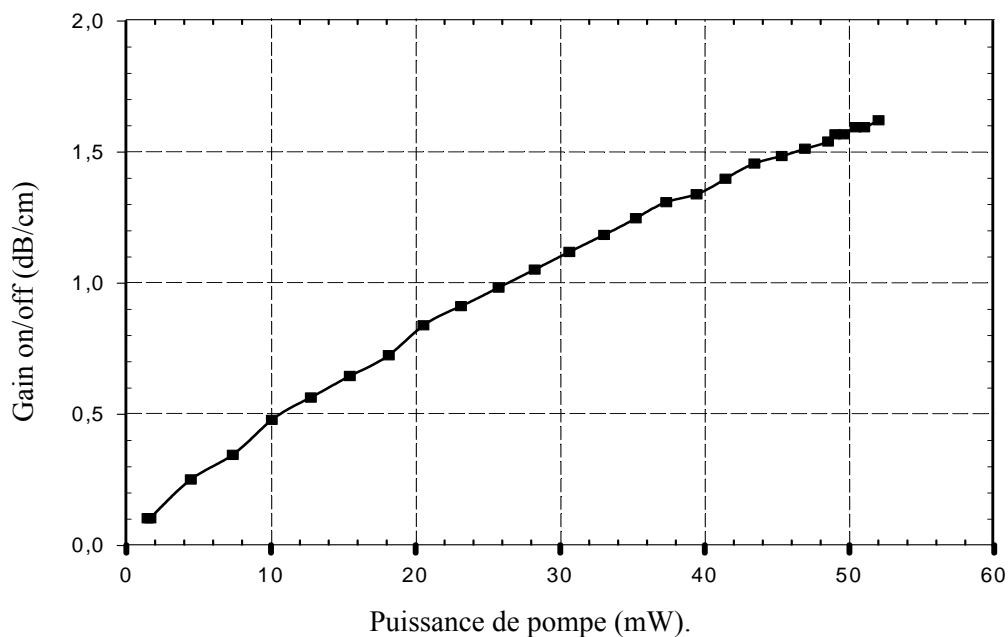


Figure 13 : Evolution du gain on/off d'un guide canalisé, en fonction de la puissance de pompe incidente à 1480 nm, pour un signal à 1548 nm.

Le gain on/off augmente quasi linéairement en fonction de la puissance de pompe incidente pour atteindre une valeur maximale de 1,6 dB/cm pour une puissance de 52 mW. Le guide amplificateur opère en régime de non-saturation jusqu'à 52 mW.

IV.4.3 Mesures de gain sous excitation à 980 nm

La réalisation de système codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ a permis d'envisager un pompage à la longueur d'onde de 980 nm, via le niveau $^4\text{I}_{11/2}$.

IV.4.3.1 Montage expérimental

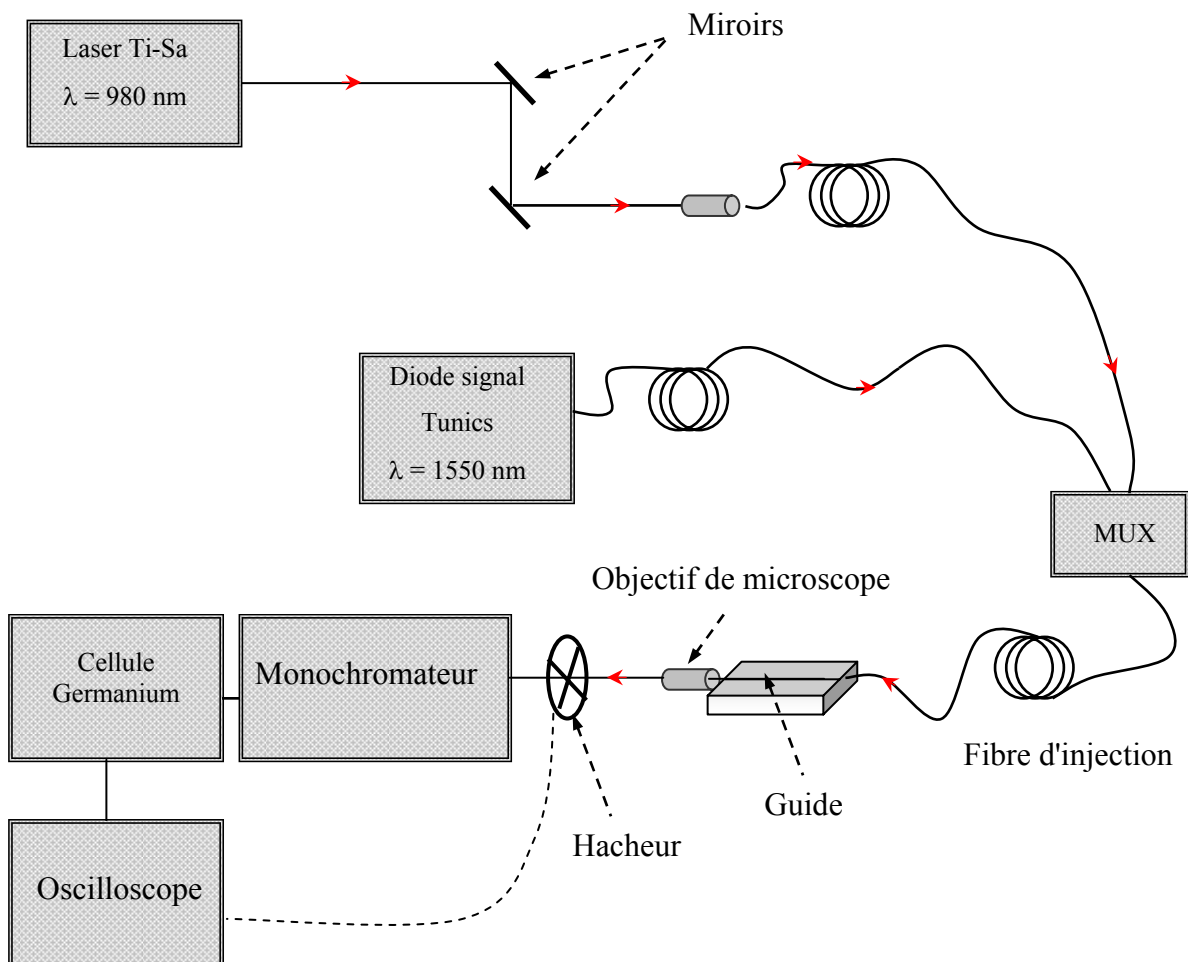


Figure 14 : Montage de mesure de gain dans un guide canalisé : Er^{3+} , sous excitation à 980 nm.

Dans le cas d'un pompage à 980 nm du système amplificateur, la puissance de pompe est fournie par un laser Ti : Saphir, et transmis vers un objectif de microscope à l'aide de deux déviations successives par deux miroirs. Le signal et la pompe sont couplés via un

multiplexeur avant d'être dirigés et injectés dans le guide canalisé au moyen d'une fibre nue de silice. Cette technique d'injection permet de s'affranchir du décalage de focalisation entre le faisceau pompe ($\lambda = 980$ nm) et signal ($\lambda = 1550$ nm) lors d'une injection par microscope.

La détection du signal se fait de la même façon que pour un pompage à la longueur d'onde de 1480 nm.

IV.4.3.2 Résultats

Les résultats de gain on/off, reportés à la figure 15, ont été obtenus pour des puissances de pompe incidente de 172 et 224 mW, sur un domaine spectral s'étendant de 1480 à 1600 nm.

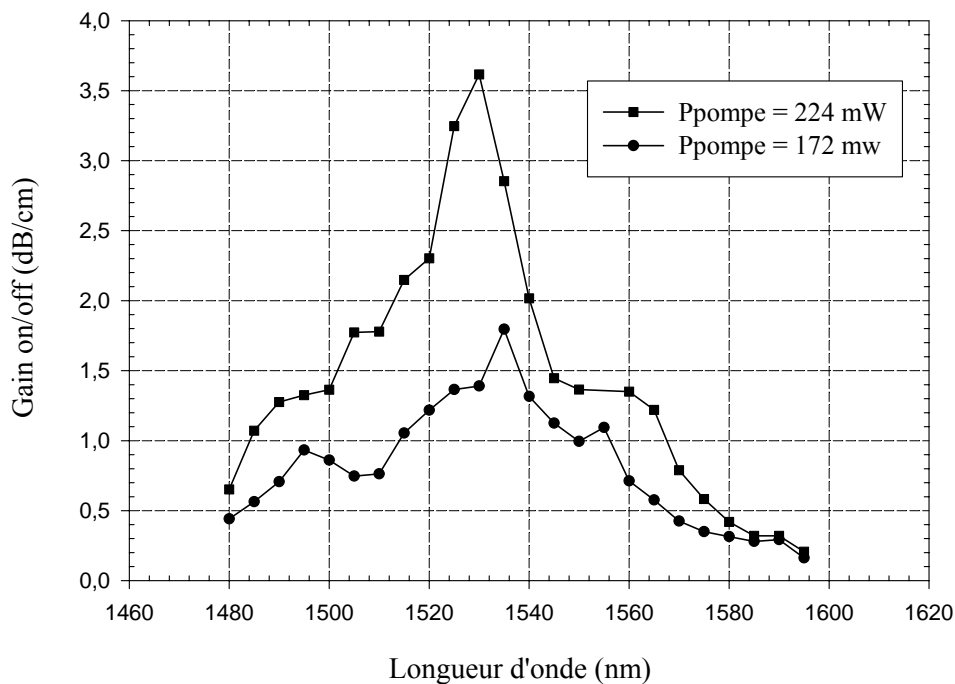


Figure 15 : Gain on/off en fonction de la longueur d'onde du signal, pour des puissances de pompe de 172 et 224 mW à 974 nm.

Un gain on/off de 3,6 dB/cm est mesuré à la longueur d'onde de 1530 nm. Cette valeur est obtenue pour une puissance de pompe de 224 mW. Pour une puissance de 172 mW, un gain maximal de 1,8 dB/cm est détecté à 1535 nm.

Des résultats complémentaires de gains ont été obtenus en fonction de la puissance de pompe incidente, pour les longueurs d'onde de signal de 1530 et 1540 nm. Les résultats sont reportés à la figure 16.

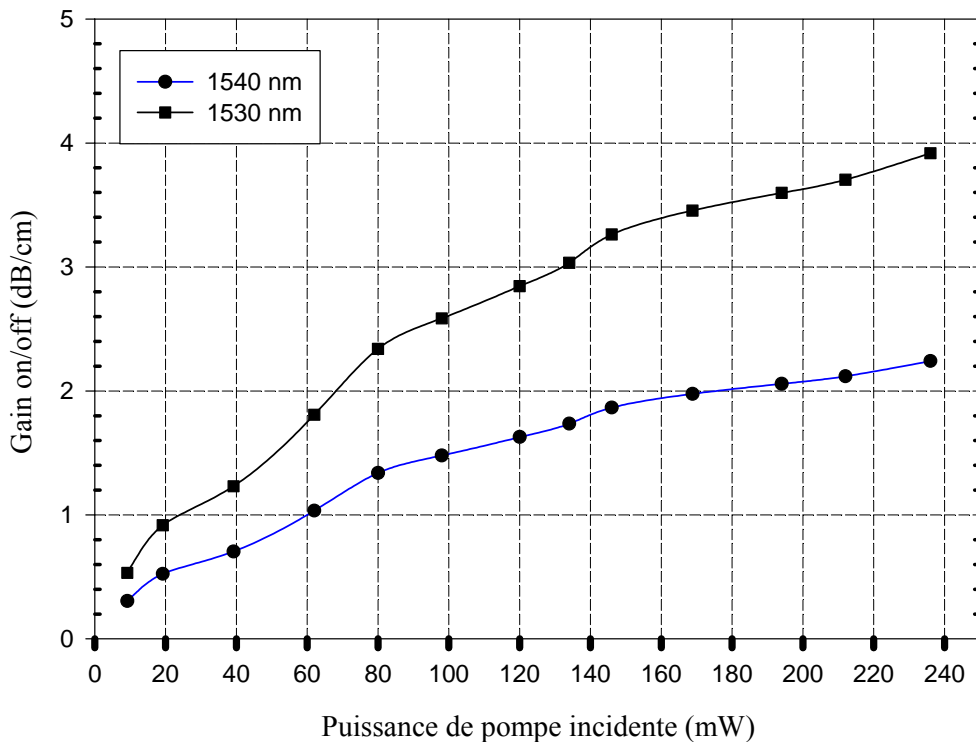


Figure 16 : Comparaison des gains on/off, pour un signal à 1530 nm et un signal à 1540 nm, en fonction de la puissance de pompe à 974 nm.

Les courbes confirment que le gain on/off varie quasi linéairement en fonction de la puissance de pompe incidente. Pour un signal à 1530 nm, un gain on/off maximal de 3,9 dB/cm est mesuré pour une puissance de pompe de 235 mW, alors qu'il n'est que de 2,2 dB/cm pour un signal à 1540 nm. Le gain interne est obtenu après soustraction des pertes par absorption ($\alpha = 3,7$ dB/cm à $\lambda = 1,53$ μm), d'où $G_{\text{int}} = 0,2$ dB/cm à $\lambda = 1,53$ μm .

La linéarité de la courbe de gain constitue une avancée notable par rapport à l'état de l'art. Elle démontre que le guide peut travailler en régime de non-saturation jusqu'à une puissance de pompe incidente de 235 mW. De plus, elle montre, comme dans le cas d'une excitation à 1480 nm, que la puissance effective injectée dans le guide est petite devant la puissance de saturation.

Le gain mesuré constitue le meilleur résultat sur ce type de structure. Pour comparaison, une étude précédente sur l'amplification à 1047 nm avec Nd³⁺ avait conduit à la démonstration d'un gain de 2,7 dB/cm [22] dans un guide ZBLA. Le meilleur gain on/off obtenu à ce jour sur les verres de fluorures de type PZG dopés Er³⁺ est de 3,3 dB/cm.

IV.4 Conclusion

Les paramètres spectroscopiques de l'ion Er³⁺ pour l'amplification autour de 1,55 μm ont été déterminés dans le verre fluoré massif, ainsi que dans le guide fluorochloré. Les concentrations optimales en ions erbium (1%), ainsi que celles en ions cérium (2%) et ytterbium (2%), pour des systèmes tridodopés, ont été définies précisément. Ces paramètres pourront ensuite être introduits dans un modèle numérique afin d'optimiser les caractéristiques de l'amplificateur (dopages – longueur du guide – section efficace). Enfin, l'étude spectroscopique sur les guides canalisés a montré que la modification de composition chimique dans les guides et le confinement de la lumière étaient sans influence sur les propriétés de fluorescence (réponse spectrale, durée de vie) du niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er³⁺.

Des mesures de gain ont été réalisées sur des guides canalisés monomodes, codopés 1% Er³⁺ - 4% Ce³⁺, à la longueur d'onde télécom $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. Un gain "on/off" maximal de 3,9 dB/cm a été obtenu à la longueur d'onde de 1530 nm, pour une puissance de pompe de 224 mW à 974 nm. Ces résultats d'amplification sur guides plans sont inédits dans le domaine des verres de fluorures.

Des mesures de gain net devront également être menées ultérieurement, en tenant compte des pertes liées au couplage du signal dans le guide. Ceci validera la réelle efficacité des amplificateurs réalisés dans cette étude. Un gain net de l'ordre de 2 dB/cm associé à des pertes de propagation de 0,1 dB/cm permettraient d'envisager un futur développement de ces systèmes amplificateurs. Il conviendra donc d'améliorer encore les qualités optiques des guides ZBLA en optimisant les conditions d'élaboration du substrat, les étapes de masquage, ainsi que la reproductibilité des conditions d'échange.

Bibliographie :

- [1] D. Barbier, P. Bruno, C. Cassagnettes, M. Trouillon, R.L. Hyde, A. Kevorkian, J-M. P. Delavaux OFC' (1998) 45.
- [2] J.L. Adam, E. Lebrasseur, B. Boulard, B. Jacquier, G. Fonteneau, Y. Gao, R. Srameck, C. Legein, S. Guy, in Rare-Earth-Doped Materials and Devices IV, Proceedings of SPIE, 3942 (2000) 130-138.
- [3] E. Desurvire, "Erbium Doped Fiber Amplifiers : Principles and Applications", Editions John Wiley & Sons (1994).
- [4] S. Tanabe, "Spectroscopy of erbium-doped fluoride glass" dans " "Glass and rare earth-doped glasses for optical fibres", Ed. D. Hewak, vol 22, EMIS data review, Inspec, London, (1998) 218-223.
- [5] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, and R. N. Brown, Phys. Rev. B, 27, (1983) 6635-6648.
- [6] B. Clesca, D. Bayard, L. Hamon, J.L. Beylat, C. Coeurjolly, L. Berthelon, Electron. Lett., 30 (1994) 586.
- [7] H. Ibrahim, D. Ronarch, L. Pophillat, A. Madani, J. Moalic, M. Gibert, J. Le Rich, P. Jaffre, IEEE Photonics Technol. Lett., 5 (1993) 540.
- [8] K Hattori, T. Kitagawa, M. Ogurna, Y. Ohmori, M. Horiguchi, Electron. Lett., Vol. 30, n°11, (1994) 856-857.
- [9] D.E. McCumber , Phys. Rev., Vol. 136, N° 4A (1964), pp. A954.
- [10] W.J. Miniscalco, "Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses", in Rare Earth Doped Phosphate Lasers and Amplifiers, M.J.F. Digonnet, Ed. M. Dekker (1996).

- [11] J. Abbett, B. Malo, K.O. Hill, F. Bilodeau, D.C. Johnson, S. Theriault, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 3529-3531.
- [12] D.R. Mac Farlane, J. Javorniczky, P.J. Newman, V. Bogdanov, D.J. Booth, WE.K. Gibbs, *J. Non-Cryst. Solids*, 213-214, (1997) 158-163.
- [13] E. Lebrasseur, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I, n° 7199 (1999).
- [14] C. Strohhofer, A. Polman, *Opt. Mater.*, 17 (2001) 445.
- [15] K. Sénéchal, Thèse de l'Université de Rennes 1, n° 2541 (2001).
- [16] P. Xie et T.R. Gosnell, *Electron. Lett.*, Vol 31, n°10 (1995) 191-192.
- [17] S. Inoue, K. Soga, A. Makishima, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, n°6 (1993) 1591-1594.
- [18] I. Vasiliev, S. Guy, B. Jacquier, H. Haquin, G. Fonteneau, J.L. Adam, M. Couchaud, L. Fulbert, M. Rabarot, B. Boulard, Y. Gao, C. Duverger, *Opt. Mat.* (à paraître 2003).
- [19] R. Stachowitz, M. Schubert et W. Fuhs, *Phil. Mag. B* 70, (1994) 1219.
- [20] S.P. Depinna, D.J. Dunstan, *Philosophical Magazine B* 50, (1984) 579.
- [21] M. Vallet, M. Brunel, F. Bretenaker, A. Le Floch, J.L. Adam, N. Duhamel-Henry and J.Y. Allain, *Opt. Mat.*, Vol. 5, Issue 3, (1996) 209-215.
- [22] E. Lebrasseur, B. Jacquier, M.C.M De Lucas, E. Josse, J.L. Adam, G. Fonteneau, J. Lucas, Y. Gao, B. Boulard, C. Jacoboni, J.E. Broquin, and R. Rimet, *J. Alloys and Comp.*, 277 (1998) 716-720.

CHAPITRE V

CARACTÉRISATIONS SPECTROSCOPIQUES

ET ÉMISSION LASER À 1,8 μm

DANS LES VERRES MASSIFS ZBLAN DOPÉS Tm^{3+}

V.1 Introduction

Après avoir étudié l'application des verres de fluorozirconates pour l'amplification à 1,55 μm , nous allons aborder leur utilisation en tant que laser autour de 1,8 μm . L'objectif est de déterminer le potentiel des verres à basse énergie de phonon pour l'émission laser dans le moyen infrarouge. Les lasers solides pulsés à la longueur d'onde de 1,8 μm sont d'un intérêt considérable comme source de pompe pour des systèmes accordables dans le moyen infrarouge, tels que les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) ou les lasers vibroniques. L'émission laser pour cette longueur d'onde a déjà été étudiée pour des matrices cristallines à base d'oxydes et de fluorures dopées Tm^{3+} [1].

Les verres dopés terres-rares constituent une alternative aux monocristaux pour l'émission laser dans l'état solide. Ces derniers présentent en effet un coût de fabrication généralement élevé et des tailles limitées. Les matériaux vitreux utilisés pour l'amplification des pulses lasers ont la particularité d'avoir un facteur de gain constant pour différentes longueurs d'onde, du fait de leur largeur inhomogène de bande d'émission. Ainsi, les candidats potentiels pour l'émission laser dans le moyen infrarouge peuvent être les verres de phosphates, de germanium [2], de silice et de fluorures. L'oscillation laser à 1,85 μm a déjà été démontrée dans un barreau de verre de silicate, mais l'efficacité obtenue reste encore très faible [3]. Concernant les verres massifs de fluorures, seules les émissions laser à 2,7 μm , pour un verre massif ZBLAN dopé Er^{3+} [4, 5], ainsi qu'à 1,06 μm , pour des barreaux de verre ZBLAN et BIG dopés Nd^{3+} [6, 7], ont pu être obtenues à ce jour.

L'émission laser à 1,8 μm est obtenue par l'introduction de l'ion Tm^{3+} dans le matériau. Les seuls travaux sur l'utilisation de cette TR concernent l'émission à 2 μm dans des fibres. L'inconvénient des fibres est qu'elles limitent l'énergie d'extraction de l'émission laser, plus particulièrement en régime pulsé. C'est pourquoi le but de cette étude est d'obtenir une émission laser efficace dans un verre massif dopé Tm^{3+} , et plus particulièrement dans des verres de fluorures de type ZBLAN. Le principal intérêt de ce type de laser est qu'il offre la possibilité d'extraire une forte énergie par pulse.

Après avoir rappelé le principe de fonctionnement d'un laser, la spectroscopie de l'ion Tm^{3+} et le mécanisme d'émission à 1,8 μm dans le verre ZBLAN sont décrits. Des analyses de Judd-Ofelt et de dynamique de fluorescence sont rapportées. Dans une deuxième partie, nous exposons les résultats obtenus pour la transition laser autour de 1,8 μm .

Ces résultats ont été établis en collaboration avec J-L Doualan du laboratoire CIRIL-ISMRA à l'Université de Caen.

V.2 Généralités

Un LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est un amplificateur de lumière qui fait appel au principe de l'émission stimulée décrit au chapitre I. Le premier dispositif de ce type a été réalisé en 1960 par l'Américain Theodore H. Maiman. Un laser solide est constitué de trois éléments essentiels :

- *Un milieu amplificateur*
- *Une source lumineuse* : permet le pompage optique du milieu actif amplificateur. Elle crée l'inversion de population entre le niveau émetteur et le niveau terminal de la transition mise en jeu
- *Une cavité optique résonnante* constituée de deux miroirs parallèles : l'un réfléchissant les ondes lumineuses, l'autre semi-réfléchissant afin que le rayonnement laser puisse sortir de la cavité

Le schéma simplifié d'un laser est donné à la figure 1 :

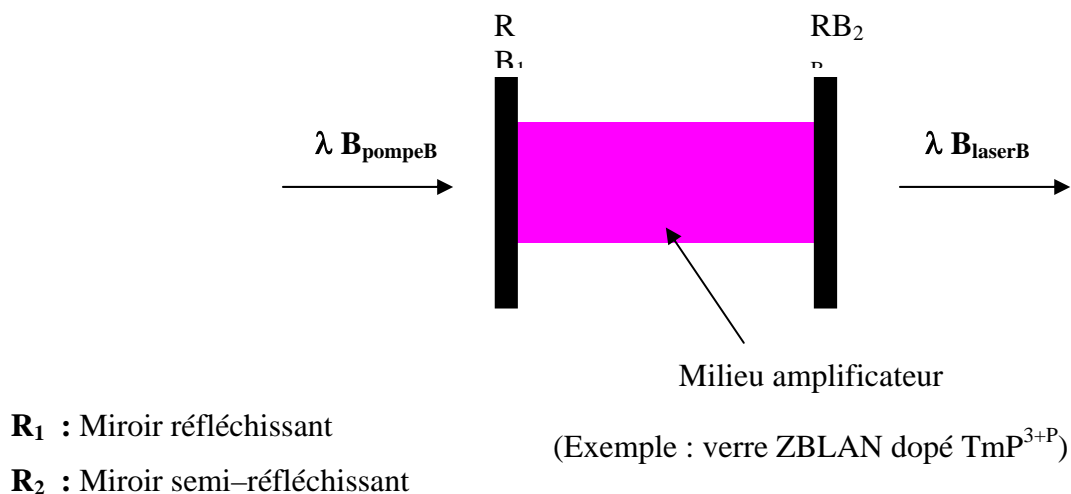


Figure 1 : Principe du laser solide.

Les propriétés du rayonnement laser, en particulier sa longueur d'onde, dépendent en bonne partie du milieu matériel choisi pour remplir la cavité entre les deux miroirs. On a ainsi une grande variété de lasers : lasers à gaz (hélium-néon, CO_2 , etc.), lasers à solides (rubis, néodyme, etc.), lasers à liquides, lasers à colorants, lasers à semi-conducteurs.

On distingue les lasers à émission continue qui sont peu puissants mais fournissent un faisceau en continu (lasers à hélium-néon), des lasers à impulsions (ou lasers pulsés) qui sont très puissants mais ne délivrent que des impulsions brèves.

V.3 Etude spectroscopique des ions Tm^{3+}

V.3.1 Principe de l'émission à 1,8 μm de l'ion Tm^{3+}

L'émission autour de 1,8 μm de l'ion Tm^{3+} correspond à la transition optique ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$. Le diagramme d'énergie de cet ion est représenté à la figure 2.

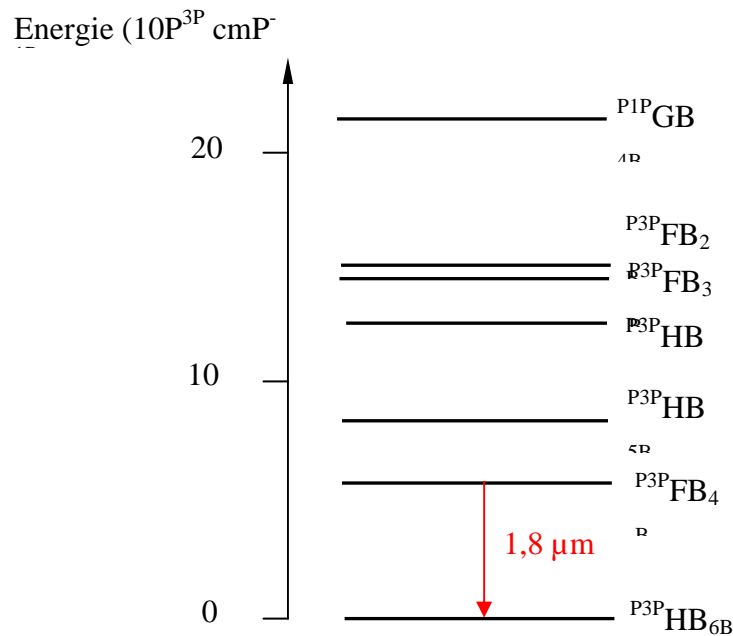


Figure 2 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Tm^{3+} .

Le cas le plus favorable pour obtenir l'émission à 1,8 μm dans les verres de fluorures repose sur la désexcitation du niveau ${}^3\text{H}_4$ par un mécanisme de relaxation croisée après un pompage sélectif sur ce même niveau [8].

La figure 3 illustre le transfert d'énergie par relaxation croisée d'un ion donneur Tm^{3+} interagissant avec un deuxième ion Tm^{3+} , accepteur, après excitation du niveau ${}^3\text{H}_4$ à la longueur d'onde de pompe de 790 nm.

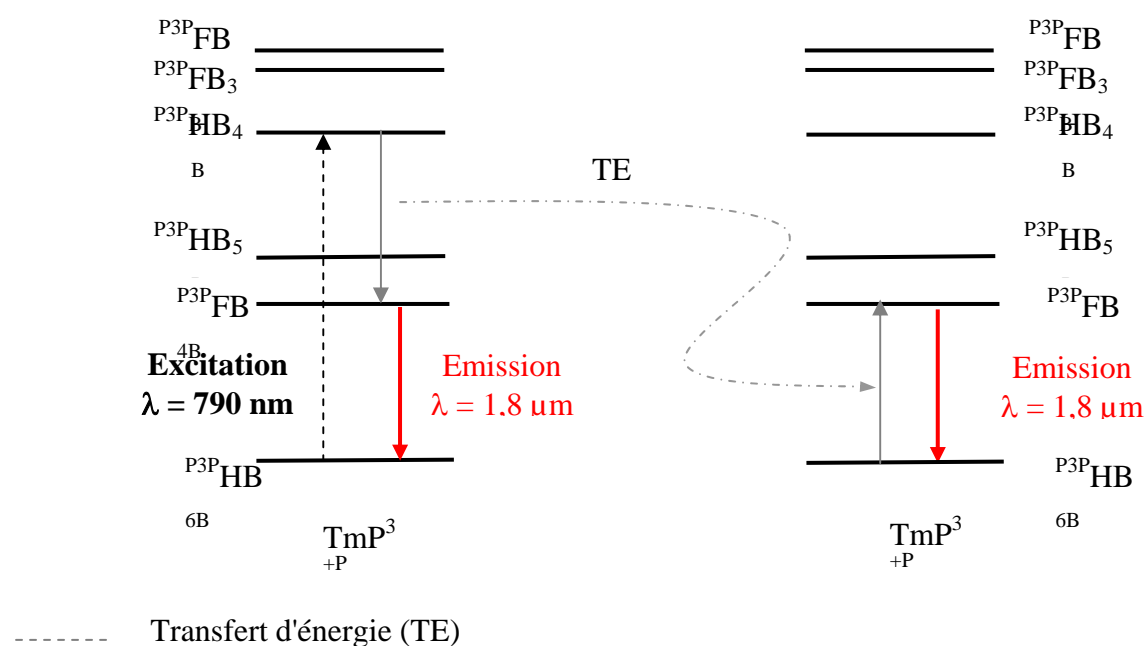


Figure 3 : Mécanisme de relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} .

L'énergie transférée par l'ion Tm^{3+} par un mécanisme de relaxation croisée permet à un deuxième ion Tm^{3+} de passer à un état excité (transition ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) par absorption de l'énergie transmise. L'émission à 1,8 μm est ensuite obtenue par désexcitation radiative du niveau ${}^3\text{F}_4$.

Les transferts d'énergie par relaxation croisée étant plus favorables pour de forts taux de dopages en ion TR, la concentration en ion Tm^{3+} dans le matériau vitreux a été fixée à 3% molaire. Cette forte concentration permettra d'accroître l'efficacité du procédé de pompage du niveau ${}^3\text{H}_4$. Notons tout de même que la section efficace d'absorption pour la transition ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ est faible ($\sigma_{\text{abs}} = 3.10^{-21} \text{ cm}^2$ à $\lambda = 790 \text{ nm}$).

Les études de spectroscopie et d'émission laser à 1,8 μm ont été réalisées sur un verre ZBLAN dopé Tm^{3+} de composition 54 ZrF_4 -30 BaF_2 -0,5 LaF_3 -2,5 AlF_3 -10 NaF -3 TmF_3 .

V.3.2 Analyse Judd-Ofelt pour l'ion Tm^{3+}

L'analyse du spectre d'absorption à température ambiante d'un verre ZBLAN dopé 3% Tm^{3+} a permis de déterminer les paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt [9, 10] : Ω_t ($t=2,4,6$). La méthode de calcul est donnée en annexe III. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$\Omega_2 = 2,31 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad \Omega_4 = 1,28 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad \Omega_6 = 1,17 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Les paramètres $\Omega_{2,4,6}$ sont en bon accord avec ceux référencés dans la littérature pour ce même matériau [11]. Ils sont également très proches de ceux reportés pour les verres de fluorures à base d'indium [12].

A partir des paramètres de Judd-Ofelt, les probabilités de transition dipolaire électrique ($A_{d.e}$) des niveaux excités ${}^3\text{F}_4$ et ${}^3\text{H}_4$ vers les niveaux inférieurs ont été calculées. Ces valeurs ont permis de déterminer ensuite les durées de vie radiatives (τ_R) et les rapports de branchement de ces niveaux (β). Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Transition	λ (μm)	$A_{d.e}$ (s^{-1})	$A_{d.m}$ (s^{-1})	τ_R (ms)	β
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	1,724	118	0	8,5	1
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0,787	630	0	1,4	0,88
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	1,45	56	12		0,095
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	2,3	13	5		0,025

Tableau 1 : Caractéristiques des transitions ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ et ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ de l'ion Tm^{3+} dans le verre ZBLAN, calculées à partir des paramètres de Judd-Ofelt.

Le rapport de branchement pour la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ($\beta = 0,88$) indique une forte probabilité relative pour cette transition optique.

V.3.3 Mesures de durées de vie

Les déclin de fluorescence des niveaux ${}^3\text{H}_4$ et ${}^3\text{F}_4$ dans un verre ZBLAN dopé 3% Tm^{3+} ont été enregistrés par excitation pulsée résonnante, en utilisant un oscillateur paramétrique optique large bande (OPO) pompé avec un laser YAG-Nd. La fluorescence a été détectée et analysée à l'aide d'un spectromètre. La détection utilise un tube photomultiplicateur pour l'émission autour de 800 nm du niveau ${}^3\text{H}_4$ ou une photodiode InGaAs rapide pour la fluorescence infrarouge autour de 1,8 μm du niveau ${}^3\text{F}_4$. La figure 4 représente le déclin de fluorescence du niveau ${}^3\text{F}_4$, mesuré pour la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$.

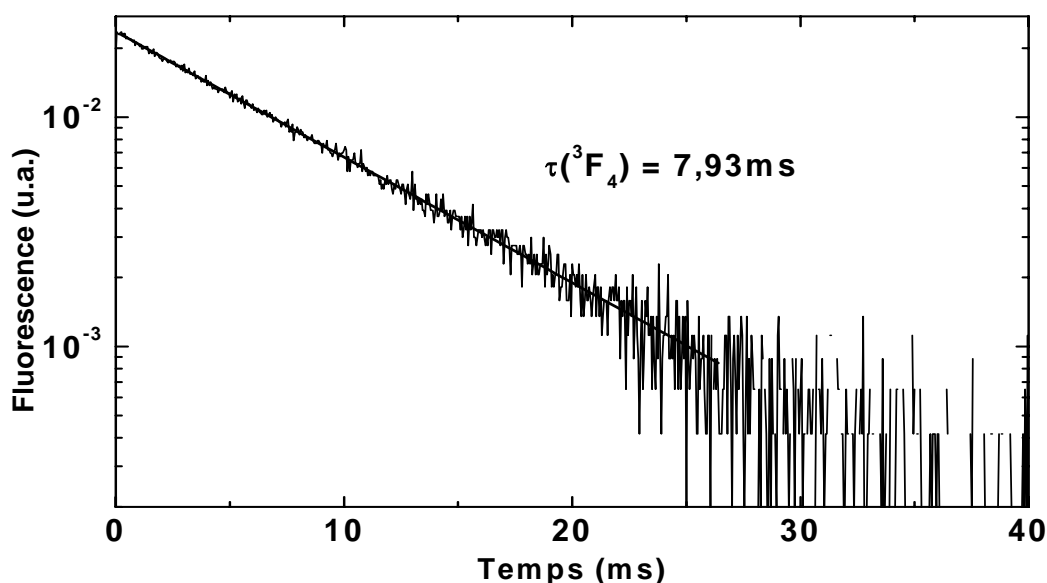


Figure 4 : Déclin de fluorescence mesurée à 1,8 μm (transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) après excitation directe dans le niveau ${}^3\text{F}_4$.

L'ajustement sur une loi exponentielle conduit à une durée de vie radiative $\tau_{\text{R}} = 7,93 \text{ ms}$. Ce résultat est en accord avec la valeur de durée de vie obtenue par le calcul Judd-Ofelt, $\tau_{\text{R}} = 8,5 \text{ ms}$. Il montre la validité de la théorie (J-O) et confirme qu'il n'y a pas de relaxation multiphonon à partir de ${}^3\text{F}_4$.

Ce résultat montre également qu'il n'y a pas de transfert d'énergie à partir du niveau $^3\text{F}_4$ à cette concentration pourtant relativement élevée.

Le déclin de fluorescence a également été enregistré pour le niveau $^3\text{H}_4$ à l'aide de l'émission $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ($\lambda = 810 \text{ nm}$). Les résultats sont présentés à la figure 5.

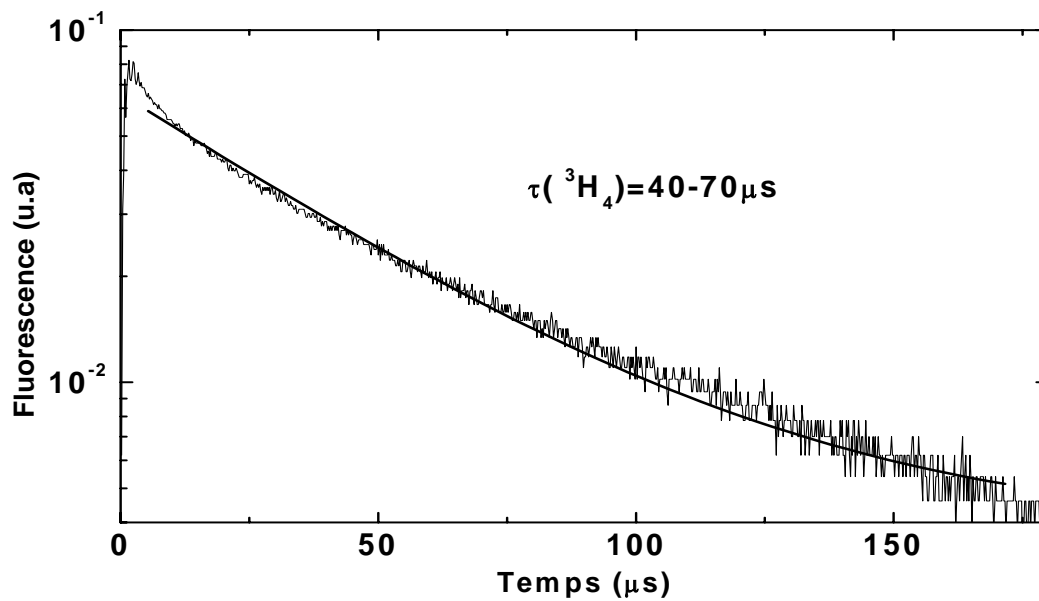


Figure 5 : Déclin de fluorescence mesurée à 810 nm (transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) après excitation directe du niveau $^3\text{H}_4$.

La courbe de déclin obtenue n'est pas purement exponentielle. La durée de vie calculée a été estimée entre 40 et 70 μs . Cette valeur est bien en dessous de la durée de vie radiative $\tau_{\text{R}} = 1,40 \text{ ms}$ calculée par l'analyse de Judd-Ofelt.

Associée à la nature non-exponentielle du déclin, la faible durée de vie démontre la forte probabilité des transferts d'énergie entre ions Tm^{3+} , suivant le mécanisme de relaxation croisée décrit à la figure 3. Le procédé de pompage pour l'émission laser à 1,8 μm est ainsi amélioré.

V. 4 Emission laser à 1,8 μm dans des verres de fluorozirconates

Les études d'émission laser d'un échantillon massif de verre ZBLAN dopé thulium ont été réalisées dans une cavité plan-concave hémisphérique. La source de pompe a été fournie par un laser saphir : titane avec une longueur d'onde d'émission de 792 nm ajustée pour optimiser l'absorption dans l'échantillon de verre. Le coupleur de sortie a un rayon de courbure de 100 mm et une intensité de transmission $T = 11\%$. La longueur de la cavité résonnante est quant à elle proche de la limite de stabilité pour obtenir un seuil de pompe le plus bas possible.

La puissance de sortie du système laser en fonction de la puissance de pompe absorbée a été mesurée en régime continu. Les meilleurs résultats, obtenus pour un échantillon d'épaisseur 4 mm, sont présentés à la figure 6.

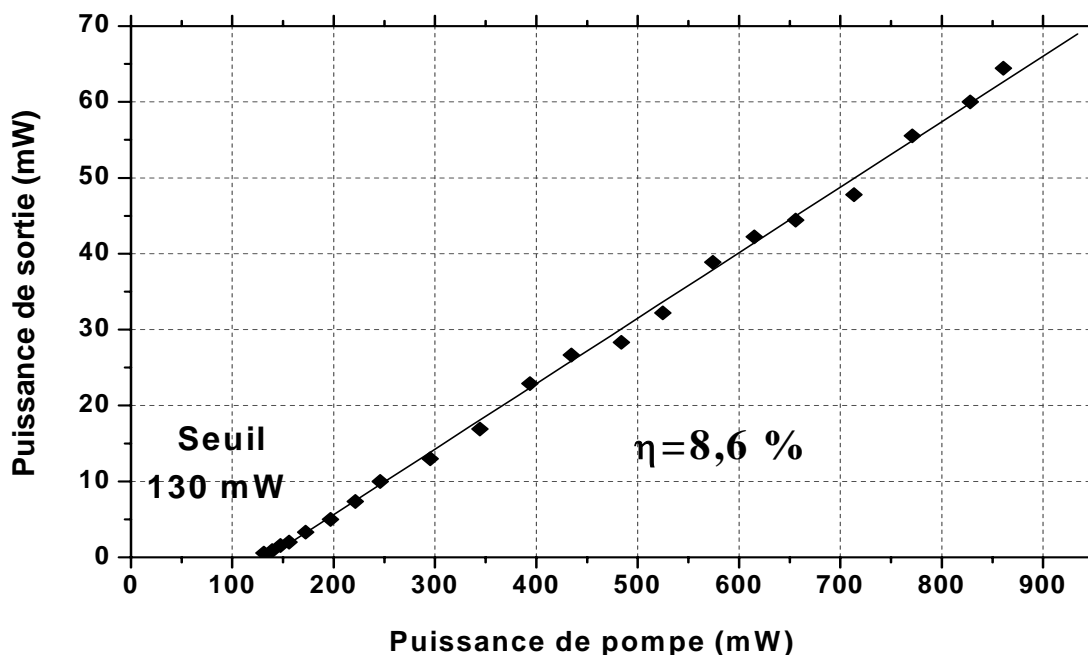


Figure 6 : Puissance de sortie du laser en fonction de la puissance de pompe incidente sur verre ZBLAN dopé 3% Tm^{3+} ($e = 4$ mm) en régime continu.

Le rendement de pente est égal à $\eta = 8,6\%$ et le seuil de la puissance de pompe incidente est voisin de 130 mW. La puissance de sortie maximale du faisceau laser est de 65 mW pour une puissance de pompe incidente de 850 mW.

Dans ce cas, les performances du laser sont limitées par une saturation significative de l'absorption. Ce phénomène est dû à la faible épaisseur optique de la cavité résonnante. En effet, seulement 40% de la puissance incidente a été absorbée près du seuil.

Pour ces expériences, l'échantillon de verre a été simplement collé sur un doigt froid en cuivre. Pendant le fonctionnement du système laser, aucun système de refroidissement n'a été utilisé. Cependant, aucun échauffement du système n'a été observé, indiquant de faibles effets thermiques induits par la pompe.

Une série d'expériences a été réalisée pour optimiser les épaisseurs de l'échantillon. Un morceau de verre ZBLAN a été coupé avec des faces d'entrée et de sortie perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Cet échantillon a été recoupé et testé avec différentes épaisseurs pour obtenir le meilleur compromis entre la puissance de pompe seuil et le rendement de pente. La figure 7 représente l'évolution de la puissance de pompe seuil ainsi que le rendement de pente en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

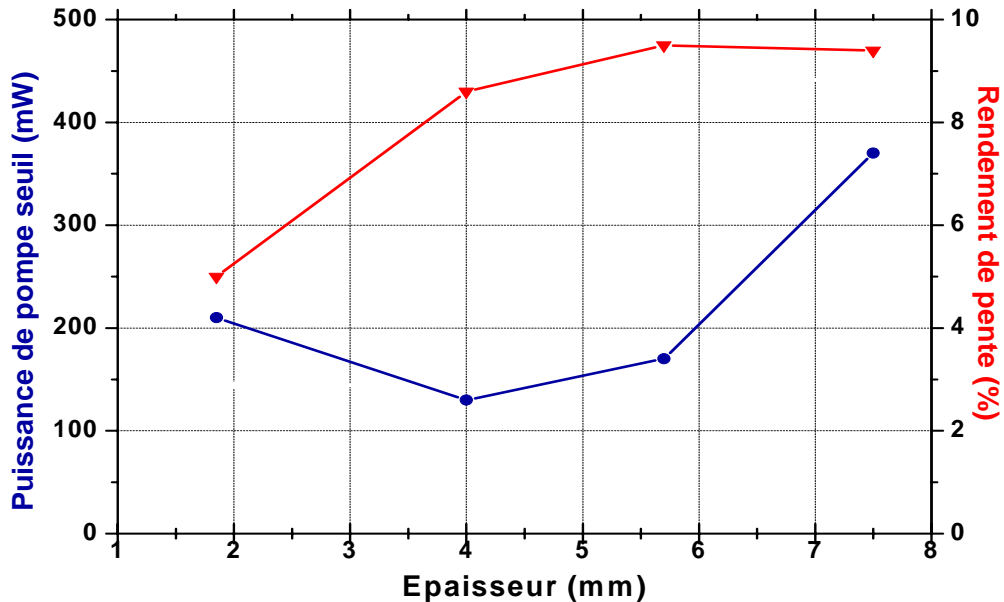


Figure 7 : Influence de l'épaisseur de la lame de verre ZBLAN : Tm sur la puissance de pompe seuil et le rendement de pente du laser.

Les meilleures performances ont été obtenues pour des échantillons d'épaisseur entre 4 et 6 mm. Le seuil le plus bas a été obtenu pour un échantillon d'épaisseur 4 mm alors que le meilleur rendement de pente a été réalisé pour une épaisseur de 6 mm.

Lorsque l'épaisseur de la cavité résonnante est trop mince ($e < 4$ mm), l'absorption est faible ce qui a pour effet de diminuer le rendement de pente. Pour des échantillons de verre trop épais ($e > 6$ mm), une réabsorption parasite du signal à 1,8 μm à partir de l'état fondamental peut apparaître et augmenter la valeur de la puissance de pompe seuil.

L'accordabilité du laser autour de la longueur d'onde d'émission a été testée en plaçant un filtre biréfringent dans la cavité résonnante. Les résultats sont donnés à la figure 8.

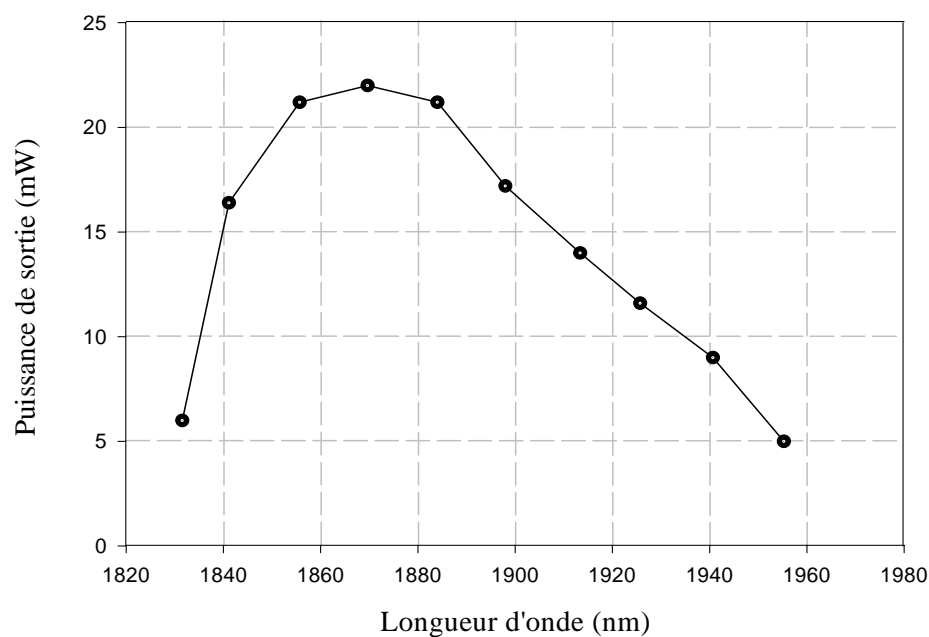


Figure 8 : Puissance de sortie d'un laser ZBLAN dopé 3% Tm^{3+} en fonction de la longueur d'onde d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 792$ nm).

La plage d'accordabilité du laser couvre le domaine spectral 1830-1955 nm, soit un $\Delta\lambda$ de 125 nm. L'émission laser présente un maximum de puissance en sortie de la cavité résonnante pour une longueur d'onde de 1870 nm.

Le système laser étudié pouvant fonctionner en régime continu sans échauffement significatif montre la potentialité des verres massifs de fluorozirconates pour l'émission laser dans l'infrarouge. D'autres études concernant l'influence de la concentration en ions Tm^{3+} sur l'émission à 1,8 μm sont nécessaires afin d'optimiser les performances du laser ZBLAN : Tm^{3+} .

V. 5 Conclusion

Les paramètres spectroscopiques du verre ZBLAN dopé Tm^{3+} ont été déterminés, en particulier pour l'émission dans le moyen infrarouge à 1,8 μm . L'émission laser correspondant à la transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ a été obtenue pour un échantillon dopé 3% Tm^{3+} dans une cavité hémisphérique sous excitation à $\lambda = 792 \text{ nm}$. Le rendement de pente a été trouvé égal à $\eta = 8,6\%$ et le seuil de la puissance de pompe incidente autour de 130 mW, pour une épaisseur de verre de 4 mm.

A notre connaissance, c'est le premier rapport d'émission laser basée sur la transition optique ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ autour de 1,8-1,9 μm dans un matériau vitreux massif. Ce type de laser pourrait être utilisé comme source de pompe optique pour des systèmes émettant dans l'infrarouge.

Bibliographie :

- [1] A. Braud, P.Y. Tigréat, J.L. Doualan, R. Moncorgé, *Appl. Phys B*, 72 (2001) 909.
- [2] S. Jiang, J. Myers, R. Belford, D. Rhonehouse, M. Myers, S. Hamlin, *OSA proceeding on Advanced Solid-State Lasers*, T.Y. Fan and B. Chai (eds.), Vol. 20, pp. 116-119.
- [3] H.W. Gandy, R.J. Ginther, J.F. Weller, *J. of Appl. Phys.*, 38 T(1967) 3030-3031.
- [4] S.A. Pollack, M. Robinson, *Electron. Lett.*, Vol. 24, N°6 (1988) 116-119.
- [5] F. Auzel, D. Meichenin, H. Poignant, *Electron. Lett.*, Vol. 24, N°23 (1988) 1463-1464.
- [6] R.R. Petrin, M.L. Kliever, J.T. Beasley, R.C. Powell, I.D. Aggarwal, R.C. Ginther, *IEEE J. Quant. Electron.*, 27 (1991) 1031.
- [7] J. Azkargorta, I. Iparraguirre, R. Balda, J. Fernandez, E. Dénoue, J.L. Adam, *IEEE J. Quant. Electron.*, 30 (1994) 1862.
- [8] G. Huber, E.W. Duczynski, K. Petermann, *IEEE J. of Quantum Electron.*, Vol. 24, N°6, (1988) 920-923.
- [9] B.R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 (1962) 570.
- [10] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 511.
- [11] Mc Dougall, D.B. Hollis, M.J.P. Payne, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 36, N°3, (1995) 139-140.
- [12] C. Guéry, J.L. Adam, J. Lucas, *J. Luminesc.*, 42 (1988) 181-189.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les verres à basse énergie de phonon, de type ZBLA et ZBLAN, ont été le point de départ de l'étude de systèmes optiquement actifs dans l'infrarouge, tels que les amplificateurs et les lasers.

Dans un premier temps, des guides plans et canalisés ont été développés par échange ionique, sur des verres de type ZBLA, en vue de la réalisation d'amplificateurs optiques pour la bande C (1530-1560 nm) des télécommunications. La technique utilisée repose sur l'échange des ions fluor du verre par des ions chlore d'un gaz HCl.

La température de traitement par HCl gazeux a été fixée à 250°C. A cette température, les contraintes créées en surface de l'échantillon, lors de l'échange F/Cl⁻, sont réduites. La protection chimique du guide fluorochloré, face aux ions OH⁻ de l'atmosphère ambiante, a également été démontrée lors d'un échange inverse Cl⁻/F⁻ supérieur à 2 h. En revanche, l'enterrage optique du guide par ce même mécanisme n'a pu être atteint. En effet, la modification de l'arrangement anionique à la surface du verre, provoquée par l'échange F/Cl⁻, défavoriserait la mobilité des ions Cl⁻ face aux ions F⁻ pendant l'échange inverse. Ce résultat a montré que le processus d'échange n'était pas totalement réversible.

Par ailleurs, des guides monomodes aux longueurs d'onde de 1,3 et 1,55 μm ont été obtenus pour des échantillons traités 8 h HCl à 250°C. Les spectres m-lines, à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, ont montré que le confinement du mode guidé par rapport au substrat pouvait encore être optimisé en adaptant la durée du traitement par HCl gazeux.

Des guides d'onde canalisés ont également été développés par un processus de photolithographie, utilisant un masque de silice. L'expansion du guide durant les échanges anioniques, provoquant la déformation du masque, a démontré que la diffusion d'ions chlore dans la matrice vitreuse était responsable de contraintes à la surface du verre fluorochloré. D'autre part, l'élimination complète du masque par attaque chimique par HF gazeux s'est avérée impossible. Un masque de 210 nm d'épaisseur permettra à l'avenir d'assurer une meilleure tenue de la couche de silice face aux échanges ioniques et évitera tout risque de porosité de celle-ci face au HCl gazeux.

Des analyses en champ proche sur ces structures canalisées (traitement de 3 h 30 HCl suivi de 5 h HF à 280°C) ont permis de détecter un guide monomode, légèrement elliptique, et symétrique verticalement et horizontalement.

Le niveau des pertes optiques constitue un des verrous technologiques pour prétendre réaliser des structures guidantes de bonne qualité. Les pertes par propagation ont été mesurées par la méthode du double passage, et estimées de l'ordre de 0,3 dB/cm à 1,58 μm . Des progrès importants ont donc été réalisés sur les conditions d'échanges, ainsi que dans le processus de photolithographie, et permis d'abaisser fortement le niveau des pertes, initialement supérieures à 1 dB/cm dans ces structures guidantes.

Dans un deuxième temps, des études spectroscopiques sur des verres ZBLA dopés Er^{3+} et les guides correspondant ont été effectuées en vue de définir les paramètres spectroscopiques clefs de l'amplificateur optique à 1,55 μm .

Les durées de vie des niveaux ${}^4\text{I}_{13/2}$ et ${}^4\text{I}_{11/2}$ augmentent en fonction de la concentration en ions Er^{3+} jusqu'à 3% mol. Ce résultat s'explique notamment par une réabsorption du signal émis, par des ions Er^{3+} dans l'état fondamental. La durée de vie élevée du niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ a entraîné la mise en œuvre du codopage $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ du système amplificateur. L'étude spectroscopique des verres massifs ZBLA codopés a montré que le niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ pouvait être fortement dépeuplé au profit du niveau émetteur ${}^4\text{I}_{13/2}$ par transfert d'énergie de l'ion Er^{3+} vers l'ion Ce^{3+} . Un transfert d'énergie efficace, du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} vers le niveau ${}^4\text{I}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} dans un système codopé, a également amélioré le pompage du niveau émetteur à la longueur d'onde de 980 nm. Ce résultat a permis d'envisager un tridopage $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ du système amplificateur. D'autre part, des études spectroscopiques en configuration "verre massif" et "guide canal" ont montré que l'introduction du chlore ne modifie pas les propriétés de fluorescence des ions Er^{3+} .

L'un des principaux objectifs de ces travaux s'attachait à démontrer la faisabilité de guides monomodes amplificateurs, présentant de faibles pertes. Ces trois années de recherches ont permis d'atteindre cet objectif, en passant notamment, d'un gain "on/off" de 1,1 dB/cm à 3,9 dB/cm à $\lambda = 1530$ nm, dans un guide canalisé monomode. Ce résultat sur guide plan est inédit dans le domaine des verres de fluorures. Des avancées considérables ont donc été

obtenues, même si des progrès importants restent à réaliser quant à la reproductibilité des résultats.

Pour envisager un futur développement de ces structures guidantes amplificatrices, il sera nécessaire d'étudier les conditions d'injection par fibre optique dans le guide. Pour cela, il faudra mesurer et adapter le mode de la fibre d'injection au mode des guides réalisés. Des études d'amplification sur des guides longs (10 cm), par couplage de la pompe et du signal par fibre optique, devront également être menées. Cette étape passera nécessairement par la réalisation d'un nouveau masque pour des guides de 10 cm de long.

Les résultats encourageants obtenus lors de cette étude permettent d'envisager à l'avenir d'étudier le potentiel amplificateur de ces structures guidantes pour de nouvelles bandes : S (Tm^{3+}) et XS (Pr^{3+}).

Le troisième volet de ce projet de recherche était consacré à l'application des verres de fluorozirconates pour l'émission laser dans le moyen infrarouge. A cet effet, une étude spectroscopique et laser des verres ZBLAN dopés Tm^{3+} a été menée pour l'émission à 1,8 μm .

Dans un premier temps, à partir des paramètres de Judd-Ofelt obtenus pour les transitions dipolaires des niveaux excités $^3\text{F}_4$ et $^3\text{H}_4$ vers les niveaux inférieurs, des durées de vie radiatives ont été calculées, respectivement $\tau(^3\text{F}_4) = 8,5$ ms et $\tau(^3\text{H}_4) = 1,4$ ms. Ces valeurs ont ensuite été déterminées expérimentalement, $\tau(^3\text{F}_4) = 7,93$ ms et $\tau(^3\text{H}_4) = 40-70$ ms. Ce dernier résultat a montré qu'il existait des transferts d'énergie importants entre les ions Tm^{3+} , suivant un mécanisme de relaxation croisée à partir du niveau $^3\text{H}_4$, favorisant ainsi l'émission à 1,8 μm basée sur la transition optique $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$.

Une émission laser à 1,8 μm a ensuite été obtenue pour un échantillon dopé 3% Tm^{3+} , d'épaisseur 4 mm, sous excitation à $\lambda = 790$ nm. Le rendement de pente a été trouvé égal à $\eta = 8,6\%$ et le seuil de la puissance de pompe incidente autour de 130 mW. Ce résultat a permis de confirmer le potentiel des verres massifs de fluorures pour l'émission laser dans l'infrarouge, et en particulier autour de 1,8 μm .

ANNEXES

ANNEXE : I

Synthèse de verres ZBLA de qualité optique

Les verres ZBLA sont synthétisés en boîte sèche sous atmosphère d'argon, à partir de poudres et de cristaux de fluorures purs (produits Astron) placés dans un creuset de carbone vitreux. Le creuset conique est recouvert d'un couvercle en carbone vitreux pendant tout le processus de synthèse, pour éviter le départ de ZrF_4 qui est très volatil dès la fusion du mélange. Les creusets sont soigneusement nettoyés à l'alcool afin d'éviter toute contamination du verre par des particules de carbone ou autre. Ces particules pourraient être sources de diffusion de la lumière dans le verre.

Le mélange de 9 g est tout d'abord porté à la fusion à l'aide d'une spire à induction, dans une enceinte balayée par un courant d'azote. Le liquide ainsi obtenu est maintenu pendant 15 à 30 minutes à une température de 200°C supérieure à la température du liquidus T_l , c'est-à-dire à environ 850°C , afin de permettre une fusion rapide des composés les plus réfractaires. L'homogénéisation du bain de fluorures est assurée par une agitation manuelle.

A une température légèrement supérieure à la température du liquidus T_l (585°C), le creuset de carbone vitreux est dégagé de la zone de chauffe. Cette opération permet un refroidissement très rapide du liquide surfondu. La température du liquide figé est alors inférieure à la température de cristallisation T_x (392°C). Le creuset est ensuite placé dans un four à recuit aux environs de la température de transition vitreuse T_g pendant quelques heures. Cette étape est indispensable pour relâcher les contraintes apparues au refroidissement et assurer la stabilité thermomécanique du verre. Celui-ci est ensuite amené à température ambiante par une lente descente en température, de quelques degrés par minutes.

Nous obtenons ainsi un échantillon de verre dont la forme est celle du creuset de carbone vitreux utilisé, avec un diamètre de 25 mm et une épaisseur d'environ 4 mm.

ANNEXE : II

Procédé de gravure ionique réactive (RIE)

Parmi les différentes méthodes dites " de gravure plasma ", telles que l'usinage ionique [1], la gravure ionique réactive (RIE) est l'une des plus couramment utilisées. Cette technique, qui a été développée au début des années 80, offre une souplesse de réglage des paramètres de la gravure [2]. Nous avons donc utilisé cette méthode, afin de creuser des canaux dans le masque de silice.

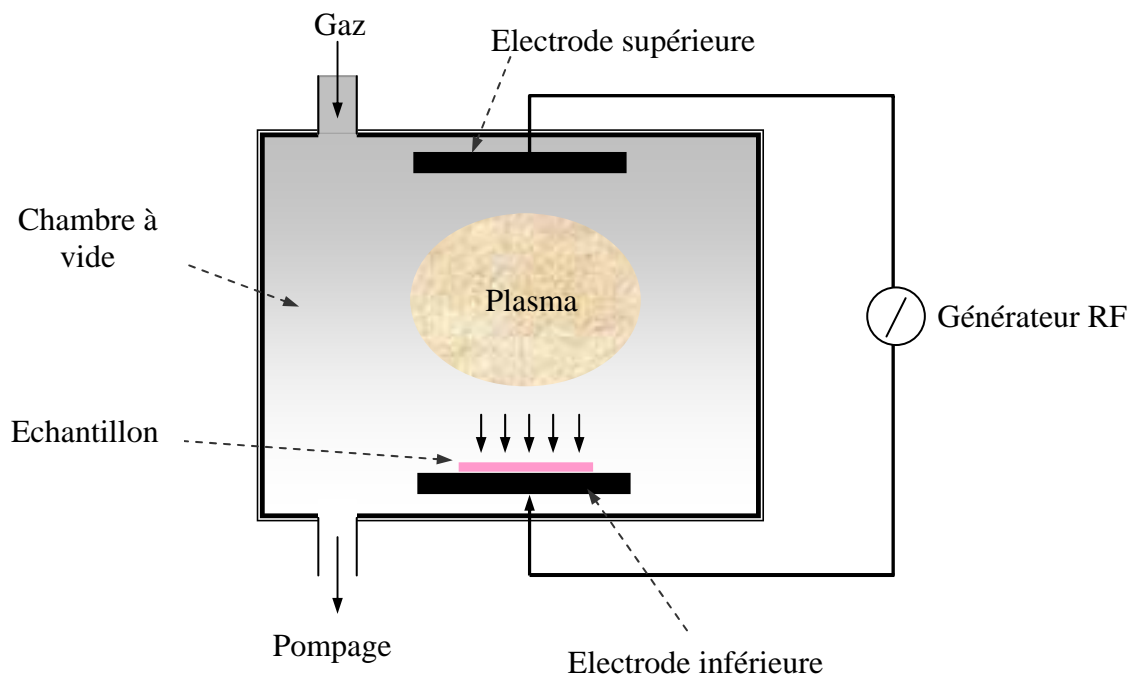


Figure 1 : Schéma d'un réacteur de RIE.

Le réacteur de gravure RIE (Figure 1) est constitué d'une chambre à vide, dans laquelle sont situées deux électrodes planaires. Un pompage permanent maintient une pression basse (10 à 100 mT) dans l'enceinte. L'échantillon à graver, placé sur l'une des électrodes, est couplé capacitivement à un générateur radiofréquence. Un plasma est alors créé dans l'enceinte, par impact des électrons fournis par le générateur (électrons générés par décharge électrique) sur les molécules de gaz de gravure introduits dans la chambre.

Les gaz CHF_3 et O_2 utilisés pour la gravure sont transformés par dissociation ou ionisation sous l'effet de chocs, en un certain nombre d'espèces réactives : radicaux neutres, ions. Le CHF_3 permet d'assurer la gravure, tandis que O_2 la module. En effet, l'apport d' O_2 augmente le taux de dissociation de CHF_3 et par conséquent la vitesse de gravure de la silice [3].

Mis à part la nature des gaz utilisés, les paramètres fondamentaux de la gravure dépendent du rapport du flux des ions sur les espèces neutres, ainsi que l'énergie cinétique des ions. Ces paramètres sont contrôlés par les débits de gaz, la pression dans l'enceinte et la puissance électrique transmise par le générateur au plasma.

Bibliographie :

- [1] D. Bollinger, R. Fink, Sol. State Techn., 23 (1980) 79-84.
- [2] L. Peccoud, "Réacteurs de gravure" CIP 93 – 9th International colloquium on plasma processes – short courses – Antibes, France, June 6-11, (1993).
- [3] H. Sankur, E. Motamedi, R. Hall, W.J. Gunning, M. Khoshnevisan, Proc. SPIE, 2383 (1995) 179-183.

ANNEXE : III

Théorie de Judd-Ofelt

La théorie de Judd-Ofelt (1962) permet de déterminer les paramètres phénoménologiques Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 par lesquels on accède aux propriétés radiatives des ions terres-rares.

La méthode consiste dans un premier temps à déterminer les forces d'oscillateur expérimentales f_{exp} des transitions $4f^n \rightarrow 4f^n$ à partir des spectres d'absorption :

$$f_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu$$

Où $\int \alpha(\nu) d\nu$ (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient d'absorption intégré sur la largeur de la bande d'absorption. $\alpha(\nu)$, coefficient d'absorption à la fréquence ν , est défini de la façon suivante :

$$\alpha(\nu) = \frac{\ln[I_0(\nu)/I(\nu)]}{x}$$

avec	c	: célérité de la lumière dans le vide $3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
	e	: charge de l'électron $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s}$
	m	: masse de l'électron $9,1 \cdot 10^{-28} \text{ g}$
	N	: nombre d'ions par cm^3
	x	: épaisseur de l'échantillon en cm

Par cette théorie, il est possible de déterminer la force de l'oscillateur calculée, f_{calc} , d'une transition $SLJ \rightarrow S'L'J'$, de fréquence moyenne ν , à partir de l'expression suivante :

$$f_{calc}(J,J') = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)e^2 n^2} \left[\chi_{d.e} S_{d.e}(J,J') + \chi_{d.m} S_{d.m}(J,J') \right]$$

où n représente l'indice de réfraction du milieu et h la constante de Planck. Les fréquences moyennes ν sont calculées d'après la position des barycentres des bandes d'absorption. Les facteurs χ sont des termes correctifs du champ local autour de l'ion terre-rare :

$$\chi_{d.e} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \qquad \chi_{d.m} = n^3$$

Les forces dipolaires S sont données par les équations suivantes :

$$S_{d.e.} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle f^n[\alpha SL]J \parallel U^{(t)} \parallel f^n[\alpha' S' L']J' \right\rangle^2$$

$$S_{d.m.} = \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left\langle f^n[\alpha SL]J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel f^n[\alpha' S' L']J' \right\rangle^2$$

Notons que $S_{d.m.}$ est indépendant de la matrice. Il est possible de la calculer à partir des fonctions d'onde de l'ion libre ou utiliser les valeurs de la littérature obtenues avec le même ion et une matrice éventuellement différente.

Les termes Ω_t sont les paramètres de Judd-Ofelt. Ils sont caractéristiques d'une combinaison matériau/terre rare. Les termes $U^{(t)}$ sont les éléments matriciels caractéristiques d'une transition $SLJ \rightarrow S'L'J'$. Un affinement par la méthode des moindres carrés des forces d'oscillateurs calculées conduit aux paramètres $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$.

La connaissance de ces paramètres permet alors de calculer la probabilité d'émission spontanée pour une transition d'un état SLJ vers un état S'L'J' par la relation :

$$A_{rad}(J,J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)c^3} \left[\chi_{d.e} S_{d.e}(J,J') + \chi_{d.m} S_{d.m}(J,J') \right]$$

$$A_{rad}(J,J') = A_{d.e.}(J,J') + A_{d.m.}(J,J')$$

Il est alors possible de calculer la durée de vie radiative τ_{rad} d'un état excité SLJ par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_i A_{rad_i}(J,J')} = \frac{1}{W_{rad}}$$

Enfin, le rapport de branchement β pour chaque transition SLJ \rightarrow S'L'J' est calculé par l'expression :

$$\beta(J,J') = \frac{A_{rad}(J,J')}{W_{rad}}$$

PUBLICATIONS

PUBLICATIONS

Recent developments in ion-exchanged fluoride glass planar waveguides

H. Haquin, G. Fonteneau, J.L. Adam

Journal of Non-Crystalline Solids, Volumes 326-327, 1 October 2003, Pages 460-463.

Frequency modulation spectroscopy of erbium-cerium codoped fluoride glasses for optical amplifiers

Vasiliev, S. Guy, B. Jacquier, H. Haquin, G. Fonteneau, J.L. Adam, M. Couchaud, L. Fulbert, M.R. Rabarot, B. Boulard, Y. Gao, C. Duverger

Optical Materials, Volume 24, Issues 1-2, October-November 2003, Pages 77-81.

Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1,8 μm

J.L. Doualan, H. Gilles, S. Girard, H. Haquin, J.L. Adam, J. Montagne

Optical Materials, Volume 24, Issue 3, December 2003, Pages 563-574.

ABSTRACT

Low phonon-energy glasses, like fluorozirconate glasses, are interesting materials for their potential in active optics, especially for amplifier and laser systems.

In the telecommunication field, there is an ever-increasing demand for integrated optical systems to be implemented in high-bit-rate local and metropolitan networks. In this context, planar waveguides were realised by F^-/Cl^- ion-exchange on ZBLA ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3$) glasses for optical amplification in the C-band (1530-1560 nm). Time and temperature parameters have been determined in order to obtain single-mode propagation of light at 1,55 μm in a planar waveguide. Then, channel waveguides have been obtained by a photolithography process, adapted to fluoride glasses, using a silica mask. Opto-geometric parameters were measured.

Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped glasses were studied in order to determine the key parameters of the optical amplifier at 1,55 μm . To take advantage of high-power laser diode at 980 nm for pumping, we used Er^{3+}/Ce^{3+} and Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped waveguides. Energy transfers in co-doped systems were efficient. "On/off" gain of 3,9 dB/cm was demonstrated at 1530 nm in a single mode channel waveguide co-doped with Er^{3+}/Ce^{3+} , with linear pump-power dependence. Propagation losses were estimated to be in the 0,3 dB/cm range at 1,58 μm . These encouraging results allow to envisage a future development of these amplifier systems.

ZBLAN ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$) bulk Tm^{3+} -doped glasses were also studied to obtain laser emission around 1,8 μm . A slope efficiency was found equal to $\eta = 8,6 \%$ and the threshold of incident pump power was around 130 mW, for a 3% Tm^{3+} -doped glass with a 4 mm thickness, with excitation at $\lambda = 792$ nm.

KEYWORDS : Fluoride glasses – Integrated optic – Single mode channel waveguide - Ion-exchange – Rare earth - Amplifier - Laser.

RÉSUMÉ

Les verres à basse énergie de phonons, tels que les verres de fluorozirconates, restent à ce jour des matériaux d'avenir pour leur potentiel en optique active, en particulier pour les systèmes amplificateurs et lasers.

Il existe aujourd'hui une demande croissante de systèmes optiques intégrés pour distribuer le haut débit d'informations dans les réseaux métropolitains et locaux des télécommunications. C'est pourquoi des guides planaires ont été réalisés par échange ionique F⁻/Cl⁻ sur des verres ZBLA (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃) pour l'amplification optique dans la bande C (1530-1560 nm) des télécommunications. Après avoir déterminé précisément les paramètres temps et température pour l'obtention de guides monomodes à 1,55 µm sur guides plans, des guides canalisés ont été obtenus par un processus de photolithographie, adapté aux verres de fluorures, utilisant un masque de silice. Les paramètres opto-géométriques des guides canaux ont été mesurés.

Les propriétés spectroscopiques des verres dopés Er³⁺ ont été étudiées dans le but de déterminer les paramètres clefs de l'amplificateur optique à 1,55 µm. Afin de tirer parti des diodes laser à forte puissance pour le pompage à 980 nm, les codopages Er³⁺/Ce³⁺ et Er³⁺/Yb³⁺ ont également été étudiés. Les transferts d'énergie dans ces systèmes codopés se sont révélés efficaces. Un gain "on/off" de 3,9 dB/cm a été démontré à 1530 nm dans un guide canalisé monomode codopé Er³⁺/Ce³⁺, avec une dépendance linéaire à la puissance de pompe. Les pertes par propagation ont été estimées de l'ordre de 0,3 dB/cm. Ces résultats sont prometteurs et permettent d'envisager un futur développement de ces systèmes amplificateurs.

Par ailleurs, des verres massifs ZBLAN (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF) dopés Tm³⁺ ont également été étudiés dans le but d'obtenir une émission laser autour de 1,8 µm. Un rendement de pente a été trouvé égal à $\eta = 8,6 \%$ et le seuil de la puissance de pompe incidente autour de 130 mW, pour un verre dopé 3% Tm³⁺ d'épaisseur 4 mm, sous excitation à $\lambda = 792 \text{ nm}$.

MOTS CLEFS : Verre de fluorures - Optique intégrée - Guide d'onde monomode - Echange ionique - Terre-rare - Amplificateur - Laser.