



HAL
open science

Contribution au développement de fibres optiques à base de silice dopée aux ions de terres rares

Wilfried Blanc

► To cite this version:

Wilfried Blanc. Contribution au développement de fibres optiques à base de silice dopée aux ions de terres rares. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Nice Sophia Antipolis, 2012. tel-00735606

HAL Id: tel-00735606

<https://theses.hal.science/tel-00735606v1>

Submitted on 26 Sep 2012

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.

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

CONTRIBUTION AU DÉVELOPPEMENT
DE FIBRES OPTIQUES À BASE DE SILICE
DOPÉE AUX IONS DE TERRES RARES

Wilfried Blanc

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
CNRS / Université de Nice – Sophia Antipolis

Soutenue le 5 janvier 2012 devant le jury composé de :

Anne-Marie Jurdyc	Chargée de Recherche CNRS, LPCML, Villeurbanne	Présidente
Michel Digonnet	Professeur, Université de Stanford	Rapporteur
André Monteil	Professeur, Université d'Angers	Rapporteur
Daniel Neuville	Directeur de Recherche CNRS, IPGP, Paris	Rapporteur
Bernard Dussardier	Chargé de Recherche CNRS, LPMC, Nice	Examineur
Pierre Sansonetti	Responsable R&D Produit Fibre, Draka Comteq, Marcoussis	Examineur



« Puisque ces mystères me dépassent, feignons d'en être l'organisateur »

JEAN COCTEAU, « LES MARIÉS DE LA TOUR EIFFEL »

Table des matières

I. PRÉAMBULE	7
II. ÉLÉMENTS À L'USAGE DES NON-SPÉCIALISTES	10
II.1 Guidage de la lumière dans les fibres optiques	10
II.2 Composants actifs à base de fibres optiques	12
II.2.1 Lasers à fibre et fibres amplificatrices	13
II.2.2 Amplification par émission stimulée	13
II.3 Les ions de terres rares	14
II.3.1 Influence du matériau sur la spectroscopie optique	15
II.3.2 Mécanismes d'interaction ion-ion	16
II.4 Fibres optiques à base de silice	18
II.4.1 Choix du matériau	18
II.4.2 Fabrication des préformes par MCVD et étirage en fibre optique	19
a) Dépôt des couches de silice	20
b) Dopage par diffusion ionique en phase liquide	21
c) Rétreint	22
d) Étirage en fibre optique	24
III. ÉMISSIONS À 1,47 μM ET 810 NM DE Tm^{3+}	27
III.1 Spectroscopie du niveau $^3\text{H}_4$ des ions Tm^{3+}	29
III.1.1 Interaction des ions Tm^{3+} avec la matrice	29
a) Modification de l'énergie des phonons dans l'environnement local des ions Tm^{3+}	29
b) Durées de vie de fluorescence du niveau $^3\text{H}_4$ dans une fibre alumino-silicate	32
III.1.2 Transferts d'énergie	33
a) Transferts d'énergie Tm^{3+} - Tm^{3+}	33
b) Transferts d'énergie Yb^{3+} - Tm^{3+}	35
III.2 Modélisation de composants à base de fibres optiques en silice dopée thulium	38
III.3 Composants à base de fibres optiques en silice dopée au thulium	39
III.3.1 Fibre amplificatrice à 1,47 μm pour la bande S des télécommunications	39
III.3.2 Laser à fibre à 810 nm	41
III.4 Bilan et perspectives	42
III.5 Articles sélectionnés	44
IV. NANOPARTICULES DANS LES FIBRES OPTIQUES	45
IV.1 Synthèse des nanoparticules	47
IV.2 Caractérisations des nanoparticules	49
IV.2.1 Influence de la solution dopante	49
a) Nature de la terre alcaline	49
b) Concentration de la terre alcaline	50
IV.2.2 Influence des traitements thermiques	51
IV.2.3 Composition des nanoparticules	52
IV.2.4 Forme des nanoparticules après étirage	53
IV.2.5 Nature des particules	53
IV.2.6 Pertes optiques	54
IV.3 Spectroscopie de Er^{3+}	55

IV.3.1	Caractérisation de l'environnement de Er ³⁺ par EXAFS	55
IV.3.2	Caractérisations spectroscopiques de Er ³⁺	56
IV.4	Bilan et perspectives	58
IV.5	Articles sélectionnés	59
V.	PROJETS COLLABORATIFS	60
V.1	Fibres optiques durcies aux rayonnements ionisants	60
V.2	Propagation d'ondes dans un milieu chaotique	61
V.3	Fibres microstructurées photosensibles pour capteurs chimiques	63
V.4	Laser à fibre à cœurs multiples pour remise en cohérence	64
V.5	Articles sélectionnés	66
VI.	PRODUCTION SCIENTIFIQUE	67
VI.1	Publications dans des revues à comité de lecture	67
VI.2	Conférences invitées	70
VI.3	Communications dans des congrès nationaux et internationaux	71
VI.4	Chapitre de Livre	77
VI.5	Communications dans des Ateliers, "Journées", ...	77
VI.6	Séminaires	78
VI.7	Communications de vulgarisation scientifique	78
VI.8	Brevets	78
VII.	CURRICULUM VITAE DÉTAILLÉ	80
VII.1	État civil	80
VII.2	Situation actuelle	80
VII.3	Cursus	81
VII.4	Description succincte des travaux de thèse	81
VII.5	Liste des financements de projets depuis 2002	82
VII.6	Activités d'enseignement	83
VII.7	Encadrement d'activités de recherche	84
VII.7.1	Post-docs	84
VII.7.2	Thèse	84
VII.7.3	Master 1 et 2	84
VII.7.4	Licence 3	85
VII.7.5	DUT	86
VII.7.6	TIPE	86
VII.8	Responsabilités collectives et Animation de la recherche	87
VII.9	Diffusion de la culture scientifique	88
VII.9.1	Bars des Sciences et des Citoyens	88
VII.9.2	Conférences Grand Public	89
VII.9.3	Festival Science et Cinéma	90
VII.9.4	c à Nice	91
VII.9.5	Conférences « Laser » destinées aux enseignants du secondaire	92
VII.9.6	10 ans de Popsud	92
VII.10	Valorisation	92

VIII. POSTAMBULE	94
IX. ARTICLES « THULIUM » SÉLECTIONNÉS	96
X. ARTICLES « NANOPARTICULES » SÉLECTIONNÉS	159
XI. ARTICLES « COLLABORATIONS » SÉLECTIONNÉS	179



I. PRÉAMBULE

« if silica works, don't touch others glasses ». Cet aparté de J. Sahu, responsable de la plateforme de fabrication de fibres optiques à l'Optoelectronic Research Center (Southampton, Angleterre), pourrait être le leitmotiv de mes différents projets de recherche depuis que j'ai intégré en 2002 le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Université de Nice - Sophia Antipolis, CNRS UMR7336) en tant que Chargé de Recherche au CNRS.

Parmi les différents matériaux employés pour la fabrication des fibres optiques, la silice (SiO_2) est le verre de référence pour de très nombreuses applications. Grâce à leur capacité à transporter la lumière sur de très longues distances, les fibres optiques à base de silice ont été le ferment de la révolution des télécommunications optiques et de l'avènement d'internet. Actuellement, elles sont au cœur du développement des lasers à fibre de très forte puissance (plusieurs dizaines de kW), concurrençant les lasers massifs.

Le choix de ce verre s'explique à travers les nombreux avantages dont il dispose (propriétés mécaniques, fiabilité, etc). De plus, des procédés industriels ont été spécifiquement développés pour ce type de fibre. Cependant, la silice présente des caractéristiques qui peuvent nuire aux propriétés de luminescence. Par exemple, l'énergie des phonons est plus élevée que dans la plupart des autres verres. Ceci peut favoriser des désexcitations non-radiatives, donc diminuer l'efficacité d'émission radiative. De plus, ce verre offre une faible solubilité aux ions dopants. Les ions luminescents ont alors une forte probabilité de s'agréger, entraînant des phénomènes d'extinction de luminescence.

Mes activités de recherche depuis mon arrivée au LPMC se sont organisées autour du développement de fibres optiques à base de silice en vue de réaliser des composants actifs. Je me suis plus particulièrement intéressé au problème des limitations spectroscopiques. À travers les projets présentés dans ce rapport, je montrerai comment ces limites peuvent être repoussées et ouvrir le champs des possibles pour les fibres à base de silice.

Ces études sur la relation matériau-propriétés de luminescence font suite à des travaux entrepris au cours de la thèse de doctorat et du stage post-doctoral. Mon travail de thèse a porté sur l'étude des mécanismes de luminescence du cérium (Ce^{3+}) dans des cristaux scintillateurs, plus particulièrement sur le rôle du lutécium dans les mécanismes de transfert d'énergie entre la matrice fluorée et le centre émetteur (Ce^{3+}). Ce doctorat a été préparé au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML, CNRS UMR5620, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne). Au cours de mon stage post-doctoral, effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS UPR9048, Université de Bordeaux, Pessac) en partenariat avec Rhodia (Aubervilliers), je me suis intéressé au développement de luminophores émettant dans le rouge suite à une excitation dans l'ultraviolet. Ces deux projets m'avaient permis d'acquérir de l'expérience dans le domaine de la spectroscopie optique des ions de terres rares. Mais au moment de préparer mon projet pour le concours d'entrée au CNRS, je n'avais aucune connaissance du monde des fibres optiques... Avec l'aide de Bernard Dussardier (animateur de l'activité Fibres Optiques), j'ai construit un projet portant sur la réalisation d'une fibre amplificatrice visant à étendre la bande passante des télécommunications. Ce projet s'inscrivait dans un contexte où l'industrie des télécommunications venait de subir deux ans auparavant une crise économique majeure et la transition atomique impliquée était notoirement connue pour être inefficace (du point de vue radiatif) dans la silice à cause de l'énergie élevée des phonons. Il y avait donc un vrai *challenge* à relever, apprécié par le jury de recrutement.

Ce premier projet (présenté dans le chapitre 3) est essentiel dans ma carrière car il est celui par lequel je me suis formé à la conception, à la fabrication et à la caractérisation des fibres optiques. Cette expérience m'a ensuite permis de développer d'autres projets décrits dans ce rapport. Ils mettent à profit la plateforme technologique de fabrication de fibres optiques hébergée au LPMC. Elle est constituée d'un banc de fabrication de préformes selon le procédé MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition, décrit dans le chapitre 2), d'une tour d'étirage en fibre optique, d'analyseurs de profils d'indice de réfraction dans les préformes et dans les fibres et de bancs de caractérisations optiques permettant de mesurer des spectres d'atténuation, d'émission et de durées de vie de fluorescence, dans le visible et l'infra-rouge. Cette plateforme est intégrée au Groupement d'Intérêt Scientifique GRIFON (GRoupement d'Initiatives pour les Fibres Optiques Nouvelles) soutenu par le CNRS. Il est constitué de 5 équipes de recherche françaises qui ont une activité reconnue internationalement dans le domaine de la technologie des fibres optiques : LPCML (Villeurbanne), LPMC (Nice), LVC (Rennes), PhLAM (Lille) et Xlim (Limoges). Mes projets s'inscrivent dans le cadre de collaborations au sein du laboratoire, au niveau national (laboratoires du GIS GRIFON, L2C (Montpellier), CRHEA (Valbonne), ...) et international (IPE à Prague (République Tchèque), IIT à Delhi (Inde), Victoria University et Melbourne University à Melbourne (Australie), ...) ainsi que de réseaux tels que le GDR Verres (Groupement De Recherche 3338, soutenu par le CNRS, le CEA, l'Institut du Verre et l'Union pour la Science et la Technologie Verrières), le C'Nano Provence-Alpes-Côte d'Azur (GDR 3196, soutenu par le CNRS et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche), COST 299 FIDES (Optical Fibres for New Challenges Facing the Information Society, dans le cadre du 6ème Programme Cadre de l'Union Européenne) et du Pôle de Compétitivité Optique et Photonique Optitec. Et tous ces projets bénéficient avant tout du dynamisme des « fibreux » du LPMC : Mourad Benabdesselam (Pr), Bernard Dussardier (CR), Franck Mady (MCF), Gérard Monnom (DR), Stanislaw Trzesien (T) et Michèle Ude (IE).

Ce rapport est l'occasion de présenter ma contribution depuis 2002 au domaine des fibres optiques. Elle repose sur une centaine de publications sous forme d'articles et conférences. Il est évident que mon apport n'est pas équivalent pour toutes et que le placement dans la liste des auteurs n'est qu'une indication parcellaire. Ce tapuscrit est l'occasion de préciser mon apport à chacun des projets. Chaque chapitre contient les résultats marquants, appuyés par une sélection d'articles reportés à la fin du document. Les références bibliographiques personnelles sont indiquées entre crochet et sont reportées dans le chapitre 6. Les références

bibliographiques générales apparaissent en note de bas de page.

Le chapitre 2 présente un ensemble de généralités sur les différents aspects des fibres optiques qui seront abordés dans la suite du rapport. Il s'adresse plus particulièrement à un lecteur non spécialiste. Des ouvrages de référence sont indiqués pour une description plus complète de chacune des parties.

Les deux chapitres suivants concernent des activités dans lesquelles je me suis particulièrement investi, tant au niveau de la fabrication que de la caractérisation des fibres et de l'animation des projets.

Le troisième chapitre condense l'ensemble des travaux menés sur la spectroscopie des ions thulium (Tm^{3+}) dans la silice. Ce projet a débuté en 2002 en tant que projet d'entrant au CNRS et se poursuit encore actuellement. À travers cette étude, nous avons montré que l'efficacité d'émission de la transition à partir du niveau 3H_4 peut être multipliée par quatre. Ceci a ouvert la possibilité de réaliser, dans une fibre à base de silice, un amplificateur pour la bande S des télécommunications (vers $1,47 \mu m$) et un laser à 810 nm efficaces.

Dans le quatrième chapitre, je décris la synthèse de nanoparticules dans le cœur des fibres optiques. Ce projet très ambitieux vise à s'affranchir des contraintes de la silice en proposant d'encapsuler les ions luminescents dans des particules. Les propriétés spectroscopiques des ions luminescents dépendent alors de la composition des particules, non plus de la silice.

Le cinquième chapitre regroupe un ensemble de projets pour lesquels j'ai été sollicité à participer essentiellement pour la conception et la fabrication des fibres optiques, les caractérisations de leurs propriétés étant en général réalisées par les partenaires. N'étant pas moteur comme dans les deux précédents projets, j'ai choisi de présenter ces projets de façon plus succincte, en relation avec mon implication.

La suite du document comprend la liste de mes publications (chapitre 6), un CV décrivant mes autres activités (administratives, enseignement, vulgarisation, ...) (chapitre 7) et un postambule.

II. ÉLÉMENTS À L'USAGE DES NON-SPÉCIALISTES

Loin de vouloir présenter tous les aspects des fibres optiques (le sujet est vaste et la littérature abondante), ce chapitre introduit les notions de base nécessaires à la compréhension des projets décrits dans les chapitres suivants. Ces prolégomènes raccourcis sont organisés en quatre paragraphes. Ils sont l'occasion de situer tous les projets dans un contexte général. Le premier paragraphe concerne la propagation de la lumière et la structure d'une fibre optique. Le second paragraphe présente les composants à base de fibre considérés dans mes projets de recherche. La spectroscopie des ions de terres rares (principaux ions luminescents utilisés dans les composants actifs) est introduite dans le troisième paragraphe. Le quatrième paragraphe discute la pertinence du choix de la silice et décrit le procédé de fabrication de fibres optiques employé au LPMC.

II.1 Guidage de la lumière dans les fibres optiques

La description la plus simple d'une fibre optique consiste à dire qu'il s'agit d'un fil qui permet de guider la lumière d'un point A vers un point B. Ce guidage a été étudié et décrit au cours du XIX^e siècle, à partir des travaux sur la fontaine lumineuse de J.D. Colladon. Pour toute cette partie historique passionnante, je recommande vivement la lecture de « City of Light »¹. Ce phénomène a été expliqué à partir de la relation de Snell-Descartes : lorsque la lumière se propage d'un milieu d'indice de réfraction optique n_1 vers un milieu d'indice n_2 tel que $n_1 > n_2$, elle est totalement réfléchie à l'interface si son angle d'incidence est supérieur à l'angle critique $i_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$. Grâce à ce phénomène, appelé Réflexion Totale Interne (RTI), la lumière est piégée dans le milieu d'indice n_1 et peut être guidée par réflexions successives aux interfaces.

Ce guidage par différence d'indice est à la base du guidage dans une fibre optique. La structure d'une fibre optique est constituée d'une partie centrale (appelée cœur, d'indice de réfraction n_1) entourée d'une gaine optique ayant un indice de réfraction (n_2) inférieur à celui du cœur (figure II.1). Le cœur a un rôle prépondérant puisqu'il est le lieu de la propagation de la lumière. La gaine optique est entourée d'une gaine plastique constituée d'une résine à base de polymères renforçant les propriétés mécaniques de la fibre.

1 J. Hecht, « City of light », Oxford University Press, 1999

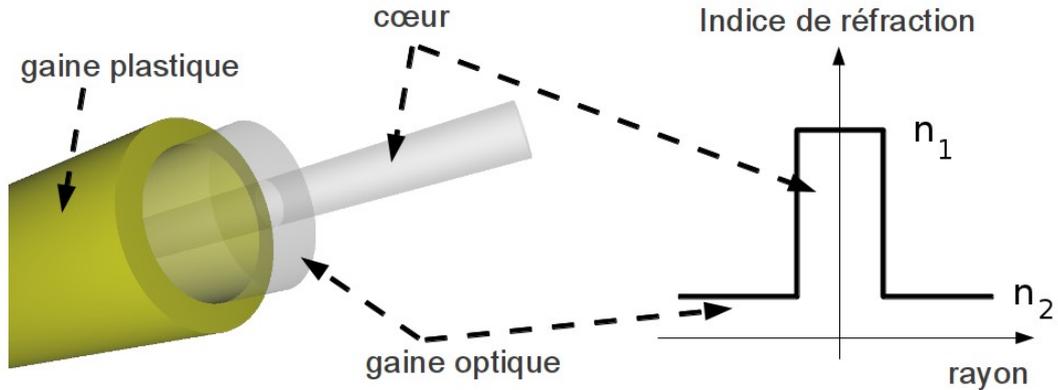


Figure II.1 : structure d'une fibre optique et profil d'indice de réfraction type « saut d'indice ».

Les dimensions typiques d'une fibre optique sont 125 μm pour le diamètre extérieur de la gaine optique et $\sim 10 \mu\text{m}$ pour le cœur. La taille du cœur se trouvant être proche de la longueur d'onde de la lumière qu'il guide, l'approche optique géométrique et rayons lumineux (employée pour les fontaines lumineuses) n'est plus valable. La propagation de la lumière est alors décrite à travers une approche modale. Lorsque la différence d'indice entre le cœur et la gaine optique est faible (régime de guidage faible dans une fibre à saut d'indice), la composante transverse Ψ du champ électrique satisfait à l'équation :

$$\Delta \Psi = \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} . \quad (1)$$

Compte tenu de la géométrie de la fibre, nous pouvons écrire que :

$$\Psi(r, \varphi, z, t) = \psi(r, \varphi) e^{i(\omega t - \beta z)} , \quad (2)$$

où ω est la fréquence de l'onde, β la constante de propagation et $\psi(r, \varphi)$ est un mode de propagation. De la résolution de ces équations, il ressort que les modes guidés satisfont la condition :

$$k_0^2 n_2^2 < \beta^2 < k_0^2 n_1^2 , \quad (3)$$

où $k_0 = \omega/c$. En considérant la continuité de ψ à l'interface cœur-gaine et la continuité de la dérivée $\partial \psi / \partial r$ en $r = a$, il ressort que la constante de propagation est caractérisée par deux valeurs ℓ et m . Les modes associés sont appelés $LP_{\ell m}$. Une description plus détaillée de cette approche peut être trouvée dans « Introduction to fiber optics »². Le premier mode (appelé le mode fondamental, LP_{01}) est représenté sur la figure II.2. Il est à symétrie de révolution, présentant un maximum d'intensité au centre du cœur. Le second mode, LP_{11} , présente une distribution d'intensité différente, avec un minimum d'intensité au centre du cœur (figure II.2).

2 A. Ghatak, K. Thyagarajan, « Introduction to fiber optics », Cambridge University Press, 1998

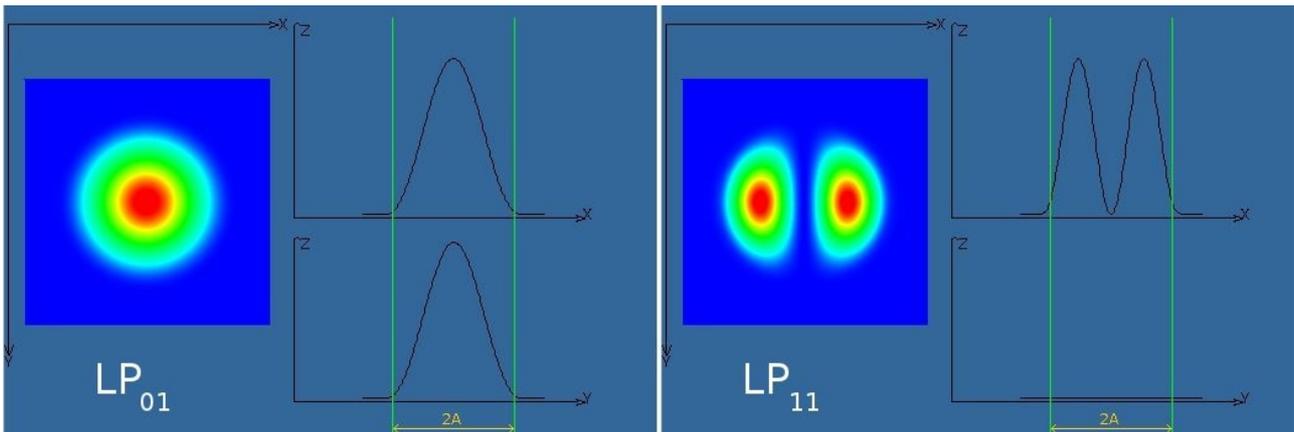


Figure II.2 : Représentation par simulation numérique des profils d'intensité des modes LP_{01} et LP_{11} . L'intensité augmente du bleu au rouge. Les traits verts délimitent le cœur de rayon A . La propagation se fait suivant z . (figure extraite de <http://www.unice.fr/optics/Applets/FibreCoeur.html>)

Ces modes sont majoritairement contenus dans le cœur mais s'étendent aussi dans la gaine optique. Cette extension augmente avec la longueur d'onde et l'ordre des modes. Le nombre de modes guidés dépend des paramètres opto-géométriques de la fibre. On définit λ_c la longueur d'onde de coupure pour laquelle la fibre est dite *monomode* (seul le mode fondamental LP_{01} se propage si $\lambda > \lambda_c$) telle que :

$$\lambda_c = \frac{2\pi r_c ON}{2,4048} \quad , \quad (4)$$

où r_c représente le rayon du cœur et ON l'ouverture numérique définie telle que $ON = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$. Le guidage monomode est généralement préféré. Dans le cas des télécommunications, ce type de guidage permet de s'affranchir des problèmes de dispersion inter-modale entraînant un élargissement des impulsions lumineuses. Les lasers à fibre sont aussi basés sur des fibres monomodes afin d'avoir un faisceau de sortie pratiquement gaussien (limitation de la divergence, stabilisation du pointé laser). Toutefois, la propagation très fortement multimode est aussi étudiée et est décrite dans le chapitre 5 (projet Chaos On Line).

II.2 Composants actifs à base de fibres optiques

Au-delà de la simple fonction de guidage, la propagation au sein d'une fibre optique peut être mise à profit pour *modifier* la lumière, de façon passive ou active. Un composant passif décrit dans le chapitre 5 (projet Monte Cristo) est basé sur la fonction de filtrage spectral. Pour cela, un réseau de Bragg est photo-inscrit dans le cœur. Il consiste en une modulation périodique longitudinale de l'indice de réfraction (variation de l'ordre de 10^{-4}). La longueur d'onde réfléchie (λ_{Bragg}) est caractérisée par $\lambda_{Bragg} = 2\Lambda n_{eff}$ où n_{eff} correspond à l'indice effectif du mode ($n_{eff} = \beta/k_0$) et Λ est la période du réseau (typiquement 100 nm). La longueur d'onde de Bragg étant sensible aux contraintes extérieures (température, allongement, composition de l'environnement, etc), le suivi de λ_{Bragg} est à la base de nombreux capteurs. Mes principaux axes de recherche portant sur les propriétés de luminescence, ce paragraphe est plus spécifiquement consacré aux composants actifs.

II.2.1 Lasers à fibre et fibres amplificatrices

La géométrie *fibre optique* pour réaliser des amplificateurs de lumière a été utilisée très tôt. En effet, quelques mois seulement après l'observation par T. Maiman de la première émission laser dans un cristal, E. Snitzer proposait d'utiliser une fibre optique comme milieu amplificateur³. La géométrie fibrée est recherchée car elle possède un grand rapport surface/volume qui facilite la dissipation de chaleur (stabilisation de la longueur d'onde d'émission), notamment dans le cas des lasers à fibre de puissance. Une cavité laser complètement fibrée présente aussi l'intérêt d'être compacte et robuste car elle ne nécessite pas l'alignement précis de composants en espace libre. Enfin, il est facile de produire des fibres à grande échelle. Les lasers à fibres se sont ainsi considérablement développés, aussi bien en régime continu que pulsé. La lecture de « Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers »⁴ permet d'apprécier l'étendue de ce domaine. Un des axes de recherche des lasers à fibre vise à accroître la puissance de sortie, atteignant des niveaux supérieurs au kW. Consécutivement à cette augmentation de puissance, un effet de photo-noircissement apparaît, consistant en une dégradation de l'intensité du signal émis. La résolution de ce problème est abordée dans le projet « photo-noircissement » (chapitre 5). Un autre projet présenté dans le chapitre 5 propose d'obtenir un faisceau laser en sortie de fibre en combinant les émissions issues de plusieurs cœurs.

Suite aux travaux de C.K. Kao⁵ (Prix Nobel de Physique en 2009), les télécommunications à longue distance se sont développées dans les années 70 en utilisant les fibres optiques comme support. Ceci a entraîné le développement de fibres amplificatrices EDFA (Erbium Doped Fiber Amplifier) permettant de compenser les pertes liées à la propagation et d'augmenter considérablement la bande passante en remplaçant les répéteurs électroniques. Il est à noter l'extraordinaire rapidité avec laquelle l'EDFA est passé du laboratoire à l'exploitation commerciale : la première publication date de 1987⁶ et la ligne transatlantique TAT12, la première à exploiter l'EDFA, est rentrée en service en 1996.

II.2.2 Amplification par émission stimulée

Toutes ces applications reposent sur l'amplification par émission stimulée. Considérons le cas simple d'un système à deux niveaux d'énergie tel que représenté sur la figure II.3 (un modèle plus réaliste est présenté dans le chapitre 3).

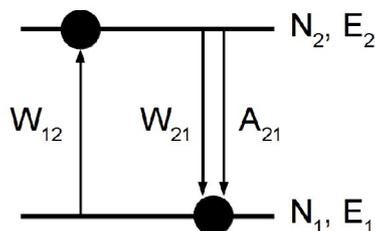


Figure II.3 : Diagramme énergétique d'un système à deux niveaux.

L'absorption et l'émission stimulées d'un photon sont indiquées par $W_{ij} = \sigma_{ij} \frac{I(\nu)}{h\nu}$ et le taux d'émission

3 E. Snitzer, « Proposed fiber cavities for optical masers », J. Appl. Phys., 32 (1961) 36

4 M.J.F. Digonnet, « Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers », CRC Press, 2001

5 C.K. Kao, G.A. Hockham, « Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies », Proc. IEE, 113 (1966) 1151

6 R.J. Mears, L. Reekie, I.M. Jauncey, D.N. Payne, « Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm », Electron. Lett., 23 (1987) 1026

spontanée par $A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}}$ où σ_{ij} correspond à la section efficace de la transition $i \rightarrow j$, $I(\nu)$ est l'intensité de photons de pompe, ν la fréquence associée à la transition $i \rightarrow j$, h la constante de Planck et τ_{rad} la durée de vie radiative du niveau 2. Si l'émission spontanée est négligée, le gain par émission stimulée s'exprime alors par :

$$g(\nu) = \sigma_{12}(\nu) \cdot (\eta N_2 - N_1) \quad , \quad (5)$$

où $\eta = \frac{\sigma_{21}(\nu)}{\sigma_{12}(\nu)}$. Le gain dépend du rapport de la population des niveaux 1 et 2 et du rapport des sections efficaces d'émission et d'absorption. En première approximation, il est souvent considéré que $\sigma_{12} = \sigma_{21}$. Dans cette hypothèse, le gain est positif si $N_2 > N_1$. On parle d'inversion de population. Dans le cas plus réaliste où les deux sections efficaces ne sont pas égales, la population minimale du niveau 2 doit être :

$$N_2^{min} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{21} + \sigma_{12}} \quad . \quad (6)$$

Cette approche simplifiée met en évidence que la dépendance très forte entre les propriétés d'amplification et les caractéristiques spectroscopiques (sections efficaces d'absorption, d'émission, durées de vie) des centres luminescents. Ces caractéristiques dépendent des ions considérés mais aussi de leur environnement. Dans le paragraphe suivant, je présente les ions de terres rares (lanthanides) qui sont les ions majoritairement employés pour les propriétés de luminescence⁷.

II.3 Les ions de terres rares

La famille des ions de terres rares regroupe les lanthanides et les actinides. Toutefois, dans la suite du rapport, j'utiliserai l'appellation « terres rares » pour désigner spécifiquement les lanthanides, en accord avec l'usage au sein de la communauté.

La luminescence d'un matériau peut avoir une origine intrinsèque (centre coloré, exciton, etc) ou extrinsèque (dopant). Deux familles de dopants sont principalement utilisées : les métaux de transition (Cr^{3+} , Mn^{2+}) et les ions de terres rares. Ces derniers sont utilisés dans de très nombreuses applications mettant en jeu des phénomènes de luminescence, notamment dans le cas des fibres. À titre d'exemple, on peut citer le néodyme (Nd^{3+}) qui a été utilisé pour réaliser le premier laser à fibre, l'ytterbium (Yb^{3+}) qui permet d'obtenir des lasers à fibre de très forte puissance (> kW) ou l'erbium (Er^{3+}) qui est employé dans la fibre amplificatrice EDFA et constitue un des composants clés de la révolution des télécommunications optiques.

II.3.1 Influence du matériau sur la spectroscopie optique

A l'état neutre, la configuration électronique des lanthanides est $[Xe]5d6s^2$ ([Xe] représentant la configuration électronique du xénon). Insérés dans un matériau, ils se retrouvent principalement sous la forme trivalente ($3+$), l'ionisation conduisant à l'éjection des électrons 5d et 6s. Les lanthanides trivalents correspondent au remplissage de la couche électronique $4f^n$, allant du lanthane (La^{3+} , $n=0$) au lutécium (Lu^{3+} , $n=14$).

Les niveaux d'énergie électroniques sont le résultat de différentes influences décrites à travers l'hamiltonien

⁷ G. Liu, B. Jacquier, « Spectroscopic properties of rare earths in optical materials », Springer, 2005

$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{cc}$ où H_0 est l'hamiltonien de l'ion libre, H_C représente la répulsion électrostatique entre les électrons, H_{SO} est le terme de couplage spin-orbite et H_{cc} représente l'interaction de l'ion avec son environnement. Les couches électroniques pleines 5s et 5p jouent un rôle d'écran électrostatique pour l'effet du champ cristallin sur les électrons de la couche 4f (électrons principalement mis en jeu dans les composants actifs). Il en résulte que, pour ces électrons, $H_{SO} > H_{cc}$ (approximation du champ faible). Un exemple de diagramme énergétique issu de ces considérations est reporté sur la figure II.4. Bien que la contribution du champ cristallin soit faible, les propriétés spectroscopiques sont modifiées en changeant l'environnement des ions de terres rares. Cette interaction matériau-ion de terres rares est illustrée dans les lignes suivantes.

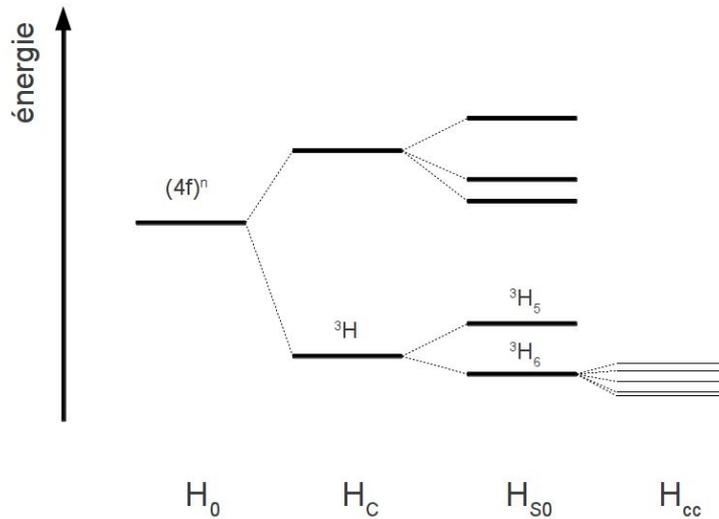


Figure II.4 : Diagramme d'énergie illustrant l'effet des différentes interactions sur l'éclatement des niveaux.

Les transitions entre les différents niveaux peuvent être radiatives ou non. Les désexcitations non-radiatives sont d'autant plus probables que l'écart énergétique entre les niveaux est proche de l'énergie des phonons du matériau. Ainsi, le temps de thermalisation entre sous-niveaux Stark (issus de H_{cc}) est très rapide (inférieur à la picoseconde). On considère qu'il y a toujours équilibre thermique entre sous-niveaux Stark issus d'un même niveau. Les désexcitations non-radiatives entre les niveaux issus de H_{SO} ne sont pas systématiques mais existent. Elles sont l'un des principaux points abordés dans le chapitre 3 consacré au thulium.

La figure II.5 présente les spectres des sections efficaces d'émission autour de 1,55 μm des ions erbium (Er^{3+}) dans différents verres. Quel que soit le matériau, le spectre d'émission reste centré autour de 1,55 μm . A titre de comparaison, la bande d'émission 5d-4f de Ce^{3+} se déplace de l'UV (dans les fluorures) au rouge (dans les sulfures) à cause de la forte sensibilité de cette transition au champ cristallin (les électrons 5d se trouvent au-delà des couches 5s et 5p ce qui implique que $H_{cc} > H_{SO}$). En revanche, la forme du spectre change et les sections efficaces (paramètres importants pour l'amplification) peuvent varier pratiquement d'un ordre de grandeur à certaines longueurs d'onde en changeant de matériau.

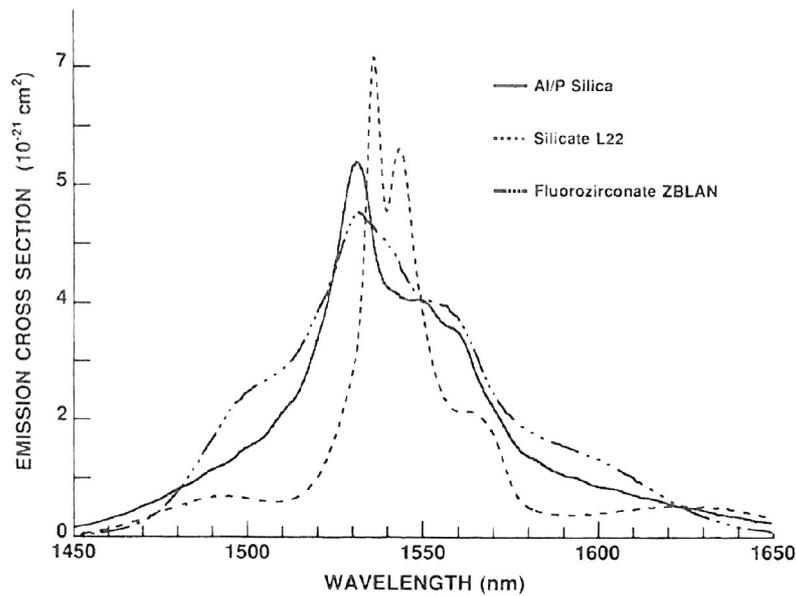


Figure II.5 : Spectres de sections efficaces d'émission de Er^{3+} dans différents verres. (figure extraite de 4)

Le matériau influe sur la largeur des transitions 4f-4f. Premièrement, chaque transition électronique subit un élargissement dit *homogène* causé par l'interaction avec les phonons du matériau. Deuxièmement, les matériaux considérés dans ce rapport sont des verres qui offrent une multiplicité de sites aux ions luminescents. Il en résulte un élargissement dit *inhomogène* lié au déplacement énergétique des sous-niveaux Stark d'un site à l'autre. Ces élargissements pouvant être du même ordre de grandeur, le spectre de raies observé dans un cristal (en émission ou en absorption) devient un spectre de bande dans un verre.

II.3.2 Mécanismes d'interaction ion-ion

Les propriétés spectroscopiques ne dépendent pas que du couplage des ions avec le matériau. Elles sont aussi influencées par d'autres phénomènes telles que les interactions entre les ions luminescents. Les interactions entre des ions de même nature ou de nature différente peuvent avoir des effets bénéfiques ou néfastes. Par exemple, le transfert d'énergie $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ est recherché pour augmenter l'efficacité de pompage de l'erbium. En revanche, le transfert $Er^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ est néfaste pour l'amplification. Leur étude est donc indispensable.

Les interactions entre ions luminescents ont lieu par transfert d'énergie, radiatif ou non. Les transferts radiatifs impliquent l'émission d'un photon par un centre émetteur et son absorption par un centre accepteur. Ce processus opère pour des ions qui peuvent être séparés par de grandes distances et résulte en un allongement apparent de la durée de vie de l'accepteur. Ce type de transfert d'énergie est en général moins prépondérant que les transferts non-radiatifs. Ces derniers mettent en jeu deux ions très proches (~nm) qui échangent leur énergie par interaction multipolaire. La figure II.6 illustre le processus de relaxation croisée. Un ion absorbe un photon et se trouve dans un état excité (figure II.6a). Il peut alors céder une partie de son énergie (sans émettre de photons) à un ion proche, les deux ions se trouvant dans un état intermédiaire (figure II.6b). A partir de cet état intermédiaire, les ions peuvent se désexciter radiativement ou non suivant l'écart énergétique entre les deux niveaux.

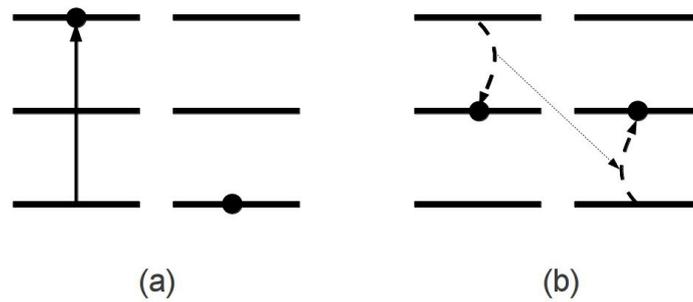


Figure II.6 : Représentation du mécanisme de relaxation croisée.

Un autre mécanisme peut intervenir : l'Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE, faisant partie des mécanismes d'*up-conversion*). Ce processus implique deux ions dans un état excité suite à l'absorption d'un photon (figure II.7a). Un ion peut alors passer dans l'état fondamental en cédant son énergie à l'autre ion qui se trouvera sur un niveau supérieur (figure II.7b). Les mécanismes de relaxation croisée et d'*up-conversion* se traduisent en général par une diminution de la durée de vie du premier niveau peuplé.

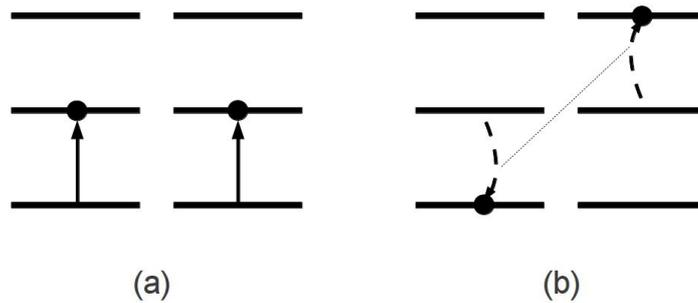


Figure II.7 : Représentation du mécanisme de transfert d'énergie par *up-conversion*.

Dans le précédent mécanisme, l'ion passe dans un niveau supérieur à l'aide d'un transfert non-radiatif. Il peut aussi passer dans un niveau supérieur en absorbant un photon (photon de pompe par exemple). Ce processus s'appelle l'absorption dans l'état excité (*Excited State Absorption*) (figure II.8).

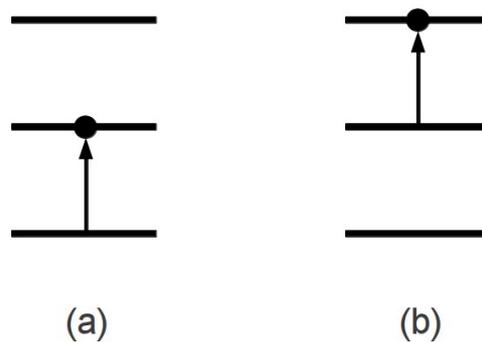


Figure II.8 : Représentation du mécanisme d'absorption dans l'état excité (ESA).

Ainsi, à partir d'un photon de pompe initial d'énergie E , ces processus vont conduire à l'émission de photons d'énergie différente, au mieux de $2E$ dans le cas de l'APTE, jusqu'à une perte du photon si le niveau intermédiaire peut se désexciter par émission de phonons. Le rôle de ces différents mécanismes sera illustré dans le projet concernant le thulium (chapitre 3).

II.4 Fibres optiques à base de silice

II.4.1 Choix du matériau

Le choix d'un matériau pour réaliser des fibres optiques dépend d'un compromis entre les propriétés mécaniques et les propriétés spectroscopiques, sans oublier l'aspect économique. Trois verres sont principalement utilisés pour la fabrication des fibres optiques : la silice, les verres fluorés et les verres de chalcogénures. Ces deux derniers présentent l'avantage par rapport à la silice d'avoir une fenêtre de transparence qui s'étend plus loin dans l'infra-rouge, au-delà de $2\ \mu\text{m}$. En revanche, les fibres à base de silice sont celles ayant les plus faibles pertes : $\sim 0,2\ \text{dB/km}$ (à $1,5\ \mu\text{m}$), proches de celles estimées théoriquement ($0,15\ \text{dB/km}$). La figure II.9 présente un spectre d'atténuation typique d'une fibre à base de silice. Le pic d'absorption vers $1,4\ \mu\text{m}$ est lié à la présence de radicaux OH. Depuis quelques années, des fibres sans OH sont proposées commercialement. Les pertes aux courtes longueurs d'onde sont essentiellement causées par la diffusion Rayleigh (fluctuation de densité et de composition). Au-delà de $1,6\ \mu\text{m}$, l'atténuation est liée aux différents modes vibrationnels du réseau vitreux. Les verres fluorés (tels que ZBLAN) ont une atténuation estimée théoriquement à $0,01\ \text{dB/km}$ (à $2,55\ \mu\text{m}$). Cependant, les plus faibles pertes reportées sont $\sim 1\ \text{dB/km}$, et les pertes standard sont plutôt de 10 voire $100\ \text{dB/km}$ ⁸. Pour les chalcogénures, les pertes théoriques sont de l'ordre du dB/km (à $5\ \mu\text{m}$) tandis que les pertes mesurées sont de l'ordre de $100\ \text{dB/km}$ ⁹. Outre l'aspect transparence, la silice présente de meilleures caractéristiques mécaniques et optiques que les verres fluorés⁸. Pour toutes ces raisons, les fibres optiques à base de silice ont été le support privilégié pour le développement des télécommunications optiques et sont utilisées dans de nombreux domaines.

⁸ X. Zhu, N. Peyghambarian, « Review article high-power ZBLAN glass fiber Lasers: review and prospect », Adv. In Optoelectronics, 2010 (2010) ID 501956

⁹ I. D. Aggarwal, J. S. Sanghera, « Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL », Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 4 (2002) 665

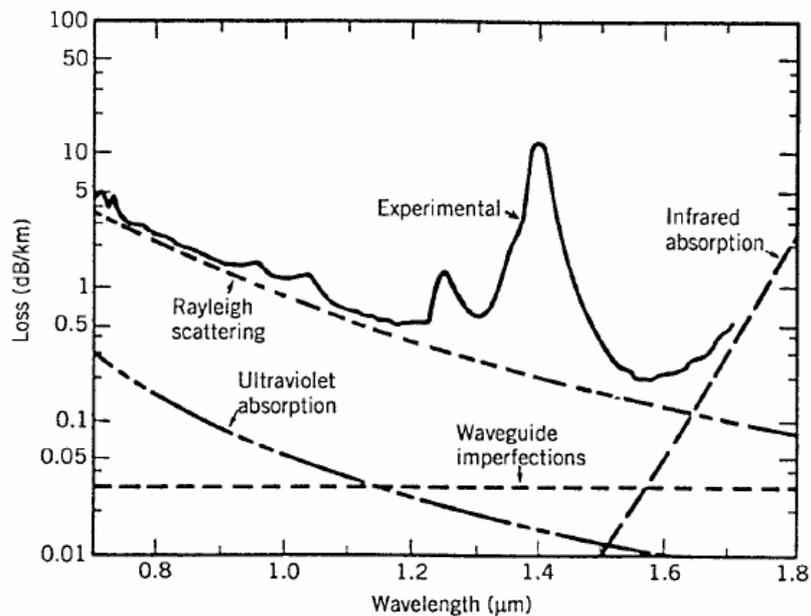


Figure II.9 : Spectre d'atténuation typique d'une fibre à base de silice (figure extraite de 2).

La silice possède cependant des limitations, notamment par rapport aux propriétés spectroscopiques des ions de terres rares. La silice est constituée d'un réseau de tétraèdres de SiO_4 qui offre une faible solubilité aux ions dopants. Au-delà d'une concentration de 100 ppm, des agrégats d'ions luminescents se forment. Ceci a pour effet d'exacerber les mécanismes de transferts d'énergie précédemment décrits, ce qui peut induire des extinctions de luminescence. Afin de s'affranchir de ce problème, des oxydes modificateurs du réseau (Al_2O_3 ou P_2O_5 par exemple) sont introduits. Ces ions dépolymérisent le réseau de silice et ouvrent des sites dans lesquels viennent se loger les ions de terres rares, favorisant leurs propriétés spectroscopiques. La silice possède par ailleurs une énergie de phonons de $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Cette énergie est élevée, deux fois plus que celle des verres fluorés par exemple. Certaines transitions électroniques ont alors une forte probabilité de désexcitation non-radiative. Enfin, la silice étant un verre, les spectres d'émission ou d'absorption ont des profils de bandes (et non pas de raies comme dans les cristaux) liés aux élargissements homogènes et inhomogènes. Ces limitations sont au cœur de mes activités de recherche et des solutions seront discutées dans les chapitres 3 et 4.

II.4.2 Fabrication des préformes par MCVD et étirage en fibre optique

L'obtention d'une fibre optique à base de silice nécessite au préalable la réalisation d'un barreau appelé *préforme*. Cette préforme, de dimension transversale centimétrique, contient toutes les caractéristiques de la fibre (profil d'indice de réfraction, composition du cœur, ...). Deux grandes catégories de procédés, basés sur des dépôts de suies, sont employés pour la fabrication des préformes :

- le barreau est obtenu en collectant les suies produites dans la flamme d'un chalumeau comme dans le cas de l'Outside Vapor Deposition (OVD) ou de la Vapor Axial Deposition (VAD),
- le barreau est obtenu en collectant les suies produites dans un tube de silice comme dans le cas de la Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD).

Ce dernier procédé est celui que je détaille par la suite car il est mis en œuvre au sein de la plateforme technologique de fabrication de fibres optiques du LPMC.

Le procédé MCVD a été développé dans les années 70 par J.B. Mc Chesney et ses collaborateurs et a depuis

été très largement utilisé, aussi bien dans le domaine académique qu'industriel¹⁰. Son principe repose sur le dépôt de couches par réaction d'oxydation de chlorures (par exemple le tétrachlorure de silicium SiCl_4) à l'intérieur d'un tube substrat de silice. Le rétreint du tube permet d'obtenir un barreau appelé *préforme* qui est ensuite étiré en fibre optique. Ce procédé permet d'obtenir un verre d'une très grande pureté. Ainsi, les fibres issues de préformes MCVD ont une très faible perte à la propagation, de l'ordre de 0,2 dB/km. Les différentes étapes du procédé MCVD sont maintenant décrites en s'appuyant sur la pratique du LPMC.

a) Dépôt des couches de silice modifiée

Un tube de silice (diamètre extérieur ~20 mm, épaisseur ~3 mm et longueur ~30 cm) est installé dans un tour de verrier. Les mords synchronisés permettent d'assurer la rotation de la préforme tout au long de la fabrication. Le tube est chauffé localement à l'aide d'un chalumeau dont la température varie en fonction des étapes. Le chalumeau est en translation le long du tube. La préforme est en rotation (~60 tours/minute) afin d'assurer l'homogénéité du chauffage et la qualité du dépôt. Les réactifs (le tétrachlorure de silicium SiCl_4 , le tétrachlorure de germanium GeCl_4 et le trichlorure de phosphore POCl_3), à l'état liquide, sont maintenus à 37°C dans des bulleurs. Un flux d'oxygène passant par les bulleurs permet d'entraîner les chlorures en phase vapeur à l'intérieur du tube substrat (figure II.10). Sous l'effet de la chaleur, les réactifs subissent une réaction d'oxydation au niveau de la flamme :

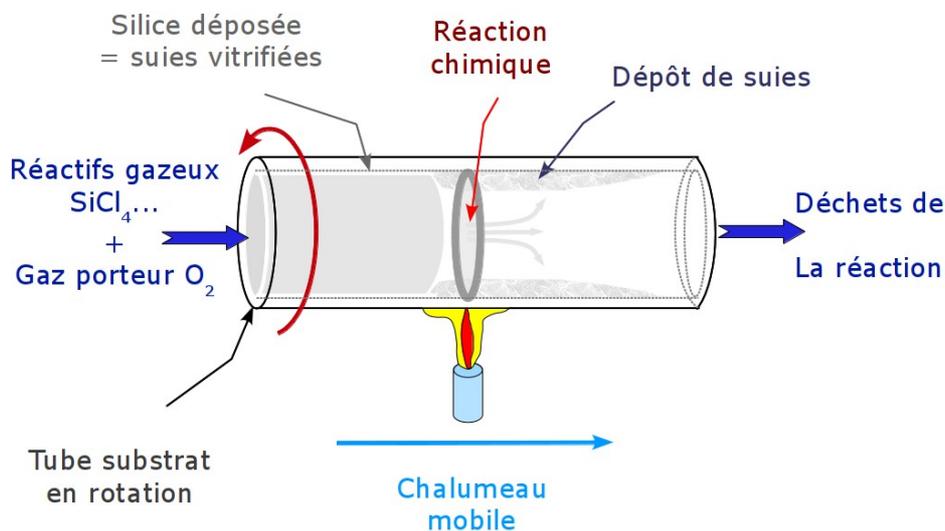


Figure II.10: Représentation schématique du dépôt d'une couche par le procédé MCVD.

L'efficacité de ces réactions dépend de la température et de la composition du flux gazeux. Les molécules d'oxydes formées s'agglomèrent en particules de taille submicrométrique (suies). Elles se déposent en aval du

10 J.B. MacChesney, Oapos, P.B. Connor, H.M. Presby, « A new technique for the preparation of low-loss and graded-index optical fibers », Proc. IEEE 62 (1974) 1280

chalumeau sur la paroi interne du tube grâce au phénomène de thermophorèse : une particule en suspension dans un gradient de température ressent une force dirigée dans le sens de la température décroissante, résultant du fait que les molécules en collision avec la particule ont une distribution moyenne de vitesses liée au gradient de température. Les suies sont ensuite densifiées lors du passage du chalumeau pour former une couche homogène le long du tube. L'épaisseur typique de la couche déposée est de l'ordre de 1-10 μm une fois consolidée.

Les principaux dopants de la silice apportés en phase gazeuse sont :

- le germanium (GeCl_4) : utilisé de façon standard pour élever l'indice de réfraction de la silice,
- le phosphore (POCl_3) : élève aussi l'indice de réfraction de la silice mais est utilisé principalement pour baisser la température de fusion du verre (-100-200 °C),
- le fluor (hexafluoroéthane, C_2F_6) : cet ion permet d'abaisser l'indice de réfraction.

Les caractéristiques transversales de la préforme sont contrôlées à travers la répétition des dépôts de couches et le contrôle de leurs compositions. L'intérêt du procédé MCVD réside dans la mise en œuvre de produits de très haute pureté et d'une synthèse dans une atmosphère contrôlée. Ceci permet de limiter, par exemple, la présence de radicaux OH qui ont une bande d'absorption vers 1,4 μm , proche du minimum d'atténuation de la silice (figure II.9).

Avant de déposer les couches dont la composition correspond à celle du cœur, des couches « de gaine » sont déposées. Ces couches ont plusieurs intérêts. Intermédiaires entre le tube substrat de silice et le cœur, elles permettent de limiter la diffusion des radicaux OH présents dans le tube substrat vers le cœur. Par ailleurs, un dopage au fluor de ces couches permet d'obtenir un profil d'indice plus favorable pour les pertes aux courbures.

b) Dopage par diffusion ionique en phase liquide

Les chlorures des éléments autres que Si, Ge et P, en particulier ceux des ions de terres rares, nécessitent des températures de plusieurs centaines de degrés pour être évaporés. On préfère alors utiliser le dopage par voie liquide. Cette méthode, proposée en 1987¹¹, est appliquée pour l'introduction, dans le cœur des préformes, des ions de terres rares, des métaux de transition ou de certains modificateurs tels que l'aluminium ou les terres alcalines. Elle consiste à introduire, à l'intérieur du tube, une solution alcoolique contenant les ions dopants. Afin d'avoir la surface d'échange la plus importante entre la paroi interne du tube et la solution alcoolique, la couche de cœur est laissée poreuse. Pour cela, le dépôt s'effectue à une température inférieure telle que l'énergie apportée par le chalumeau autorise la réaction d'oxydation des chlorures mais que cette température ne permette pas la densification des suies lorsque le chalumeau passe dessus. Une couche poreuse vue par microscopie électronique à balayage est présentée sur la figure II.11. Après avoir été imprégnée pendant deux heures, la couche est séchée puis densifiée. La quantité d'ions introduits dépend de nombreux paramètres tels que la concentration ionique dans la solution dopante, le solvant (éthanol, méthanol, eau, ...) ou la porosité.

11 J.E. Townsend, S.B. Poole, D.N. Payne, « Solution-doping technique for fabrication of rare-earth doped optical fibres », Electronics Lett. 23 (1987) 329

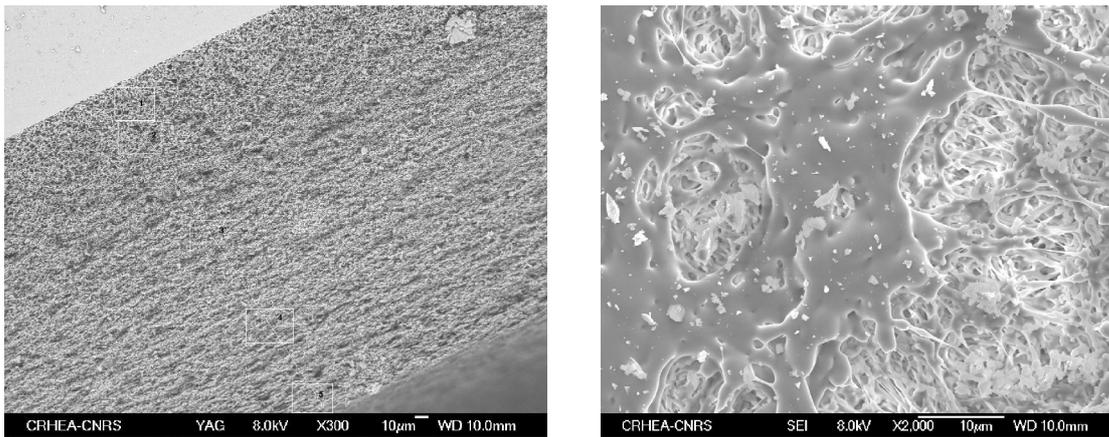


Figure II.11 : gauche : Image par Microscopie Électronique à Balayage d'une coupe transversale d'une couche poreuse déposée par MCVD sur un tube substrat de silice. L'échantillon est « clivé » transversalement. Droite : Image par Microscopie Électronique à Balayage d'une couche poreuse vue du dessus.

c) Rétreint

Le rétreint consiste à refermer le tube en le chauffant à très haute température pour obtenir un barreau. Cette étape est accomplie en plusieurs passes en portant le tube à des températures de l'ordre de 2000 °C. Le taux de rétreint dépend de plusieurs paramètres tels que la pression à l'intérieur du tube, la pression à l'extérieur du tube induite par le chalumeau, la tension de surface et la viscosité du verre, les diamètres interne et externe du tube. La pression à l'intérieur du tube est ajustée à chaque passe en contrôlant le débit d'oxygène afin de contrôler le rétreint. Lors de la dernière passe, le tube étant fermé à une extrémité, une aspiration permet de favoriser la fermeture complète (figure II.12). Le diamètre de la préforme est de l'ordre du centimètre, sa longueur de l'ordre de 30 cm. La figure II.13 présente la section transversale d'une préforme de fibre optique présentant un très grand nombre de couches déposées.

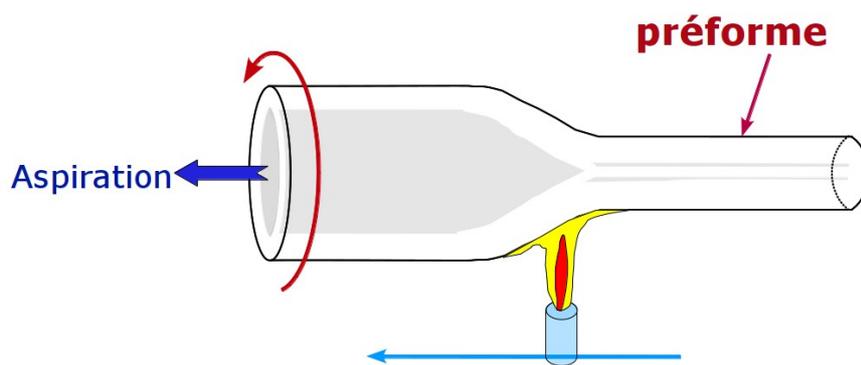


Figure II.12: Représentation schématique du rétreint.

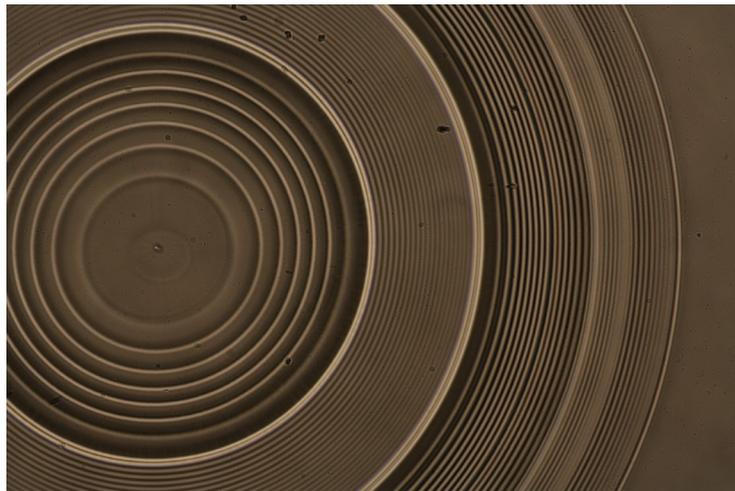


Figure II.13 : Photographie d'une coupe transverse de préforme de fibre optique après l'étape de rétreint.

Compte tenu des hautes températures employées, certains dopants du cœur se volatilisent au cours du rétreint, comme par exemple le germanium : $\text{GeO}_2 \rightarrow \text{GeO (g)} + 1/2 \text{ O}_2$. Le profil d'indice de réfraction présente alors une forme caractéristique avec un trou central d'indice (figure II.14). Ce trou d'indice peut être comblé en ajoutant un flux de GeCl_4 pendant le rétreint ou de C_2F_6 afin de décaper les couches appauvries en dopants. D'autres dopants tels que le phosphore ou les ions de terres rares sont sujets à cette évaporation. Cependant, il a été observé que l'ajout d'aluminium permet de s'affranchir de l'évaporation des ions de terres rares⁴.

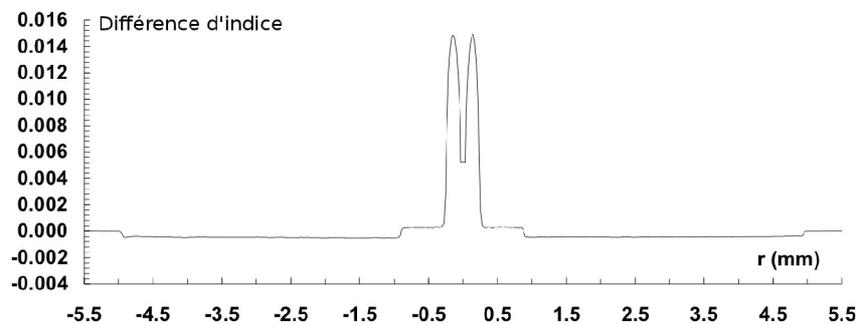


Figure II.14 : Profil d'indice de réfraction d'une préforme préparée par MCVD.

d) Étirage en fibre optique

Lors de cette étape, la préforme est transformée en fibre optique par étirage à chaud. Une représentation de la tour d'étirage du LPMC est visible sur la figure II.15 (image présentée lors des Fêtes de la Science). La préforme est placée à l'intérieur d'un four résistif porté à une température de l'ordre de 2000 °C afin d'atteindre la température de ramollissement de la silice (~1700°C). Ainsi chauffée sur 2 cm, la partie qui se trouve en dessous de la zone chaude sert de poids (*goutte* sur la figure II.15) et tombe en entraînant la formation de la fibre optique par étirage. La translation de la préforme à l'intérieur du four (typiquement 3 mm/min) permet d'assurer un tirage continu de la fibre à l'aide d'un cabestan. La vitesse de ce dernier permet de contrôler le diamètre de la fibre. Le diamètre typique des fibres est de 125 μm ($\pm 2 \mu\text{m}$), mais peut varier entre 70 et 300 μm . La vitesse d'étirage est de l'ordre de 20 m/min. Afin de renforcer les propriétés

mécaniques, la fibre est enrobée d'une résine à base de polymères, réticulée dans un four UV. Compte tenu des rapports de diamètre, 1 cm de préforme donne 50 à 100 m de fibre.

Tour d'étirage

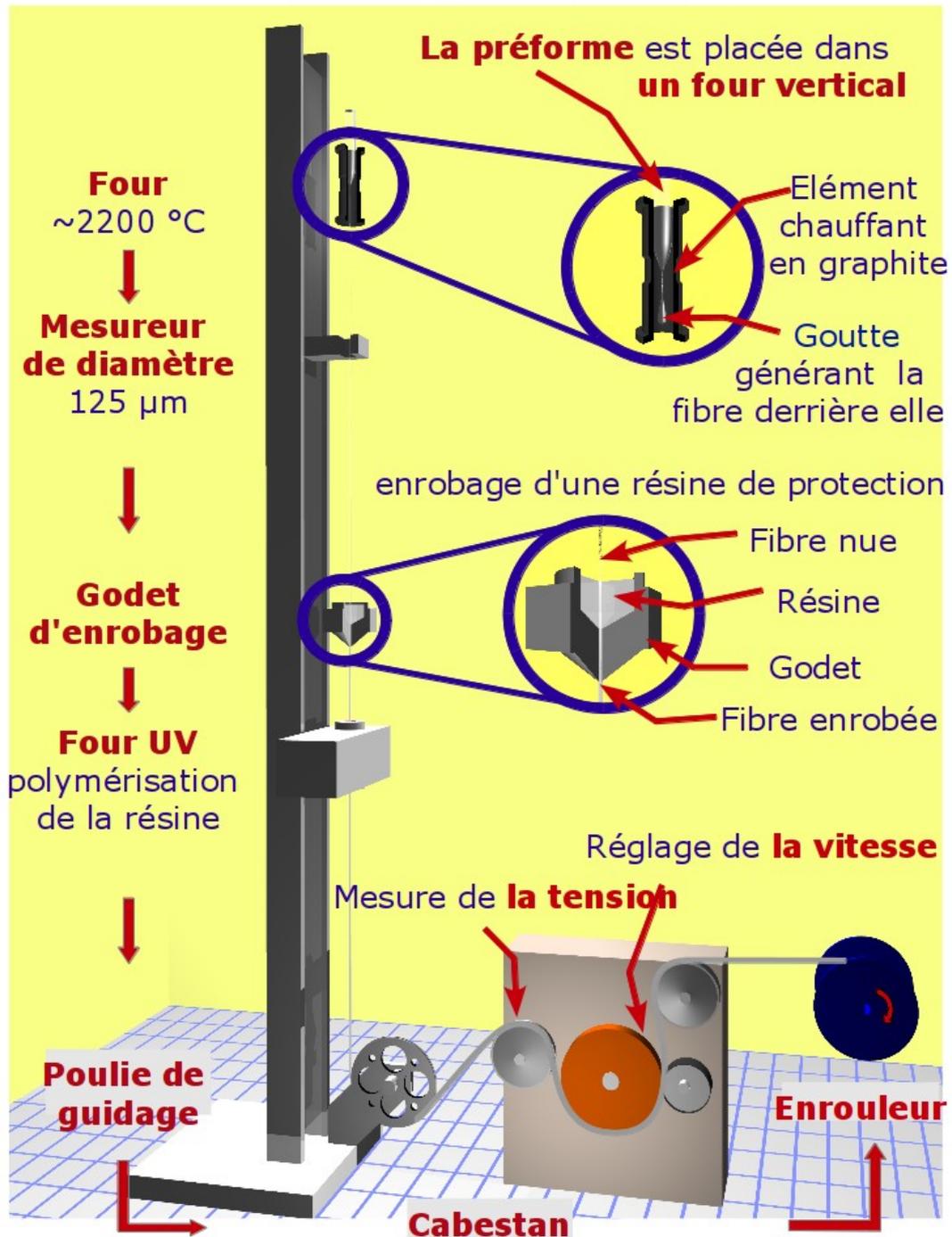


Figure II.15: Représentation de la tour d'étirage du LPMC.

III. ÉMISSIONS À 1,47 µM ET 810 NM DE Tm³⁺

L'ion thulium (Tm³⁺, 12 électrons sur la couche 4f) possède un diagramme énergétique très riche donnant lieu à des émissions allant du visible à l'infra-rouge. Un diagramme énergétique représentant les 7 premiers niveaux est représenté sur la figure III.1. Les longueurs d'onde des principales transitions d'absorption, d'absorption dans l'état excité et d'émission sont reportées. Les sections efficaces associées à ces transitions sont présentées dans la figure III.2. Cette figure, extraite de [P27], reporte des mesures faites dans des verres de silice ou fluoré. Les autres paramètres de la figure III.1 (W , W^r , W^{nr}) seront décrits dans la suite du chapitre.

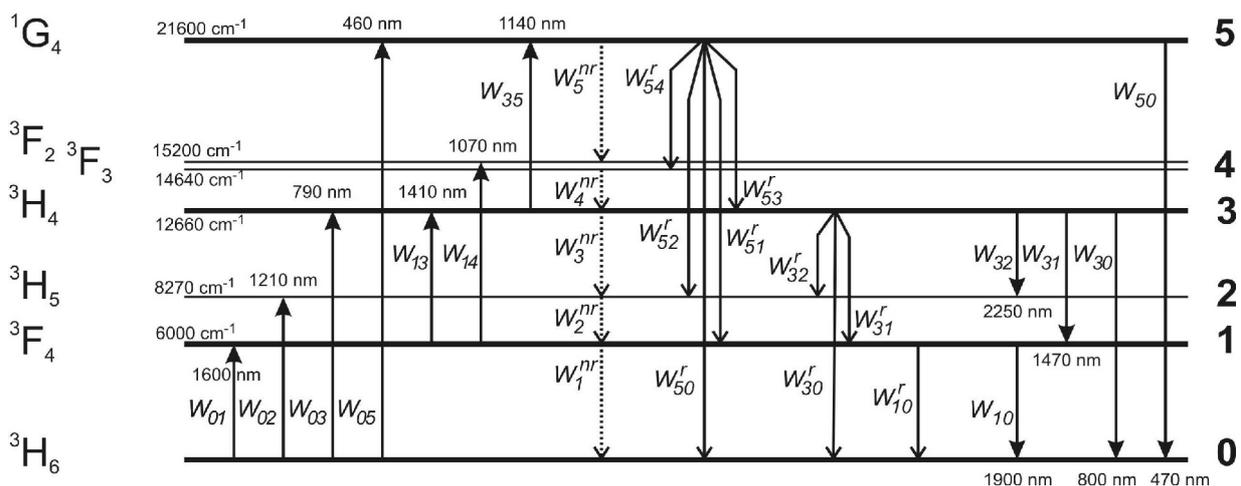


Figure III.1 : Diagramme énergétique de Tm³⁺. Les paramètres sont présentés dans le texte.

Le premier laser à base d'ions Tm³⁺ a exploité la transition ³F₄ → ³H₆ qui se situe vers ~ 2 µm¹². Récemment, des lasers à fibre à base de silice émettant des puissances de niveau kW vers 2 µm ont été démontrés¹³. Les

12 H.W. Gandy, R.J. Ginther, J.F. Weller, « Stimulated emission of Tm³⁺ radiation in silicate glass », J. App. Phys., 38 (1967) 3030
 13 P.M. Moulton, « High power Tm:silica fiber lasers: current status, prospects and challenges », Proceedings of CLEO-Europe,

études menées au cours de ce projet concernant plus particulièrement deux émissions issues du niveau $^3\text{H}_4$: 1,47 μm et 810 nm, qui ont de forts potentiels applicatifs.

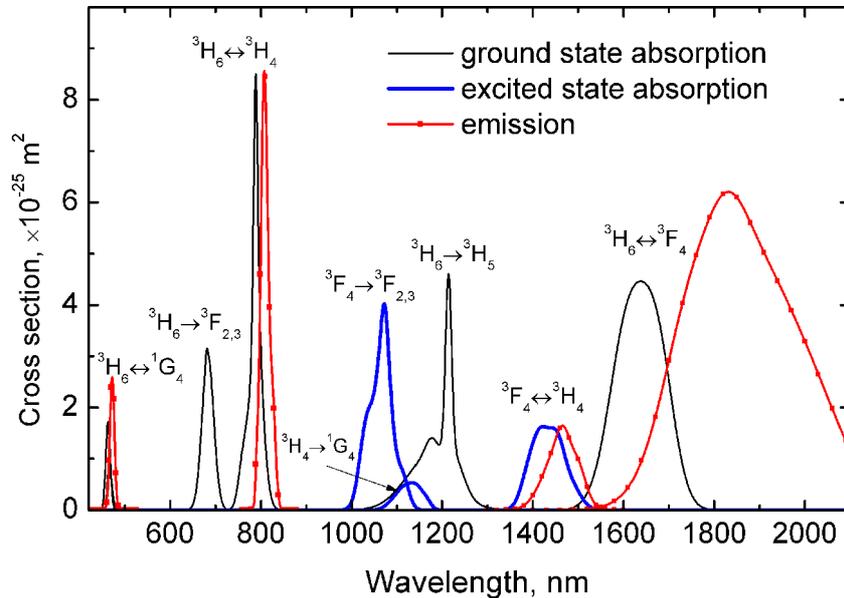


Figure III.2 : Sections efficaces d'absorption, d'absorption dans l'état excité et d'émission de Tm^{3+} .

Le domaine des faibles pertes des fibres monomodes les plus communes pour les télécommunications couvre le domaine de longueurs d'onde 1260 à 1675 nm. Cependant, cette très large bande de transmission est actuellement utilisée pour les télécommunications à longue distance dans une portion réduite, à savoir les bandes C (1530-1565 nm) et L (1565-1625 nm), où des fibres amplificatrices dopées erbium (EDFA) sont disponibles. Une des solutions possibles pour augmenter la bande passante serait d'exploiter la bande S (1460-1530 nm). Compte tenu de sa capacité d'émettre autour de 1,47 μm , la réalisation d'une fibre amplificatrice dopée thulium (TDF) permettrait de répondre à cette demande.

Une source laser vers 810 nm est recherchée dans de nombreux domaines. La première fenêtre des télécommunications optiques se situait vers 800-900 nm. Bien que les pertes à la propagation dans ce domaine de longueurs d'onde soient supérieures à celles de la bande C, une source à 810 nm présente un intérêt pour les télécommunications à courte distance. Cette longueur d'onde peut être aussi utilisée pour pomper les lasers dopés Bi qui émettent autour de 1300 nm (deuxième fenêtre des télécommunications). Les télécommunications en espace libre (non-fibrées donc) utilisent aussi cette longueur d'onde. Un laser à fibre efficace à 810 nm pourrait aussi potentiellement remplacer les lasers Titane:saphir dans certaines applications. Des applications en médecine (épilation, photo-thérapie) nécessitent cette longueur d'onde. Enfin, un laser de puissance à 810 nm permettrait d'étendre vers les courtes longueurs d'onde la gamme spectrale couverte par les lasers à fibre de puissance (les principales longueurs d'onde des lasers à fibre de puissance sont 1, 1,5 et 2 μm).

Ces applications mettent en jeu une amplification par émission stimulée et donc nécessitent de pouvoir réaliser une inversion de population entre le niveau $^3\text{H}_4$ et le niveau bas de la transition considérée ($^3\text{F}_4$ pour l'émission à 1,47 μm et $^3\text{H}_6$ pour l'émission à 810 nm). Cependant, la configuration électronique et les

caractéristiques spectroscopiques de l'ion Tm³⁺ ne sont pas favorables à l'obtention d'une amplification efficace, spécifiquement dans la silice, pour deux raisons :

- l'écart énergétique entre le niveau ³H₄ et le niveau inférieur (³H₅) est de l'ordre de 4000 cm⁻¹. L'énergie maximale des phonons (EMP) de la silice étant de ~1100 cm⁻¹, 98 % des désexcitations du niveau ³H₄ ont lieu par voie non-radiative, avec un temps caractéristique plus rapide que la durée de vie radiative (650 µs),
- le niveau ³F₄ est un niveau métastable qui a une durée de vie (~ms) dix fois plus grande que celle du niveau ³H₄ ce qui conduit à une accumulation sur le niveau ³F₄. En conséquence, l'inversion de population ne peut être obtenue à partir d'un pompage direct à 785 nm (³H₆ → ³H₄).

Quand nous avons commencé ce projet en 2002, les réalisations de fibre amplificatrice dopée Tm³⁺ à 1,47 µm étaient basées sur des verres à faible EMP tels que les verres fluorés, les verres tellures ou des silicates (avec une très faible proportion de silice). Toutefois, ces verres présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir être soudés facilement au réseau de fibres en silice. Un gain dans une fibre en silice avait été rapporté pour la première fois en 2001¹⁴. Mais ce papier de conférence ne faisait aucune mention de la composition du cœur.

À travers ce projet « thulium », nous avons proposé des solutions pour les deux verrous. Notre approche a consisté dans un premier temps à mener une étude matériau et spectroscopique afin de diminuer la probabilité de désexcitation non-radiative du niveau ³H₄. Cette première étape a permis de multiplier par quatre la durée de vie de fluorescence de ce niveau et de rendre compatible les fibres à base de silice avec les applications visées. Ensuite, grâce à la mise en place d'un modèle numérique, nous avons pu optimiser les paramètres opto-géométriques des fibres et les schémas de pompage pour les applications à 1,47 µm et 810 nm.

Initié début 2002 par Gilles Geoffroy lors de son stage de DEA (Master 2) encadré par Bernard Dussardier, le projet « thulium » a pris son essor à la fin de l'année de 2002 avec le démarrage de la thèse de Basile Faure, du stage post-doctoral de Pavel Peterka et mon arrivée en tant que CR2 au LPMC, puis en 2003 avec le démarrage de la thèse de David Simpson à l'Optical Technology Research Laboratory (Victoria University, Melbourne, Australie). Des forces vives pour faire rayonner le thulium ! Nous nous sommes d'abord focalisés sur l'émission à 1,47 µm pour la réalisation d'une fibre amplificatrice pour la bande S des télécommunications, puis le sujet a évolué en 2009 vers l'émission à 810 nm pour la réalisation d'un laser à fibre. Ce projet a été aussi l'occasion pour moi d'encadrer trois stagiaires de master. Il a par ailleurs été soutenu par deux Programme d'Action Intégré pour des collaborations avec l'IPE (Prague, République Tchèque) et l'OTRL (Melbourne, Australie).

III.1 Spectroscopie du niveau ³H₄ des ions Tm³⁺

III.1.1 Interaction des ions Tm³⁺ avec la matrice

a) Modification de l'énergie des phonons dans l'environnement local des ions Tm³⁺

Le taux de désexcitation non-radiative entre les niveaux ³H₄ et ³H₅ est donné par la formule :

$$W_3^{nr} = W_0 \times \exp\left[-\alpha_{VD}(\Delta E - 2 E_p)\right] \quad (10)$$

14 B. Cole, M.L. Dennis, « S-band amplification in a thulium doped silicate fiber », OFC, Anaheim (CA, USA), 2001

où W_0 et α_{VD} sont des constantes dépendant du matériau, ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux considérés et E_p est l'EMP du verre. La différence d'énergie ΔE varie peu d'un matériau à l'autre car nous considérons des transitions de type 4f-4f. Les valeurs de W_0 , α_{VD} , et E_p sont reportées dans le tableau 1. Les valeurs proviennent de ^{15,16,17}. Hormis pour GeO₂, W_0 et α_{VD} restent du même ordre de grandeur. Le taux de désexcitations non-radiatives est donc principalement influencé par l'énergie de phonons E_p .

Verre	W_0 (10^7 s ⁻¹)	α_{VD} (10^{-3} cm)	E_p (cm ⁻¹)
ZBLAN	9,3	5,2	550
TeO ₂	9,3	4,5	770
Sb ₂ O ₃	-	4,7	700
B ₂ O ₃	7,8	3,8	1400
Al ₂ O ₃	-	4,7	860
GeO ₂	0,55	4,9	900
SiO ₂	7,8	4,7	1100
P ₂ O ₅	7,6	4,7	1320

Tableau 1: Paramètres de la relaxation multiphonique dans différents oxydes ou verre fluoré (ZBLAN)

Dans le cas d'un verre fluoré, W_{nr} est pratiquement nul et le niveau ³H₄ se désexcite presque exclusivement de façon radiative. En revanche, le verre de silice possède une E_p de 1100 cm⁻¹ et le niveau ³H₄ se désexcite à 98% de façon non-radiative. Un tel phénomène empêche *a priori* toute application des émissions issues du niveau ³H₄ (1,47 μ m et 810 nm) dans des fibres en silice. Toutefois, une modification de l'environnement des ions de thulium peut permettre d'engendrer localement une diminution de l'énergie des phonons. Afin de tester cette hypothèse, nous avons introduit différents ions modificateurs choisis parmi ceux usuels : Ge, Sb et Al dont la forme oxydée possède une énergie de phonons plus faible que celle de la silice, et P qui a une E_p supérieure. Ce travail a été réalisé dans le cadre du travail de thèse de Basile Faure et d'un stage de master.

Le germanium et le phosphore ont été incorporés au cours du dépôt de la couche poreuse, tandis que l'aluminium et le thulium ont été apportés par la technique du dopage en solution. L'antimoine a été incorporé en utilisant une autre technique de dopage. La solution dopante contenant l'antimoine est injectée dans la préforme laissée en rotation sur le tour de verrier. Le dopage se poursuit jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Cette méthode permet d'introduire de fortes concentrations d'ions dans la couche poreuse. Elle est adaptée pour les ions tels que l'antimoine qui présentent une forte évaporation à haute température. Toutefois, cette voie n'a pas permis de montrer une amélioration significative des propriétés du thulium.

L'effet de l'aluminium, du germanium et du phosphore sur la spectroscopie du thulium a été étudié en mesurant la durée de vie de fluorescence du niveau ³H₄. Cette durée de vie (τ_{flu}) est reliée au taux de

15 R. Reisfeld et C.K. Jorgensen, « Handbook on the Physics and chemistry of rare-earth ». Elsevier Science Publishers, 1987

16 M.B. Lee, J.H. Lee, B.G. Frederick et N.V. Richardson, « Surface structure of ultra-thin Al₂O₃ films on metal substrates », Surf. Sci. Lett. 448 (2000) 207

17 M.Y. Valakh, Y. Veshka, G.S. Svechnikov et Y.P. Kutsenko, « Vibrational spectra of Sb₂O₃ and Sb₈O₁₁I₂ crystals », Phys. Stat. Sol (B), 99 (1980) K145

désexcitation non-radiative (W_{nr}) par la formule :

$$\frac{1}{\tau_{fluo}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr} \quad (11)$$

où τ_{rad} correspond à la durée de vie radiative. Dans le cas de la silice, τ_{rad} est estimée à 650 µs¹⁸. Une diminution du taux de désexcitation non-radiative se traduit par une augmentation de la durée de vie de fluorescence. La figure III.3 présente les variations de la durée de vie de fluorescence de Tm³⁺ en fonction de la concentration en aluminium, germanium et phosphore [P18]. Les durées de vie reportées correspondent au temps au bout duquel l'intensité a diminué de 1/e de sa valeur nominale.

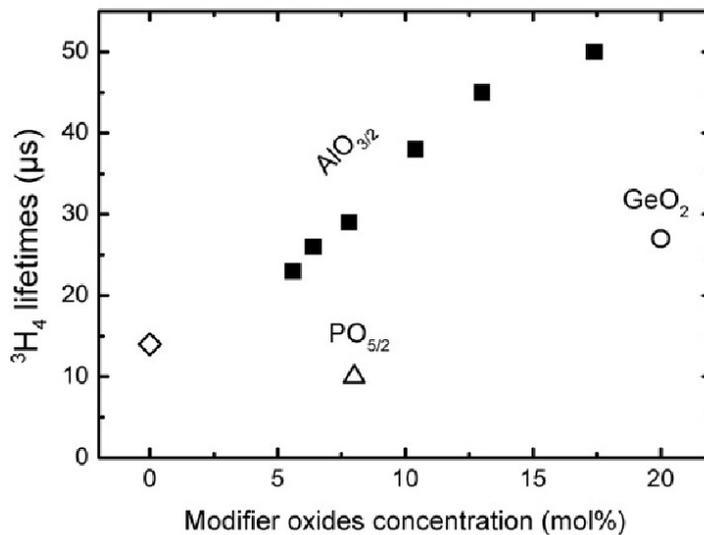


Figure III.3: Variation de la durée de vie de fluorescence du niveau ³H₄ en fonction de la concentration en AlO_{3/2}, GeO₂ et PO_{5/2}

L'introduction de phosphore provoque une diminution de la durée de vie τ_{fluo} , en accord avec le fait qu'il ait une énergie de phonon plus élevée que celle de la silice. Les deux autres oxydes, qui ont une énergie de phonons plus faible que celle de la silice, conduisent à une augmentation de la durée de vie. Toutefois, bien que les énergies de phonons de GeO₂ et AlO_{3/2} soient proches (tableau 1), ce dernier a un effet plus important sur la durée de vie et permet de multiplier par quatre l'efficacité d'émission (τ_{fluo} / τ_{rad}). Cette augmentation est un résultat majeur qui a permis de rendre compatible les fibres à base de silice avec des applications jusqu'alors ouvertes aux seuls verres à basse énergie de phonons. Les résultats présentés sur la figure III.3 incitent à augmenter la concentration en aluminium pour continuer d'augmenter la durée de vie du niveau ³H₄. Cependant, pour de telles concentrations, le verre se démixe. Ce phénomène de séparation de phase sera traité dans le chapitre 4.

b) Durées de vie de fluorescence du niveau ³H₄ dans une fibre alumino-silicate

Les déclins de la fluorescence à 800 nm ont une forme qui ne peut être ajustée par une simple exponentielle. Ceci peut avoir différentes origines. Une telle forme est souvent la manifestation d'un transfert d'énergie, vers un autre ion Tm³⁺ ou vers un autre centre. Cette hypothèse a été discutée dans l'article [P24] et n'a pas

18 M.J.F. Digonnet, « Rare-earth doped fiber lasers and amplifiers », Marcel Decker, New-York, USA, 1993

été retenue. Ces déclin de fluorescence ont été interprétés à partir de l'hypothèse suivante : les ions Tm³⁺ se trouvent dans un réseau vitreux et ont donc un couplage avec la matrice qui varie d'un site à l'autre. Ceci a pour effet de modifier, à chaque site, la durée de vie de fluorescence. Le déclin de fluorescence mesuré correspond alors à la somme des déclin de fluorescence des ions Tm³⁺ situés dans différents environnements. Une telle hypothèse a été initialement proposée pour des ions Cr¹⁹. Nous l'avons appliquée pour la première fois à un ion de terres rares [P15]. Dans ce modèle, la variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps est représentée par :

$$I(t) = \sum_i A_i \times \exp(-t/\tau_i) \quad (12)$$

où A_i représente le poids de chacune des durées de vie (τ_i) associées à un site i . Pour la procédure d'ajustement, nous avons considéré 125 valeurs de durées de vie τ_i , réparties de façon homogène sur une échelle logarithmique, entre 1 et 1000 µs. La figure III.4a présente un histogramme des A_i pour chaque τ_i prédéfinis. L'ajustement fait ressortir deux distributions de durées de vie τ_i , repérées par un rond et un triangle. En augmentant la concentration en ions modificateurs (figure III.4b), une distribution (repérée par le rond) reste centrée autour de 10 µs tandis que l'autre (triangle) augmente pour atteindre 100 µs.

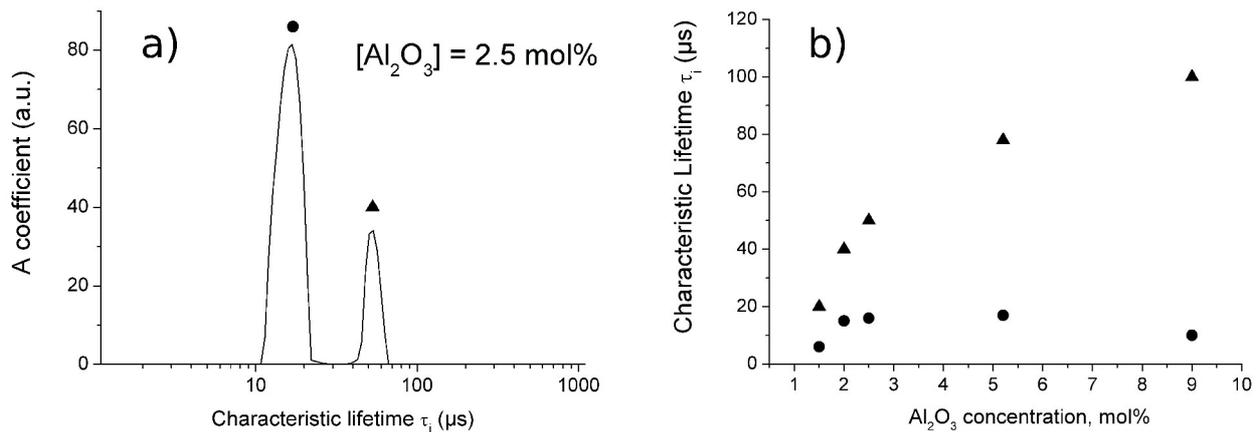


Figure III.4: a) Distribution des durées de vie τ_i déduite de l'ajustement des déclin de fluorescence à 800 nm dans une fibre dopée Tm³⁺. b) variations des durées de vie courtes (rond) et longues (triangle) en fonction de la concentration en Al₂O₃.

Ces deux distributions ont été attribuées à la présence de Tm³⁺ dans deux environnements différents. La distribution autour de 10 µs correspond à la durée de vie reportée dans la silice. Par ailleurs, connaissant l'énergie des phonons de Al₂O₃ (tableau 1), nous avons estimé que la durée de vie des ions Tm³⁺ dans un environnement d'alumine devait être de 120 µs. L'augmentation de la distribution de durée de vie représentée par un triangle en fonction de la concentration en Al₂O₃ indique un enrichissement progressif en aluminium dans l'environnement de Tm³⁺.

III.1.2 Transferts d'énergie

Afin de pallier la problématique de la durée de vie du niveau ³F₄, un ordre de grandeur supérieure à celle du niveau ³H₄, des schémas d'excitation séquentielle ont été étudiés. Un premier photon est absorbé pour passer

19 M. Grinberg, D.L. Russell, K. Holliday, K. Wisniewski, Cz. Koepke, « Continuous function decay analysis of a multisite impurity activated solid », Opt. Commun., 156 (1998) 409

du niveau fondamental ³H₆ vers le niveau ³F₄. L'absorption d'un second photon permet de dépeupler le niveau ³F₄ au profit du niveau ³H₄. Ce type de schéma de pompage peut être induit soit par un ou deux faisceaux de pompe accordés suivant les transitions (cette possibilité sera discutée dans le paragraphe suivant), soit à l'aide de transferts d'énergie.

Les mécanismes de transferts d'énergie sont très fortement dépendant de la distance entre les ions et sont généralement observés lorsque la concentration en ions de terre rare augmente, typiquement au delà de 100 ppm pour Er³⁺ dans la silice. Pour un telle concentration, la distance moyenne entre ions Er³⁺ (dans le cas d'une répartition homogène) est de l'ordre de 5 nm. Dans le cas des nouveaux composants, on souhaite réduire leur taille ce qui impose d'augmenter la concentration en ions de terres rares. Il est donc primordial d'étudier ces mécanismes de transfert d'énergie qui peuvent avoir des effets bénéfiques ou néfastes.

Dans ce paragraphe, je me focalise sur les mécanismes de transferts d'énergie qui peuvent opérer entre ions Tm³⁺ ou entre les ions Yb³⁺ et les ions Tm³⁺. Ces études ont été faites dans le cadre de la thèse de David Simpson à Victoria University (Melbourne, Australie).

a) Transferts d'énergie Tm³⁺-Tm³⁺

Si le mécanisme de relaxation croisée (³H₄, ³H₆ → ³F₄, ³F₄) a été particulièrement étudié dans le cadre de l'émission à 2 µm, le mécanisme inverse (³F₄, ³F₄ → ³H₄, ³H₆) a été beaucoup moins étudié. Ce mécanisme est pourtant particulièrement intéressant dans le cas de l'amplification de la bande S car il permet de dépeupler le niveau ³F₄ au profit du niveau ³H₄ (figure III.5). Pour les mêmes raisons, il est en revanche non désiré pour l'émission à 2 µm.

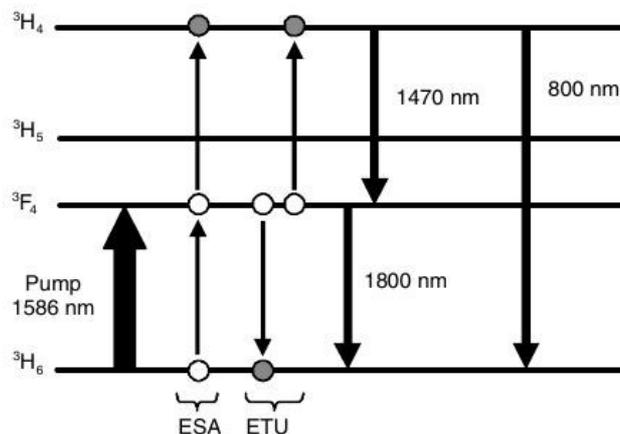


Figure III.5: Diagramme énergétique de Tm³⁺ représentant les mécanismes d'absorption dans l'état excité (ESA) et l'upconversion par transfert d'énergie (ETU).

Nous avons étudié trois concentrations en Tm₂O₃ : 200, 550 et 2900 ppm mol, dans des fibres contenant 3-4 % mol d'Al₂O₃ (sans P ni Ge) [P24]. En excitant à 1586 nm (³H₆ → ³F₄), une émission vers 800 nm est observée. Son intensité varie de façon quadratique avec la puissance de pompe ce qui implique que le processus peuplant le niveau ³H₄ soit un mécanisme à deux photons. Il peut avoir deux origines : soit absorption dans l'état excité (ESA), soit par up-conversion par transfert d'énergie ETU. Dans le cas du premier mécanisme, un premier photon de pompe est absorbé pour exciter le thulium vers les niveau ³F₄, puis

un second photon de pompe permet de passer au niveau 3H_4 . Dans le second mécanisme, deux photons de pompe sont absorbés par des ions Tm^{3+} qui se retrouvent dans le niveau 3F_4 . Un transfert d'énergie non-radiatif opère alors, un ion Tm^{3+} se retrouvant à l'état fondamental, l'autre dans l'état excité 3H_4 . Bien que les transitions impliquées ne soient pas résonnantes en énergie, la différence peut être comblée par l'émission ou l'absorption d'un phonon de la silice.

Les déclinés de fluorescence de l'émission à 800 nm présentent deux allures différentes suivant que l'excitation soit à 786 nm (excitation directe du 3H_4) ou à 1586 nm (excitation indirecte). Comme on peut le voir sur la figure III.6, l'excitation indirecte conduit à l'apparition d'une composante longue. Dans le cas des mesures de déclinés de fluorescence, l'ESA n'est pas effectif puisque ce mécanisme disparaît dès l'extinction de la pompe. Toutefois, si seul ce mécanisme existait, le pompage direct ou indirect devrait conduire au même déclin. La modification des déclinés de fluorescence montre que le mécanisme ETU est présent. Ces déclinés de fluorescence ont été ajustés en considérant que la population du niveau 3F_4 varie de façon exponentielle et que, dans l'hypothèse ETU, la population n_2 du niveau 3H_4 est définie par :

$$n_2 = \left(n_{20} - \frac{A}{\tau_2^{-1} - 2\tau_1^{-1}} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \frac{A}{\tau_2^{-1} - 2\tau_1^{-1}} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_1}\right) \quad (13)$$

où n_{20} représente la population du niveau 3H_4 à $t=0$, τ_1 et τ_2 sont la durée de vie de fluorescence des niveaux 3F_4 et 3H_4 , respectivement et $A = W_{ETU} n_{10}^2 c / 2$ où W_{ETU} correspond au taux de transfert par ETU, n_{10} est la population initiale du niveau 3F_4 et c est la concentration en ions Tm^{3+} . La durée de vie longue obtenue par ajustement du déclin de la fluorescence à 800 nm correspond à celle du niveau 3F_4 mesurée lors d'une excitation directe de ce niveau. Ces résultats montrent que le mécanisme de transfert d'énergie ETU peut être mis en jeu pour des concentrations en Tm_2O_3 supérieures à 200 ppm mol.

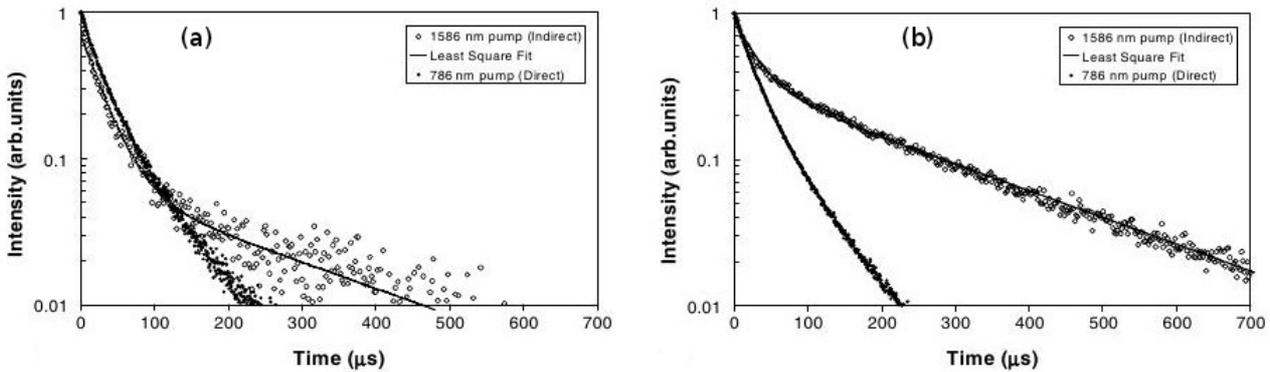


Figure III.6: Déclinés de fluorescence à 800 nm pour une excitation à 786 et 1586 nm dans une fibre dopée Tm^{3+} . La concentration en Tm_2O_3 est de 200 (a) et 2900 (b) ppm mol.

b) Transferts d'énergie $Yb^{3+}-Tm^{3+}$

Le co-dopage Yb-Er a déjà été mis en œuvre, notamment pour la réalisation de lasers à fibre de puissance, car l'ion Yb^{3+} possède une très grande section efficace d'absorption (plus importante que celle de Er^{3+}) vers 980 nm, domaine de longueurs d'onde qui bénéficie de l'existence de diode de pompe de forte puissance.

Comme l'ion Yb³⁺ émet dans une large bande autour de 1-1,1 μm , un transfert d'énergie Yb-Tm peut aussi être mis en place [P12].

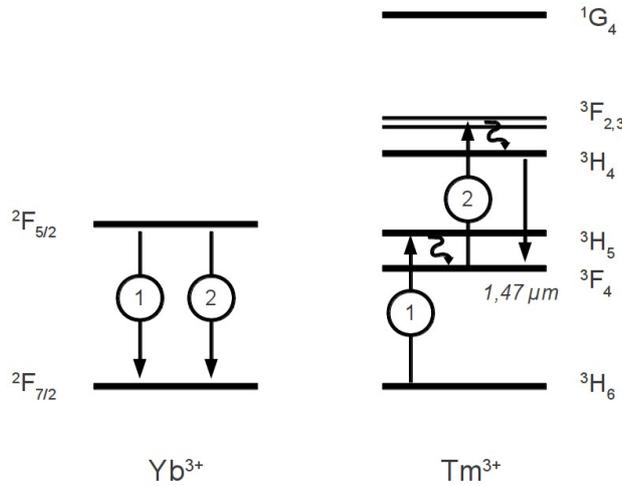
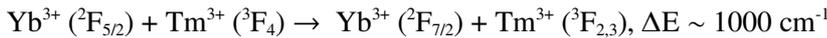
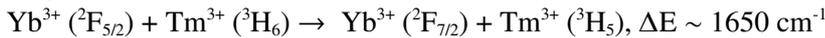


Figure III.7: Diagrammes d'énergie représentant le double transfert d'énergie entre les ions Yb³⁺ et Tm³⁺ sous une excitation à 980 nm.

Le peuplement du niveau ³H₄ nécessite un double transfert d'énergie (figure III.7). La première étape implique le transfert d'un ion Yb³⁺, excité dans son niveau ²F_{5/2}, vers un ion proche Tm³⁺ dans son état fondamental. Cet ion Tm³⁺ passe alors dans son niveau excité ³H₅. Compte tenu du faible écart énergétique entre ce niveau et le niveau ³F₄, les électrons du niveau ³H₅ relaxent très rapidement par relaxation multi-phononique vers le niveau métastable ³F₄. Un second transfert d'énergie à partir d'un ion Yb³⁺ excité permet de peupler les niveaux ³F₂ et ³F₃ de Tm³⁺. A nouveau, *via* un processus multi-phononique, les niveaux ³F₂ et ³F₃ relaxent très rapidement vers le niveau ³H₄. La nature non-résonnante de chaque transfert d'énergie nécessite l'assistance de phonons. La différence d'énergie pour chaque étape d'*up-conversion* est donnée pour le système Tm³⁺/Yb³⁺ dans YF₃²⁰ :



A partir des spectres d'absorption mesurés dans les fibres, ces différences ont été estimées à 1124 ± 4 et $822 \pm 33 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. La réduction de la différence en énergie dans un verre de silice peut être attribuée à un élargissement des bandes d'absorption liée à la nature amorphe du verre. La différence d'énergie positive associée à ces processus montre qu'ils nécessitent l'émission d'un phonon pour conserver l'énergie.

Quand les fibres sont excitées à 980 nm, des bandes d'émission à 475, 650, 780 and 1800 nm sont observées et associées aux transitions ¹G₄ → ³H₆, ¹G₄ → ³F₄, ¹G₄ → ³H₅ & ³H₄ → ³H₆ et ³F₄ → ³H₆ des ions Tm³⁺, respectivement. Comme ces bandes d'émissions ne sont pas observées quand Yb³⁺ est absent, leurs présences révèlent l'existence d'un transfert d'énergie entre les ions Yb³⁺ et Tm³⁺.

La première étape du transfert d'énergie est établie en mesurant l'intensité de fluorescence à 1800 nm, issue du niveau ³F₄ de Tm³⁺, en fonction de l'intensité de fluorescence à 1060 nm de Yb³⁺. Comme l'intensité de fluorescence à 1060 nm est directement proportionnelle à la densité d'atomes excités dans le niveau ²F_{5/2} de Yb³⁺, le nombre de photons de pompe requis pour un processus spécifique d'*up-conversion* est obtenu à partir

20 F. W. Ostermayer, J. P. van der Ziel, H. M. Marcos, L. G. Uitert, and J. E. Geusic, « Frequency upconversion in YF₃:Yb³⁺,Tm³⁺ », Phys. Rev. B, 3 (1971) 2698

de la pente de l'intensité d'*up-conversion* en fonction de l'intensité de fluorescence à 1060 nm. Dans le cas de la fluorescence à 1800 nm, il a été vérifié qu'à partir d'une excitation à 980 nm, le niveau ³F₄ de Tm³⁺ est peuplé suivant le transfert d'énergie : Yb³⁺ (²F_{5/2}) + Tm³⁺ (³H₆) → Yb³⁺ (²F_{7/2}) + Tm³⁺ (³H₅ → ³F₄). Ce mécanisme de population affecte aussi la durée de vie de fluorescence du niveau ³F₄ : alors qu'elle est de ~400 µs sous une excitation directe, la durée de vie atteint ~800 µs sous une excitation à 980 nm. La relaxation du niveau ³F₄ de Tm³⁺ est dictée par la longue durée de vie de fluorescence (~800 µs) de l'état excité de Yb³⁺.

Le deuxième transfert d'énergie du niveau ³F₄ vers les niveaux ³F_{2,3} ne peut être déterminé à travers la luminescence à 810 nm dans cet échantillon car, comme le montre le diagramme énergétique de Tm³⁺, cette fluorescence est causée par le niveau ³H₄ (³H₄ → ³H₆) mais aussi par le niveau ¹G₄ (¹G₄ → ³H₅).

Le mécanisme de population responsable de l'émission bleue à partir du niveau ¹G₄ peut être établi en étudiant sa dépendance en fonction de l'émission à 1060 nm de Yb³⁺. La fluorescence à 650 nm de la transition ¹G₄ → ³F₄ pourrait aussi être utilisée pour étudier le mécanisme de population du niveau ¹G₄. Cependant, le rapport de branchement dans des verres de silice pour l'émission à 475 nm est de 0,51 comparé à 0,069 pour l'émission à 650 nm²¹. De ce fait, l'intensité d'émission à 475 nm est sept fois plus intense que celle dans le rouge. La figure III.8 montre en échelle log/log la luminescence à 475 nm en fonction de la luminescence à 1060 nm de Yb³⁺ pour différentes puissances de pompe en entrée. Dans l'hypothèse d'un mécanisme ETU en 3 étapes, la population du niveau ¹G₄ doit varier avec le cube de la population du niveau ²F_{5/2} de Yb³⁺. Cependant, on observe sur la figure III.8 que l'intensité d'émission continue de croître après que la fluorescence à 1060 nm commence à saturer. Ce comportement ne peut être décrit seulement par un processus ETU en 3 étapes. Ce dernier est lié à la population des niveaux excités ; dès lors, dès que le niveau ²F_{5/2} commence à saturer, les autres niveaux excités de Tm³⁺ le doivent aussi. Le fait que la luminescence continue de croître indique qu'un autre mécanisme de population existe dans le système co-dopé et qui ne dépend pas simplement de la population des niveaux excités mais aussi de la puissance de pompe incidente. Le seul mécanisme de transfert d'énergie qui remplit ce critère est l'absorption dans l'état excité (ESA) puisqu'il implique un échange d'énergie d'un photon de pompe ou de fluorescence avec un ion dans un état excité. Comme l'ESA requière seulement un ion accepteur, le processus ne dépend pas de la concentration et évolue avec la puissance de pompe ou de fluorescence, ce qui est une différence importante par rapport à l'ETU. La transition ³F₄ → ³F_{2,3} possède le plus grand recouvrement spectral avec la fluorescence de Yb³⁺ mais, plus important, c'est elle aussi qui a la plus grande section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe, 980 nm. La section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe est le paramètre le plus critique dans ce cas puisque le nombre de photons de pompe est de plusieurs ordres de grandeur supérieur au nombre de photons de fluorescence. La section efficace d'ESA de la transition ³F₄ → ³F_{2,3} à 980 nm dans la silice est estimée à 5,2×10⁻²⁸ m², comparée à 5,4×10⁻³⁶ m² pour la transition ³H₄ → ¹G₄. Cette comparaison suggère que la transition ³F₄ → ³F_{2,3} est la transition ESA la plus favorable dans le système co-dopé sous une excitation à 980 nm. En considérant le mécanisme d'ESA, la variation de l'intensité de fluorescence à 475 nm par rapport à celle à 1060 nm est ajustée de bien meilleure façon comme on peut le voir sur la figure III.8b.

21 B. M. Walsh, and N. P. Barnes, « Comparison of Tm:ZBLAN and Tm:silica fiber lasers; spectroscopy and tunable pulsed laser operation around 1.9 µm », Appl. Phys. B, Lasers Opt. 78 (2004) 325

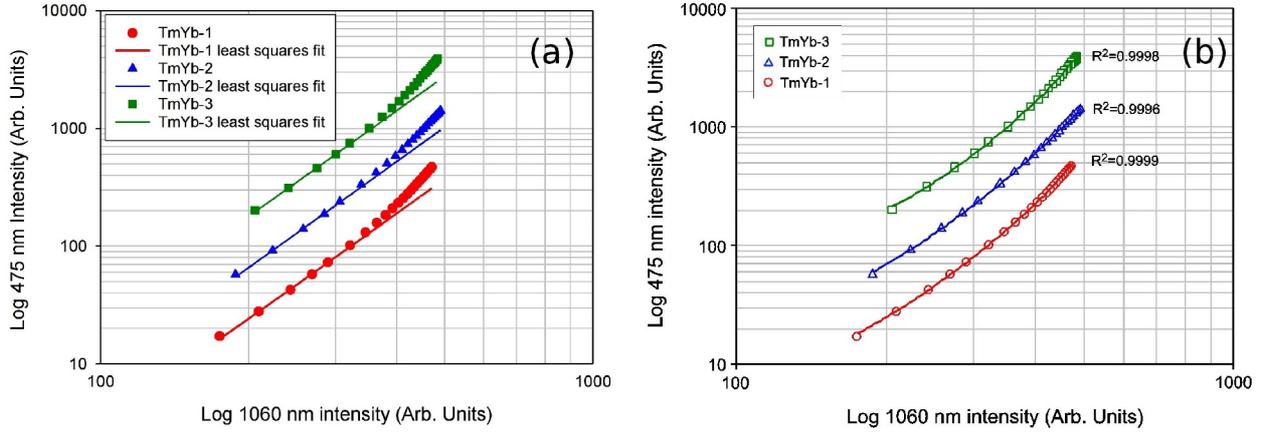


Figure III.8: Représentation log/log de la fluorescence à 475 nm de Tm^{3+} en fonction de la luminescence à 1060 nm de Yb^{3+} , pour une puissance de pompe incidente comprise entre 3 et 108 mW. Les mesures sont décalées en ordonnée pour aider à la comparaison. L'ajustement a été réalisé sans ESA (a) et avec ESA (b).

La présence de l'ESA est favorable dans le cas des applications nécessitant la désexcitation radiative du niveau 3H_4 puisque ce mécanisme dépeuple le niveau 3F_4 au profit du niveau 3H_4 . Toutefois, la présence de la troisième étape du mécanisme ETU conduisant à la population du niveau 1G_4 est un inconvénient. Afin d'optimiser ces processus, une étude est en cours pour déterminer les valeurs des taux de transferts d'énergie Yb-Tm. Les premières analyses ont permis d'estimer une gamme de valeurs pour les trois étapes, à savoir $C_1=1-3 \times 10^{-24}$ m³/s, $C_2=4-9 \times 10^{-23}$ m³/s, $C_3=0,5-1 \times 10^{-22}$ m³/s [P10]. Ces valeurs sont supérieures à celles reportées dans le cas des verres fluorés. De nouveaux échantillons sont en cours de préparation afin de déterminer plus précisément ces valeurs.

III.2 Modélisation de composants à base de fibres optiques en silice dopée thulium

Les modèles numériques sont des outils très utiles en ce qui concerne les fibres optiques dopées au thulium car ils permettent de prédire leurs performances et l'optimisation de leurs paramètres. Dans le cadre de son séjour post-doctoral au LPMC, Pavel Peterka a développé un modèle numérique complet, résolu spatialement et spectralement, basé sur la résolution simultanée des équations de population laser et des équations de propagation qui décrivent l'évolution de la puissance optique le long de la fibre [P27]. Les équations de population pour les niveaux d'énergie impliqués peuvent être écrites selon le diagramme des niveaux d'énergie reproduit dans la figure III.1:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & n_0(W_{01} + W_{02}) - n_1(W_{10} + W_{13} + W_{14} + W_1^{nr} + W_{10}^r) + \\ & + n_3(W_{31} + W_3^{nr} + W_{32}^r + W_{31}^r) + n_5(W_{51}^r + W_{52}^r), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_3}{dt} = & n_0(W_{03} + W_{04}) + n_1(W_{13} + W_{14}) + n_5(W_5^{nr} + W_{54}^r + W_{53}^r) - \\ & - n_3 \left(W_{35} + W_{31} + W_{30} + W_3^{nr} + \sum_{j=0}^2 W_{3j}^r \right), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{dn_5}{dt} = n_0 W_{05} + n_3 W_{35} - n_5 (W_{50} + W_5^{nr} + \sum_{j=0}^4 W_{5j}^r), \quad (16)$$

où la somme des populations n_i de chaque niveau est égale à la concentration totale n_t des ions thulium dans le cœur. Nous assumons que les ions thulium sont dispersés et excités de façon homogène dans la section dopée de rayon b dans la fibre dont le cœur a un rayon a ($b \leq a$). Les taux de transitions W_{ij} décrivent les absorptions et émissions stimulées entre les différents niveaux impliqués. Les processus de décroissance spontanée sont décrits par les termes W_{ij}^r et W_i^{nr} , taux de désexcitation radiative et non-radiative, respectivement. La formule pour les taux de transition peut être trouvée dans [P27] :

$$W_{ij} = \int_0^\infty \lambda \Gamma \sigma_{ij} \frac{(P^+(z) + P^-(z))}{hc \pi b^2} d\lambda, \quad (17)$$

où h est la constante de Planck, P^\pm sont les densités spectrales de puissance du rayonnement se propageant dans les deux directions (co et contra) le long de l'axe de la fibre et σ_{ij} est la section efficace de la transition de i vers j . Les sections efficaces sont représentées sur la figure III.2 [P4]. Le facteur de recouvrement Γ représente la fraction de la distribution transverse du champ qui interagit avec les ions Tm^{3+} . Dans des conditions stationnaires, les équations de population deviennent une combinaison de quatre équations linéaires algébriques. La propagation de la puissance optique à chaque longueur d'onde est gouvernée par l'équation de propagation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dP^\pm(\lambda)}{dz} = & \pm \Gamma(\lambda) P^\pm(\lambda) \sum_{ij}^{\{10,30,31,50\}} (n_i \sigma_{ij}(\lambda) - n_j \sigma_{ji}(\lambda)) \\ & \mp \Gamma(\lambda) P^\pm(\lambda) (n_0 \sigma_{02}(\lambda) + n_0 \sigma_{04}(\lambda) + n_1 \sigma_{14}(\lambda) + n_3 \sigma_{35}(\lambda)) \\ & \pm \Gamma(\lambda) \sum_{ij}^{\{10,30,31,50\}} 2h \nu_{ij} \Delta n_i \sigma_{ij}(\lambda) \mp \alpha(\lambda) P^\pm(\lambda). \end{aligned} \quad (18)$$

Le premier terme de l'équation (18) décrit l'amplification et la réabsorption du signal optique, le second terme représente l'absorption dans l'état fondamental et l'absorption dans l'état excité (ESA), le troisième terme rend compte de l'émission spontanée et le quatrième terme des pertes de fond α de la fibre. L'évolution de la puissance optique dans chaque petit intervalle spectral de l'ASE autour d'une longueur d'onde λ (typiquement un intervalle de 1 nm de large est utilisé) est gouverné par son équation de propagation respective. L'équation de propagation et l'ensemble des équations de population dans des conditions stationnaires sont résolus simultanément le long de la fibre en utilisant la méthode Runge-Kutta-Gill d'ordre quatre. Comme les conditions aux limites pour l'onde partielle contra-propageante P^- ne sont pas connues au début de la fibre, une solution itérative est appliquée. Ce modèle numérique a été vérifié par des comparaisons avec des résultats expérimentaux [P23].

III.3 Composants à base de fibres optiques en silice dopée au thulium

Dans les deux paragraphes suivants, je présente le potentiel des fibres dopées Tm^{3+} ayant une durée de fluorescence de 3H_4 augmentée. Les applications discutées concernent les fibres amplificatrices à 1,47 µm

pour la bande S des télécommunications et les lasers à fibre à 810 nm.

III.3.1 Fibre amplificatrice à 1,47 µm pour la bande S des télécommunications

À partir d'une fibre contenant une forte concentration d'aluminium, un gain a pu être mesuré à 1,47 µm [P23]. Bien que faible, de l'ordre de 1 dB, parce que la fibre n'était pas optimisée, cette mesure a permis de tester le modèle numérique. Nous l'avons ensuite utilisé pour optimiser les différents paramètres (fibre, schéma de pompage). Un exemple de dispositif d'amplificateur optique dans la bande S, basé sur une fibre optique amplificatrice dopée Tm³⁺ (TDFA) est présenté sur la figure III.9.

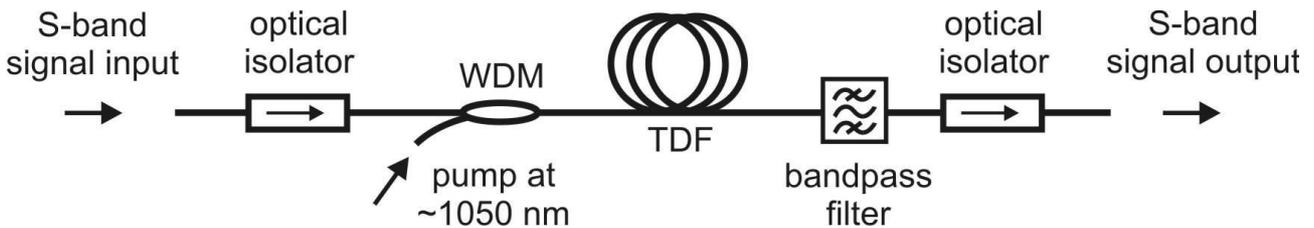


Figure III.9: Exemple de montage pour un dispositif à base de fibre amplificatrice à 1,47 µm.

Le montage est composé d'un multiplexeur en longueur d'onde (WDM) permettant d'injecter la pompe, ici choisie à ~1050 nm en vue d'une excitation par *up-conversion*. Afin de favoriser une inversion de population entre les niveaux ³H₄ et ³F₄, des schémas de pompage mettant en jeu des mécanismes d'*up-conversion* ont été étudiés. Ceci peut être fait à partir d'une seule source laser comme il est montré sur la figure III.10a. Le désavantage de ce choix est la possibilité d'une absorption dans l'état excité (³H₄ → ¹G₄) qui résulte dans la perte de photons de pompe. Différents schémas de pompage à deux longueurs d'onde d'excitation ont été proposés et reportés dans [P27]. Plusieurs résultats de simulations des performances de TDFA et d'optimisations des paramètres des TDFA sont présentés sur les figures III.10 et III.11. La bande de gain spectrale du TDFA est montrée sur la figure III.10b pour différentes fibres à base de silice en fonction des différentes durées de vie du niveau ³H₄ : 14 µs pour une fibre en silice non-modifiée, 45 µs pour une fibre contenant de l'aluminium telle que développée au cours de ce projet et 55 µs pour une fibre contenant une forte concentration de germanium¹⁴. L'augmentation de la durée de vie à 45 µs permet d'obtenir un gain (non optimisé) de ~10 dB vers 1,47 µm. Un pompage co-propagatif de 1 W à 1064 nm est assumé. Sauf mention contraire, la concentration en ions thulium est $n_T=1,56 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, le diamètre du cœur est de 2,6 µm, l'ouverture numérique $NA=0,3$ et les durées de vie radiatives des niveaux ³F₄, ³H₄ et ¹G₄ sont 3500, 650 et 860 µs, respectivement. Les durées de vie de fluorescence des niveaux ³F₄, ³H₄ et ¹G₄ sont 430, 45 et 784 µs, respectivement. Dans l'intérêt des comparaisons, les sections efficaces des niveaux ³F₄ et ¹G₄ sont identiques pour chaque type de verre, bien que dans les fibres elles dépendent aussi du matériau hôte. Nous avons vérifié que leurs valeurs ont un effet limité sur la valeur du gain dans la bande S comparé à l'effet de la durée de vie du niveau ³H₄. Les taux de branchement considérés ont été estimés à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt et ont été évalués ainsi : $\beta_{54}=0,03$, $\beta_{53}=0,11$, $\beta_{52}=0,30$, $\beta_{51}=0,06$, $\beta_{50}=0,50$, $\beta_{32}=0,03$, $\beta_{31}=0,09$, et $\beta_{30}=0,88$. Des pertes nulles de transmission ont été considérées. L'évolution de la puissance du signal le long de la fibre dopée Tm³⁺ est présentée sur la figure III.10c pour trois puissances de pompe en entrée à 1064 nm. Le gain disponible est significativement réduit par la présence de l'ASE, principalement autour de 800 nm. La suppression de l'ASE, par exemple en inscrivant en cascade des réseaux à pas longs dans la fibre dopée ou en utilisant des fibres à cristal photonique dopées Tm³⁺ avec des bandes interdites ajustées, améliorerait le gain tel qu'il est montré sur la figure III.10c.

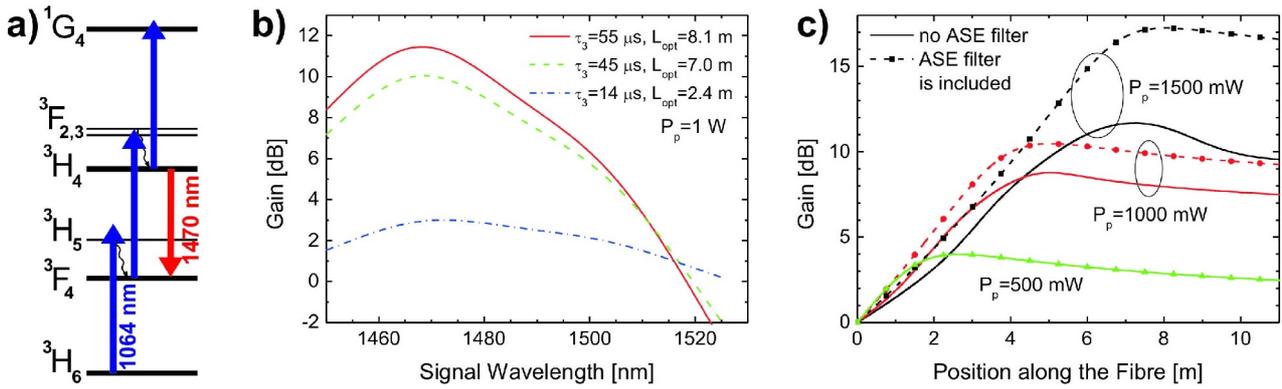


Figure III.10: a) schéma de pompage d'un TDFA par up-conversion à 1064 nm ; b) effet de la composition du verre hôte sur le gain dans la bande S ; c) optimisation de la longueur du TDFA.

L'optimisation des paramètres de guidage de la fibre est reportée sur la figure III.11a. Tout comme dans le cas de l'EDFA, le gain augmente en augmentant l'ouverture numérique et diminuant le diamètre du cœur. L'effet du filtrage de l'ASE à 800 nm est aussi présenté sur la figure III.11a. L'optimisation des longueurs d'onde de pompe est reportée sur la figure III.11b. La longueur d'onde optimale de pompe se décale vers les plus courtes longueurs d'onde en augmentant la puissance de pompe. Le pompage à plus courte longueur d'onde est moins résonant à partir de l'état fondamental mais en même temps la première étape de l'ESA est plus efficace et, par conséquent, la valeur intégrale de l'inversion de population le long de la fibre est plus haute.

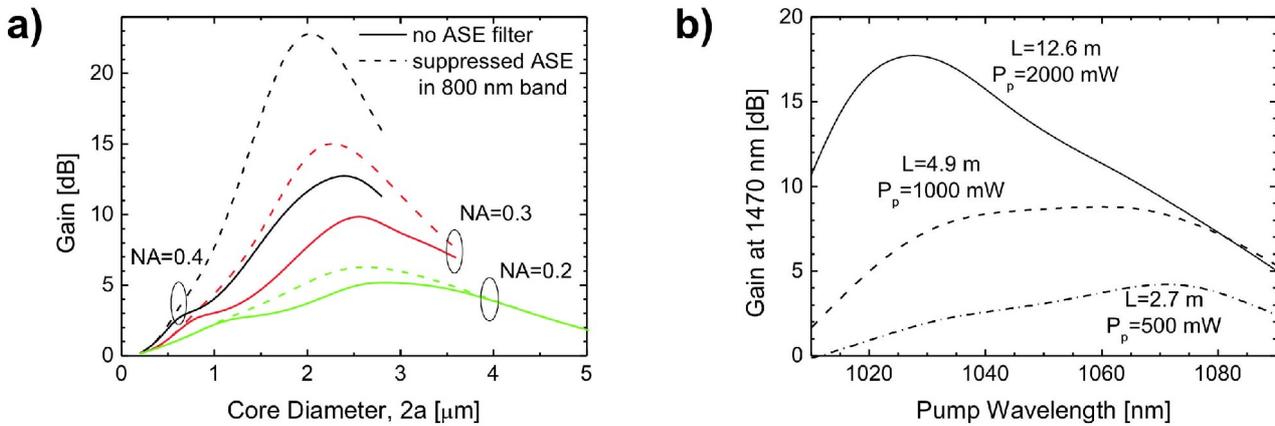


Figure III.11: a) Optimisation des paramètres de guide d'onde (ouverture numérique et rayon du cœur) ; b) optimisation de la longueur d'onde de pompe.

Un schéma de pompage à deux longueurs d'onde a aussi été étudié en utilisant simultanément un pompage par la gaine à 800 nm (³H₆ → ³H₄) et un pompage dans le cœur à 1400 nm (³F₄ → ³H₄) [P20]. Grâce au pompage par la gaine, la section efficace d'absorption effective peut être modifiée en fonction du rapport des surfaces gaine/cœur. De plus, ce pompage permet de tirer profit des diodes de pompe multimodes de forte puissance. Pour une puissance totale de pompe de 1 W (700 mW à 1395 nm), un gain maximal de 26 dB est estimé dans le cas d'une fibre double-gaine standard. Ce gain augmente à 28 dB si le recouvrement entre la pompe à 800 nm et la zone dopée Tm³⁺ augmente. Par comparaison, un pompage de 1 W à une seule longueur d'onde (1020 nm) permet d'atteindre un gain de 24 dB. Ce gain chute à 17 et 14 dB pour une longueur d'onde d'excitation de 1050 et 1064 nm, respectivement. Bien qu'un gain supérieur soit prédit avec

un schéma de pompage à deux longueurs d'onde, le pompage optimisé à une seule longueur d'onde pourrait être préféré car il est moins complexe à mettre en oeuvre.

III.3.2 Laser à fibre à 810 nm

L'amplification à 810 nm a déjà été étudiée dans des fibres dopées Tm (TDF) à base de verre fluoré. Une puissance de sortie de 1,2 W et une efficacité de 37% ont été atteintes en pompant à 1064 nm²². La puissance de sortie est limitée par le seuil aux dommages des fibres fluorées. Les problèmes de fiabilité du verre hôte peuvent être résolus en utilisant des fibres à base de silice avec une durée de vie du niveau ³H₄ augmentée. Nous proposons un dispositif tout-fibré compact, dont un exemple est présenté sur la figure III.12a. Le laser proposé utilise un schéma de pompage par *up-conversion* (figure III.12b). Le pompage est réalisé à l'aide d'un laser à fibre dopée Yb³⁺ dont la longueur d'onde d'émission est contrôlée grâce à des réseaux de Bragg photo-inscrits dans le cœur de la fibre (FBG). Une autre paire de FBG permet de contrôler l'émission laser issue de la TDF.

Nous avons procédé à l'optimisation des paramètres du guide d'onde, à savoir, le rayon du cœur et l'ouverture numérique [P4]. La longueur optimale du TDF peut être déterminée à partir de la dépendance calculée de la sortie laser en fonction de la longueur du TDF tel que montré sur la figure III.12c pour trois verres hôtes. La puissance laser de sortie en fonction de la longueur d'onde de pompe est présentée sur la figure III.12d. En comparaison avec les TDF de la bande S des télécommunications ayant une longueur d'onde optimale vers 1020 nm (figure III.11), le domaine de longueurs d'onde de pompe optimale est décalé vers les plus grandes longueurs d'onde parce que dans le cas du laser une forte inversion de population entre les niveaux ³H₄ et ³H₆ et une forte absorption de la pompe à partir du niveau ³H₆ sont désirées. Des pertes de fond de 0,1 dB/m sont considérées. Les résultats de simulation numérique reportés dans la figure III.12c montrent que la puissance laser émise est très faible dans le cas d'une fibre en silice pure. En revanche, dans le cas d'une fibre en silice modifiée, la puissance laser atteinte peut être comparable à la puissance obtenue avec une fibre fluorée. Des fibres sont en cours de préparation afin de vérifier expérimentalement ces prédictions numériques. Le projet se développe aussi vers un co-dopage Yb-Tm afin de pomper plus efficacement les ions Tm³⁺.

22 M.L. Dennis, J.W. Dixon et I. Aggarwal, « High power upconversion lasing at 810 nm in Tm:ZBLAN fibre », Electron. Lett. 30 (1994) 136

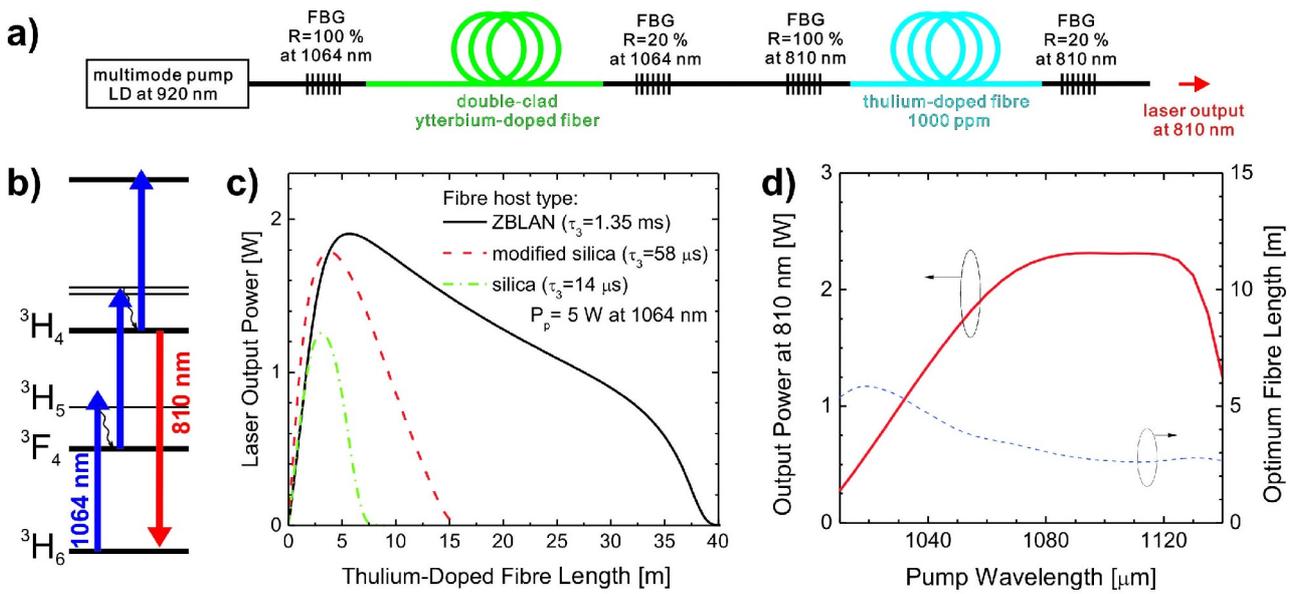


Figure III.12: a) montage d'un laser à fibre dans un arrangement compact tout-fibré ; b) schéma de pompage par up-conversion à une seule longueur d'onde ; c) effet du matériau ; d) effet de la longueur d'onde de pompe. Pour c et d, le diamètre du cœur est 3,4 µm et l'ouverture numérique de 0,2.

III.4 Bilan et perspectives

Bien que les fibres en silice ne soient pas pressenties pour l'utilisation des émissions issues du niveau 3H_4 de Tm^{3+} , notamment à cause de la haute énergie de phonon de ce verre, les études menées au cours de ce projet ont permis d'aller au-delà de cette limitation. En utilisant un modèle numérique, nous avons montré la potentialité des fibres en silice dopées Tm^{3+} pour réaliser des amplificateurs pour la bande S des télécommunications ou des lasers vers 810 nm.

Un gain supérieur à 20 dB a été prévu dans un TDFA pour la bande S avec les paramètres de guide d'onde et les schémas de pompage proposés. La puissance de pompe requise est relativement élevée mais reste proche malgré tout de celles utilisées dans les verres fluorés (quelques centaines de mW) ou d'autres oxydes²³. De plus, le développement des lasers à fibre dopés Yb^{3+} devrait permettre de fournir une solution bon marché pour ces puissances de pompe vers 1050 nm.

L'augmentation de la durée de vie du niveau 3H_4 a aussi permis de prédire une émission laser efficace vers 810 nm dans un laser à fibre à base de silice modifiée. La puissance attendue est pratiquement égale à celle prédite dans une fibre en verre fluoré. La puissance extraite de telles fibres est limitée à quelques Watts à cause du seuil aux dommages optiques des verres fluorés. La réalisation à partir d'une fibre en silice ouvre des perspectives pour des lasers à plus forte puissance.

23 D. Zhou, R. Wang, Z. Yang, Z. Song, Z. Yin, J. Qiu, « Spectroscopic properties of Tm^{3+} doped $TeO_2-R_2O-La_2O_3$ glasses for 1.47 µm optical amplifiers », J. of Non-Cryst. Sol. 357 (2011) 2409

III.5 Articles sélectionnés

Page	Référence
99	[P18] B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, « <i>Improvement of the S-band 1.47 μm emission efficiency in Tm³⁺-doped silica fibres by lowering the local phonon energy</i> », Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 353, p. 2767-2773, 2007
107	[P15] W. Blanc, T.L. Sebastian, B. Dussardier, C. Michel, B. Faure, M. Ude, G. Monnom, « <i>Thulium environment in a silica doped optical fibre</i> », Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, p. 435-439, 2008
113	[P12] D.A. Simpson, W.E.K. Gibbs, S.F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, G.W. Baxter, « <i>Visible and near infra-red up-conversion in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped silica fibres under 980 nm excitation</i> », Optics Express, vol. 16, p. 13781-13799, 2008
133	[P27] P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karasek, B. Dussardier, « <i>Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fibre amplifiers</i> », Optical and Quantum Electronics, vol. 36, p. 201-212, 2004
145	[P23] W. Blanc, P. Peterka, B. Faure, B. Dussardier, G. Monnom, I. Kasik, J. Kanka, D. Simpson, G. Baxter, « <i>Characterization of a thulium-doped silica-based optical fibre for S-band amplification</i> », Proc. SPIE Photonics, Devices and Systems III (Ed. P. Tomanek, M. Hrabovsky, M. Miler, D. Senderakova), vol. 6180 , p. 181-186, 2006
151	[P4] P. Peterka, I. Kasik, A. Dhar, B. Dussardier, W. Blanc, « <i>Theoretical modeling of fiber laser at 810 nm based on thulium-doped silica fibers with enhanced ³H₄ level lifetime</i> », Optics Express, vol. 19, n°3, p.2773-2781, 2011

IV. NANOPARTICULES DANS LES FIBRES OPTIQUES

Le projet « nanoparticules dans les fibres » s'inscrit comme le prolongement naturel du projet « thulium ». Dans le précédent chapitre, j'ai montré comment nous avons augmenté l'efficacité d'émission de Tm^{3+} et rendu compatible la silice avec des applications pour lesquelles elle n'était pas pressentie. Cet objectif a été atteint en modifiant l'environnement local de l'ion de terres rares. Dans ce projet, nous cherchons à élargir ce concept en encapsulant les ions luminescents dans des nanoparticules. Ainsi isolés de la matrice hôte, les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares sont induites par la nature et la composition des particules (de taille nanométrique afin de limiter les pertes par diffusion de lumière). Une telle approche permettrait de répondre aux attentes des nouvelles applications. En effet, celles-ci requièrent des matériaux dopés avec des ions luminescents ayant des propriétés intrinsèques augmentées, comprenant la robustesse et le bas prix de la silice, et un comportement spectroscopique qui n'apparaîtrait pas dans le cas d'un environnement local purement de silice.

Ce projet vise à modifier les caractéristiques spectroscopiques telles que la largeur de la bande d'émission ou les durées de vie de fluorescence. Il ne concerne pas l'insertion des nanoparticules semi-conductrices qui ont pour but d'absorber plus efficacement le rayonnement incident en vue d'exciter les ions de terres rares, tels que l'erbium, situés en dehors de la particule.

Les céramiques (matrice amorphe contenant des particules cristallines) ont connu leur essor dans les années 50 suite aux travaux de S.D. Stookey chez Corning (USA)²⁴. Ces verres ont été développés initialement pour leurs propriétés mécaniques et chimiques. En 1975, la première vitro-céramique ayant des propriétés optiques a été obtenue à partir d'un verre oxy-fluoré²⁵. Toutefois la taille des cristaux était de 10 μm ce qui rendait le matériau opaque. Il faut attendre 1993 pour voir apparaître la première vitrocéramique transparente avec des propriétés optiques : il s'agissait d'un verre de fluoroaluminosilicate dopé Yb/Er²⁶.

24 S.D. Stookey, « Chemical Machining of Photosensitive Glass », Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 115

25 F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, "Rare-earth doped vitroceraamics : new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion", J. Electrochem Soc. 122 (1975) 101

26 Y. Wang, J. Ohwaki, « New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion » Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 3268

Bien que le concept soit prometteur, la littérature relative aux fibres optiques céramiques est assez maigre. Corning a été un acteur majeur au début des années 2000 en proposant des fibres à base de silicates ainsi que des oxy-fluorures, basées sur des techniques de fabrication *rod-in-tube* et double-creuset, respectivement^{27,28}. Ces deux procédés de fabrication nécessitent la mise en place d'une étape supplémentaire de céramisation en portant le matériau à une température proche de la transition vitreuse. Cette étape peut affaiblir la fibre et introduit une complexité dans le processus de fabrication. De plus, la compatibilité de ces matériaux avec des composants à base de fibres en silice est un problème compte tenu de leur basse température de fusion et faible seuil aux dommages optiques. L'utilisation du procédé MCVD pour la fabrication de tels matériaux a été très peu reportée. Une des voies explorées à partir de ce procédé consiste à préparer une solution dopante contenant déjà les nanoparticules²⁹. Une autre voie repose sur le dépôt d'une couche sol-gel à l'intérieur du tube substrat. Cette couche (contenant une forte concentration en ZrO_2) forme le cœur de la préforme³⁰.

En rupture avec les voies de synthèse étudiées jusque là, nous avons développé des fibres céramiques à base de silice dont les nanoparticules d'oxydes sont obtenues directement au cours de la fabrication par MCVD en tirant profit des traitements thermiques appliqués. Ce procédé original de fabrication permet de s'affranchir de certaines étapes critiques comme, par exemple, de la préparation *a priori* de nanoparticules et l'étape de dispersion associée avant de les incorporer. Dans les paragraphes suivants, je décrirai la synthèse des particules, leurs caractérisations ainsi que des modifications de la spectroscopie de Er^{3+} .

Ce projet a été initié en 2005 et est devenu depuis mon principal sujet de recherche. Nous avons obtenu un soutien financier du CNRS en 2005 (Action Thématique et Incitative sur Programme) et 2010 (crédits d'intervention spécifique). Il s'est aussi inscrit dans le cadre du Programme de Recherche en Réseau (P2R) Franco-Indien « R&D en fibres spéciales et composants pour communications optiques ». Ce programme a débuté à la fin de l'année 2005, pour une durée de quatre ans. Il réunissait quatre laboratoires français, trois laboratoires indiens et un industriel indien (C-DOT) autour de la conception et la réalisation de nouvelles fibres amplificatrices dopées à l'erbium. Ce réseau d'échange réunissait le LPMC (Nice, coordonnateur français Gérard Monnom), XLIM (Limoges), LPCML (Villeurbanne), L2C (ex LCVN, Montpellier), IIT-D (Delhi, coordonnateur indien Bishnu Pal), IIT-R (Roorkee), C-DOT (Delhi) et CGCRI (Calcutta). Ce projet implique de très nombreuses collaborations avec d'autres équipes qui seront citées au fur et à mesure des résultats. Une part importante des résultats présentés dans la suite revient aux étudiants qui ont travaillé sur ce sujet, en particulier Valérie Mauroy (thèse débutée en 2009 que je co-encadre avec Bernard Dussardier, financement fléché « thématiques prioritaires » du MESR) et Thomas S. Lee et Mukul C. Paul lors de leurs stages post-doctoraux en 2005-2006.

27 B. N. Samson et al., "Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier," *Opt. Lett.* 26 (2001) 145-147

28 B. N. Samson et al., « Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber », *Opt. Lett.* 27 (2002) 1309-1311

29 S. Yoo et al., « Development of a glass optical fiber containing $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics doped with Co^{2+} and its optical absorption characteristics », *J. Non Cryst. Sol.* 315 (2003) 180-186

30 G. Brasse et al., « Nanostructured optical fiber by the sol-gel process in the SiO_2-ZrO_2 system », *App. Phys. Lett.* 91 (2007) 121920

IV.1 Synthèse des nanoparticules

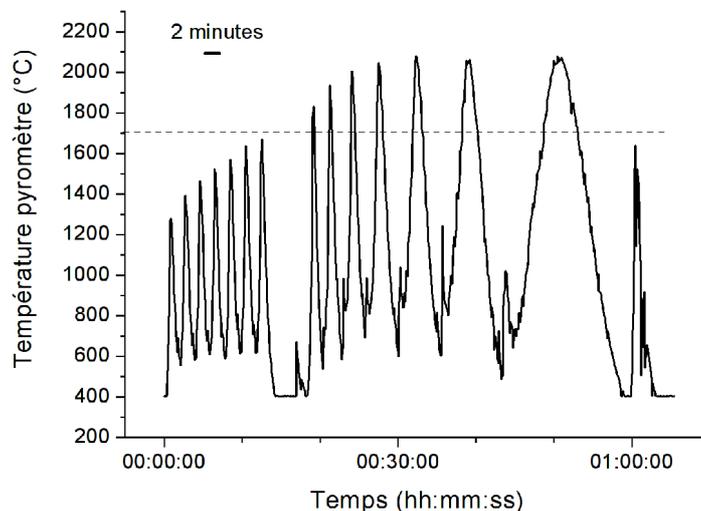


Figure IV.1: Variation de la température lors des étapes de densification et rétreint du procédé MCVD.

Au cours du procédé MCVD, le tube est soumis à des traitements thermiques dont les températures correspondent aux différentes étapes de fabrication. Ces variations de température sont reportées sur la figure IV.1. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre pointant la surface extérieure du tube substrat. La température de la surface intérieure du tube peut être beaucoup plus faible, inférieure de plusieurs centaines de degrés³¹. Cependant, n'ayant pas de mesures de cette température intérieure, nous considérerons la température extérieure comme température de référence. Sur le thermogramme de la figure IV.1 ne sont représentées que les passes correspondant aux étapes de densification et au rétreint. Pour les passes de densification (jusqu'à $t=15$ minutes), la température maximale mesurée varie de 1200 à 1700 °C. Pour les passes de rétreint, la température maximale mesurée est supérieure à 1700 °C. Le temps de chauffage en un point varie de quelques secondes à quelques minutes.

Ces différents traitements thermiques peuvent être mis en jeu pour opérer un phénomène de séparation de phase spontanée. En effet, les diagrammes de phase des binaires $\text{SiO}_2\text{-MO}$ ($M=\text{Sr, Ca, Mg}$) (figure IV.2), présentent une lacune d'immiscibilité pour des températures supérieures à 1700 °C et des concentrations en ions de terre alcaline <40 %mol. Cette zone de démixtion conduit à la formation d'une phase riche en silice et d'une autre riche en ions de terre alcaline (et pauvre en silice). Le dopage avec un alcalin (Na) a été essayé mais n'a pas permis d'observer la formation de particules. Les résultats présentés dans ce chapitre se concentrent donc sur les trois ions de terre alcaline précédemment cités.

31 M. Aslund et al. « Internal reaction temperatures of a modified chemical vapour deposition (MCVD) optical fibre preform lathe dynamically measured with regenerated fibre Bragg gratings. », Conférence ACOFT, Melbourne, 2010

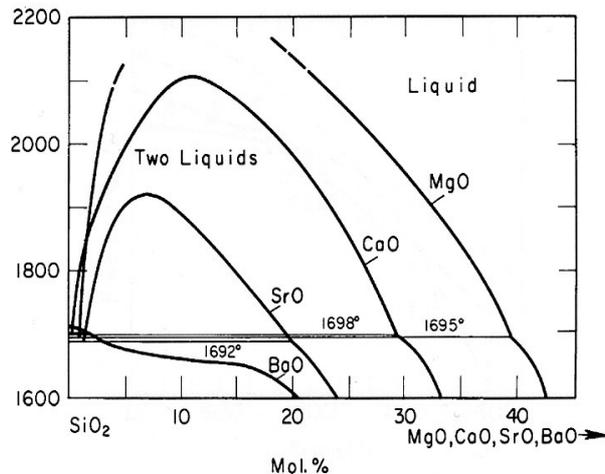


Figure IV.2: Diagrammes de phase des binaires $\text{SiO}_2\text{-MO}$ ($M=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$).

Les ions de terre alcaline sont introduits par la méthode classique du dopage en solution à partir d'une solution alcoolique contenant $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$). Dans la suite du chapitre, la quantité d'ions de terre alcaline sera décrite par sa concentration dans la solution. Des premières mesures relatives par spectrométrie de masse ont permis de montrer qu'un rapport de 10 des concentrations dans la solution (0,1 et 1 mol/l) est conservé dans la fibre. D'autres analyses quantitatives sont actuellement en cours afin de déterminer la concentration *moyenne* de la terre alcaline présente dans le matériau. Les premiers résultats semblent indiquer que la concentration moyenne dans le cœur serait de l'ordre de 0,5 %mol pour une concentration initiale dans la solution de 0,1 mol/l.

Le diagramme de phase présenté sur la figure IV.2 permet d'illustrer le phénomène attendu. Il n'est cependant qu'un point de départ pour notre discussion. En effet, ce diagramme de phase est obtenu dans des conditions stationnaires (temps de chauffage long) alors que la fabrication par MCVD est un procédé dynamique (multiple passes de chauffage à différentes températures et de différentes durées). De plus, la composition du cœur n'est pas celle des binaires indiqués puisqu'il contient aussi du germanium, du phosphore et des ions de terres rares (les concentrations sont de l'ordre du %mol pour GeO_2 et P_2O_5 , et de quelques centaines de ppm pour Er).

Concernant l'approche fondamentale, il est à noter qu'à l'heure actuelle aucun modèle ne permet de prédire correctement les phénomènes de séparation de phase ou de nucléation-croissance dans un verre massif. Par exemple, le nombre de germes prédit par la théorie classique de nucléation (CNT) est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui observé expérimentalement. Ces phénomènes sont au cœur des préoccupations actuelles de la communauté « verre ». Du point de vue prédiction, les simulations par dynamique moléculaire semblent être une voie prometteuse. Des résultats très encourageants ont été obtenus récemment au Laboratoire de Photonique d'Angers où des simulations ont permis de rendre compte d'une séparation de phase dans le binaire $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ³². Une collaboration avec ce laboratoire est en cours.

Comme il n'existe aucune modélisation permettant de rendre compte correctement de la synthèse des particules dans un verre massif, et encore moins lors d'un procédé dynamique telle que la MCVD, nous

32 X. Bidault, « Élaboration et mise en œuvre d'un potentiel effectif pour la modélisation d'un verre binaire MgO-SiO_2 dopé terre rare », Rapport de Master 1 (encadré par S. Chaussedent, LPhiA), Université d'Angers, 2011

avons procédé à une étude systématique de l'influence des différents paramètres intervenant lors de la fabrication, le but étant de contrôler la taille des particules pour obtenir une fibre à faible perte présentant une modification des propriétés d'émission de l'ion de terres rares (Er^{3+}).

IV.2 Caractérisations des nanoparticules

L'avènement des nanotechnologies a propulsé le développement de très nombreuses techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique. Cependant, ces techniques nécessitent une préparation méticuleuse des échantillons. Par exemple, dans le cas de la Microscopie Électronique à Transmission (TEM), l'épaisseur de l'échantillon doit être de l'ordre de 100 nm. Une des voies de préparation consiste à polir en angle l'échantillon, l'épaisseur requise étant obtenue au niveau du coin. Si la répartition des particules est homogène dans le verre, le coin contient très probablement des particules. Dans le cas des fibres optiques, les particules sont confinées dans le cœur dont le diamètre est de $\sim 10 \mu\text{m}$. Les techniques de préparation, pour s'assurer que le coin se trouve au bon endroit, sont beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre. Dans le cadre des collaborations que nous avons établies, cette étape de préparation a été rédhibitoire pour réaliser du TEM ainsi que des analyses par sonde tomographique atomique.

Un autre problème lié à la caractérisation des particules dans les fibres tient à la quantité de particules : elles n'occupent qu'une fraction du volume du cœur, qui lui-même ne correspond qu'à 1 % du volume de la fibre. Ceci pose des problèmes, pour ne pas dire rend impossible, des analyses du type ATD/ATG (pour déterminer les températures de cristallisation, de fusion, etc), des mesures de diffraction de rayons X (nature amorphe ou cristalline des particules) ou des mesures Raman. De ces mesures, il est difficile d'extraire le signal issu des particules de celui issu de la silice.

Ces limitations peuvent être levées en partie en analysant les préformes de fibres optiques. Si les techniques ne permettent pas de discriminer les informations venant du cœur de celles de la gaine, il est possible d'enlever cette dernière en immergeant la préforme dans un bain d'acide fluorhydrique. Le temps d'immersion est de l'ordre de 2 semaines. Cette préparation est mise en place, par exemple, dans le cas des analyses chimiques pour déterminer la composition.

Enfin, le laboratoire ne possède aucune des techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique nécessaires pour ce projet. Il a été nécessaire de développer de nouvelles collaborations.

Ces difficultés, inhérentes à l'objet étudié, n'ont cependant pas eu raison du projet. Ce paragraphe recense l'ensemble des caractérisations que nous avons réalisées. Des techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique sont appropriées à nos analyses. En particulier, la Microscopie Électronique à Balayage (MEB, collaboration avec le CRHEA, Valbonne). Cette technique est adaptée aux fibres optiques car « il suffit de » les cliver et les métalliser (pour éliminer les problèmes de charge). L'influence des paramètres de fabrication sur la synthèse des particules est donc principalement étudiée à travers la taille des particules.

IV.2.1 Influence de la solution dopante

a) Nature de la terre alcaline

Les fibres contenant du magnésium (Mg), du strontium (Sr) ou du calcium (Ca) ont été caractérisées par Microscopie Électronique à Balayage en mode électrons rétro-diffusés. Des images typiques sont reportées

sur la figure IV.3. Elles ont été obtenues à partir d'une fibre clivée transversalement. Le disque gris (de diamètre $\sim 10 \mu\text{m}$) correspond au cœur de la fibre. Il contient en son centre une zone sombre causée par l'évaporation du germanium. Il s'agit d'un artefact standard pour le procédé MCVD qui peut être éliminé. Les particules sont visibles par des points blancs, montrant un fort contraste chimique avec le reste de la matrice. Elles ne sont observées que lorsqu'une terre alcaline est introduite. Dans le cas de Ca, nous avons observé que ces particules se forment même en l'absence de Ge, P ou Er.

La taille des nanoparticules dépend très fortement de l'ion de terre alcaline. Pour une concentration initiale de 0,1 mol/l d'ion de terre alcaline dans la solution dopante, le diamètre moyen est de l'ordre de 100 nm pour Sr et Ca et 50 nm pour Mg (figure IV.3).

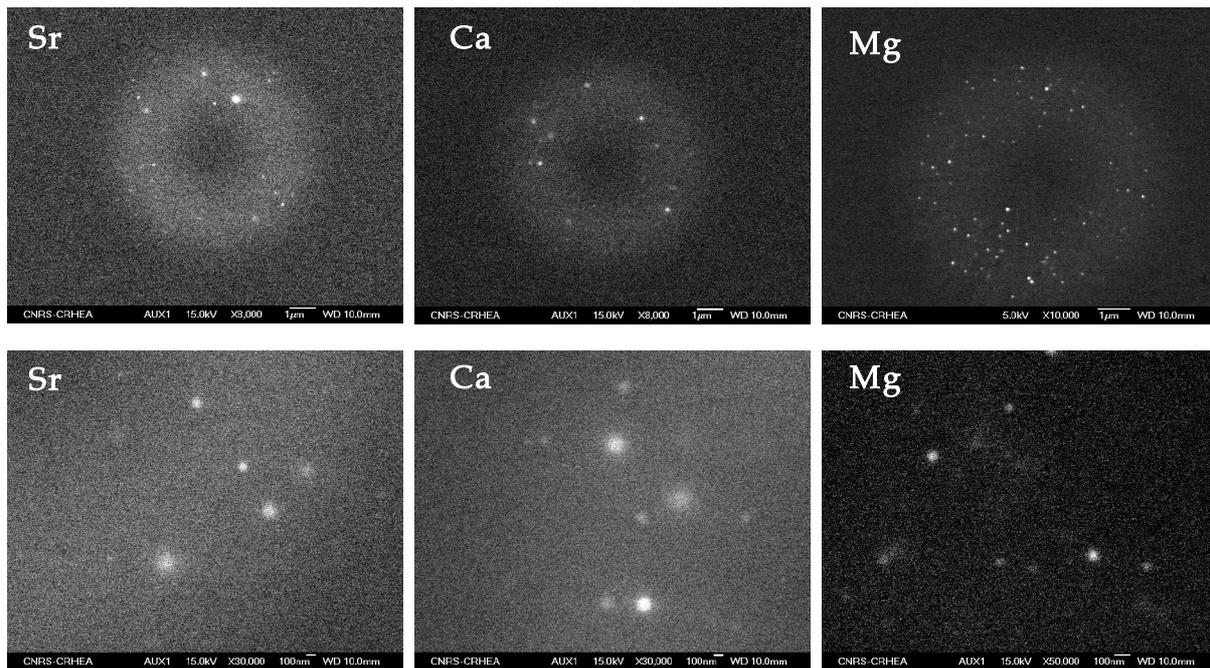


Figure IV.3: Images par Microscopie Électronique à Balayage de fibres clivées transversalement. La concentration en ions de terre alcaline dans la solution est 0,1 mol/l.

b) Concentration de la terre alcaline

Cette taille moyenne est aussi affectée par la concentration de la terre alcaline dans la solution. Dans le cas du calcium, nous avons remarqué que pour une concentration de 0,01 mol/l, aucune nanoparticule n'est visible dans la préforme. Dans le cas du magnésium, une concentration de 1 mol/l donne un diamètre moyen de 80 nm (dans la fibre), double de celui mesuré pour une concentration de 0,1 mol/l (Figure IV.4). Cette différence de taille est expliquée par le rôle joué par Mg dans le réseau de silice. Cette terre alcaline est un modificateur de réseau, qui a pour effet de dépolymériser le réseau dense de SiO_2 . Le dopage plus élevé en Mg permettrait de « casser » plus le réseau et donc de faciliter la migration des ions [P2].

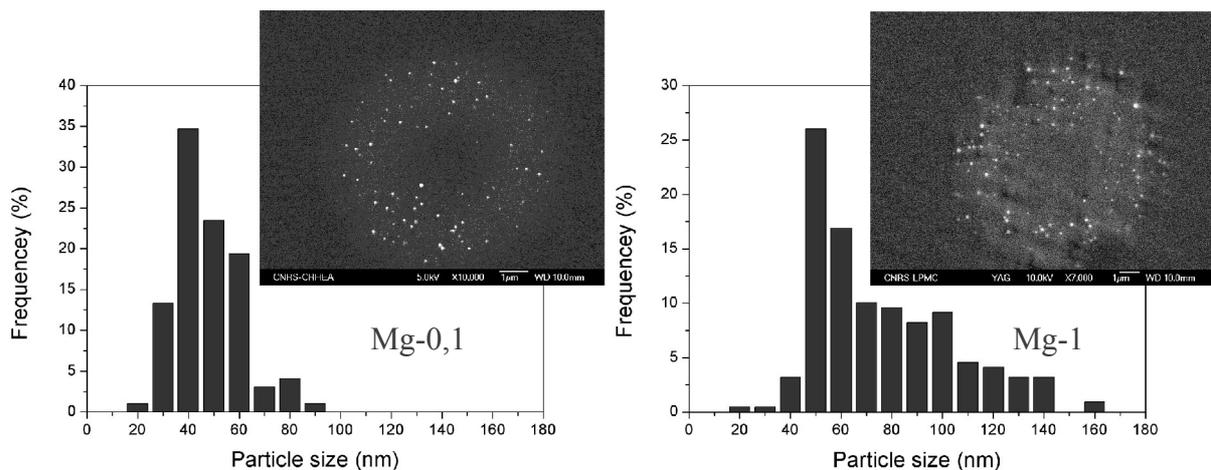


Figure IV.4: Images MEB et distribution de taille des particules dans le cœur d'une fibre optique contenant deux concentrations en Mg dans la solution dopante (0,1 et 1 mol/).

IV.2.2 Influence des traitements thermiques

Le procédé MCVD comprend de nombreuses étapes de fabrication correspondant à des températures différentes et à des temps de traitement différents. Chacune de ces étapes peut avoir une influence sur la synthèse des nanoparticules. L'étude systématique de ces paramètres fait partie du travail de thèse de Valérie Mauroy. Les résultats sont en cours d'acquisition et d'interprétation mais on peut d'ores et déjà remarquer (dans l'ordre des passes de fabrication) :

- La température lors du dépôt de la couche poreuse affecte la porosité. Ceci devrait avoir pour effet de modifier l'incorporation des ions présents dans la solution. Cette modification peut agir à la fois sur la quantité d'ions incorporés mais aussi sur des fluctuations de densité.
- La température de densification se situe dans une gamme située autour de T_g . On pourrait s'attendre à ce que les premières passes de densification soient favorables à la nucléation et les passes suivantes à la croissance. Toutefois, les premiers tests montrent que, quels que soient les différents choix de température de densification, la taille des particules est faiblement modifiée.
- A la fin de l'étape de densification, une analyse par MEB du tube a permis de mettre en évidence la présence de particules. Pourtant, la température maximale mesurée à l'extérieur du tube est de 1700°C. La température au niveau de la couche de cœur est donc inférieure à cette température. Les particules se sont formées en-dessous des 1700 °C indiqués sur le diagramme binaire (figure IV.2).
- Bien que le rétreint permette d'atteindre des températures plus élevées, et des temps de chauffage plus longs, les premiers résultats semblent indiquer que cette étape influence peu la taille des particules.
- Effet de l'étirage : au cours de cette étape, la préforme est chauffée à 2000 °C pendant quelques minutes avant de subir une trempe suite à sa transformation en fibre optique. Une telle température peut être néfaste pour de nombreuses particules. Dans notre cas, l'analyse par MEB montre la conservation des particules après cette étape (figure IV.3). L'histogramme des tailles est peu affecté par cette étape. Cependant, nous avons observé que pour des préformes ne contenant que des petites particules (diamètre moyen de 30 nm), ces dernières disparaissent à l'étirage. En revanche, les préformes présentant un diamètre moyen des

particules plus importantes ont un histogramme de taille conservé, sans franche coupure du côté des petits diamètres. L'origine de la disparition des petites particules n'est pas encore expliquée. Elle pourrait se comprendre si on considère que la température de fusion décroît très rapidement lorsque la taille diminue aux échelles nanométriques. La nature de la particule, amorphe ou cristalline, pourrait aussi expliquer cette éventuelle disparition.

De ces résultats préliminaires, il semble se dégager que la formation des particules se joue principalement lors des premières étapes de densification, ou peut-être pendant l'étape dite de séchage (oxydation des chlorures). Des travaux sont en cours à ce sujet.

IV.2.3 Composition des nanoparticules

Des analyses par sonde tomographique atomique ont été tentées en collaboration avec l'IM2NP (Marseille) afin d'avoir une analyse en concentration à l'échelle nanométrique. Toutefois, cette technique requiert une préparation des échantillons très spécifique (ils doivent être taillés en pointe) et cette étape n'a pu être réalisée avec succès.

La composition des nanoparticules, dans des préformes à base de calcium, a été étudiée grâce à des analyses EDX (Energy Dispersive X-Ray) en collaboration avec le CRHEA (UPR 10, Sophia Antipolis) et Corning (USA) [P9]. Nous avons pu mettre en évidence la présence de Ca, P et Er lorsque le faisceau d'électrons est pointé sur une nanoparticule (figure IV.5a). Ces éléments ne sont plus détectés lorsque le faisceau est focalisé en dehors d'une particule, tout en restant dans le cœur (figure IV.5b). Le diamètre du faisceau électronique est de quelques nanomètres. Toutefois, ce faisceau sonde la préforme sur une profondeur de plusieurs centaines de nm, donc supérieure à la taille des particules analysées. À partir des résultats EDX, il est donc difficile d'affirmer que Ca et Er par exemple sont présents *dans* la particule.

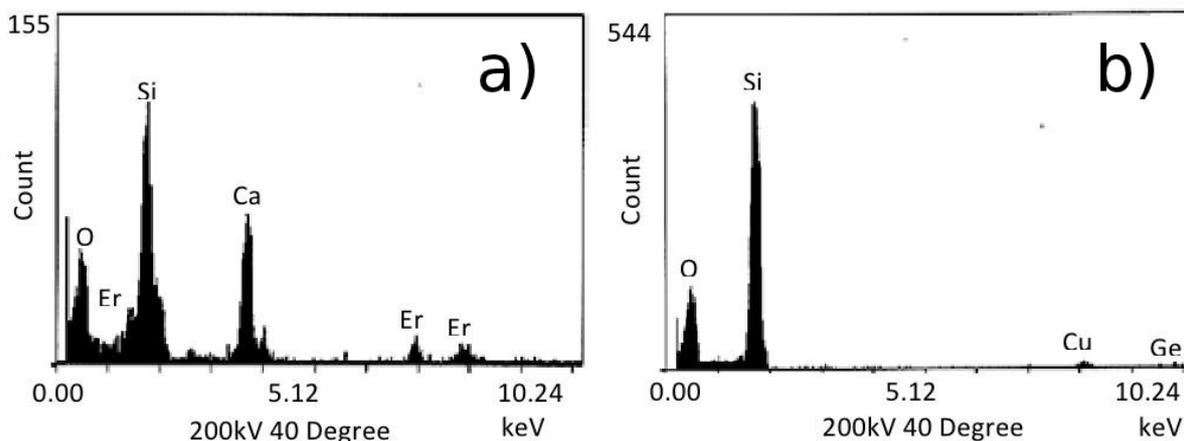


Figure IV.5 : Mesures de la composition par EDX dans un cœur de préforme. Le faisceau est pointé (a) sur ou (b) en dehors d'une particule.

Afin d'avoir une information plus précise sur la localisation des éléments, des analyses par spectrométrie de masse (NanoSIMS 50) ont été réalisées en collaboration avec un collègue du National Resource for Imaging Mass Spectrometry (Harvard, MA, USA). Les répartitions de Si, P, Mg et Er dans une zone du cœur de fibre optique sont représentées sur la figure IV.6. La ligne du haut correspond à une concentration en Mg

de 0,1 mol/l et celle du bas à 1 mol/l. Les résultats montrent très clairement une corrélation dans la présence de Mg, P et Er dans les nanoparticules. Ces résultats permettent aussi de montrer très clairement la présence de Si dans les nanoparticules, mais en quantité moindre que dans le reste de la matrice.

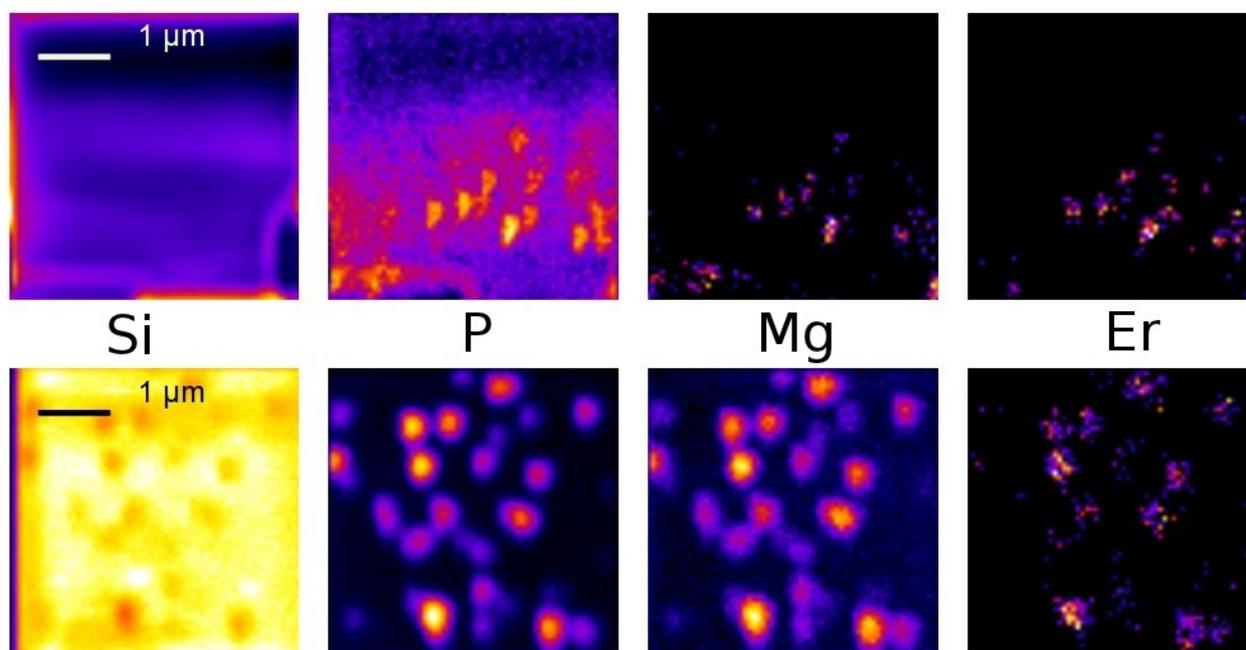


Figure IV.6 : Cartographie de la répartition de Si, P, Mg et Er dans le cœur d'une fibre optique. La concentration en Mg dans la solution est 0,1 (ligne du haut) et 1 (ligne du bas) mol/l. L'intensité augmente du bleu au jaune.

IV.2.4 Forme des nanoparticules après étirage

Le passage de la préforme à la fibre optique implique une réduction des dimensions transverses d'un facteur ~ 100 et une augmentation longitudinale d'un facteur ~ 10000 , tout en chauffant la préforme à une température de $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette modification de forme pourrait induire une modification sur la forme des nanoparticules, notamment un allongement. Toutefois, les résultats préliminaires obtenus avec le Nanosims 50 montrent que la distribution longitudinale des éléments est sphérique dans la fibre.

IV.2.5 Nature des particules

La nature des particules (cristalline ou amorphe) est une information importante qui permettrait de mieux comprendre le mécanisme de formation (nucléation/croissance, séparation de phase amorphe). Nous avons tenté d'obtenir cette information grâce à la diffraction d'électrons en microscopie électronique en collaboration avec le CRHEA et le CEMEF (Sophia Antipolis). Les échantillons se dégradent très rapidement sous le faisceau électronique et il n'est pas possible de conclure à partir de ces mesures.

Des Analyses Thermo-Différentielles (ATD) de cœurs de préformes sont en cours, en collaboration avec Lionel Montagne (Unité de Catalyse et de Chimie du solide, Lille). Ces mesures pourraient mettre en évidence l'éventuelle présence de température(s) de cristallisation ou de fusion.

IV.2.6 Pertes optiques

En vue d'une application de type fibre amplificatrice ou laser, il est indispensable que les pertes, induites par la présence des particules, soient minimisées. Dans le cas des fibres amplificatrices, la longueur caractéristique du composant est 10 m, et le gain doit être de 20 dB. Les pertes optiques acceptables doivent donc être inférieures à 1 dB/m, typiquement 0,1 dB/m. Des fibres présentant des pertes inférieures à 1 dB/m ont été qualifiées de ultra-transparentes par Samson et al.³³. Afin de satisfaire à cette condition de transparence, il a été proposé que les particules doivent avoir une taille inférieure à 15 nm, avec une distribution en taille étroite, une forte fraction volumique de particules mais sans former d'agrégats³⁴. Ces critères ont été évalués à partir d'une céramique oxy-fluorée ayant des particules cristallisées. Mais des vitro-céramiques transparentes ont été obtenues avec des particules de plus grand diamètre, jusqu'à 10 μm ³⁵.

L'atténuation de la lumière en fonction de la longueur d'onde mesurée dans une fibre contenant des particules à base de magnésium (0,1 mol/l) est présentée sur la figure IV.7 [P2]. Le minimum d'atténuation est de 0,4 dB/m vers 1400 nm. Cette valeur de perte optique est en accord avec celle discutée précédemment.

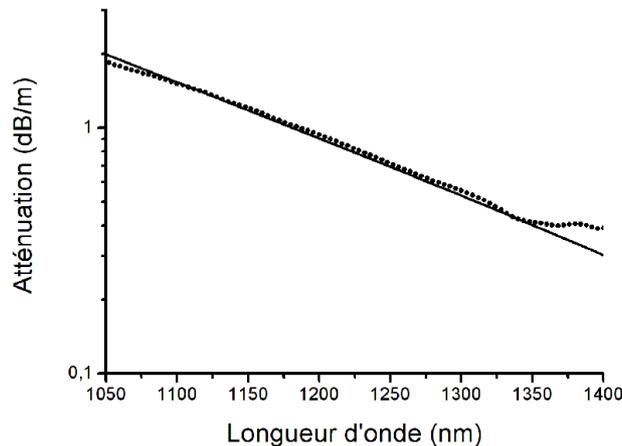


Figure IV.7: Atténuation mesurée dans une fibre optique contenant des particules à base de Mg. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à l'ajustement par un modèle de diffusion Rayleigh.

Pour des longueurs d'onde inférieures à 1350 nm, l'atténuation décroît exponentiellement lorsque la longueur d'onde augmente. Compte tenu de la taille des particules dans cette fibre, ce comportement a été interprété en utilisant un modèle de diffusion Rayleigh. Les pertes s'expriment *via* la formule :

$$\alpha_{\text{Rayleigh}} (\text{dB/m}) = 4,34 \times C_{\text{Rayleigh}} \times N \times \Gamma \quad (19)$$

où N est la densité de particules (m^{-3}), Γ est le facteur de recouvrement entre le mode de propagation et le cœur contenant les nanoparticules ($\Gamma=0,3$ dans cette fibre) et C_{Rayleigh} (m^2) est le coefficient de diffusion Rayleigh tel que :

33 B.N. Samson et al., « Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier », Opt. Lett. 26 (2001) 145

34 P.A. Tick, « Are low-loss glass-ceramic optical waveguides possible? », Opt. Lett. 13 (1998) 1904

35 M. Clara Gonçalves et al., « Rare-earth-doped transparent glass ceramics », C. R. Chimie 5 (2002) 845

$$C_{Rayleigh} = \frac{(2\pi)^5}{48} \times \frac{d^6}{\lambda^4} \times n_m^4 \times \left(\frac{n_n^2 - n_m^2}{n_n^2 + 2n_m^2} \right)^2 \quad (20)$$

où d est le diamètre de la nanoparticule, n_m et n_n les indices de réfraction de la matrice et de la particule respectivement. La composition de la particule n'étant pas connue précisément, nous avons considéré un indice de réfraction de 1,65, proche de celui d'un oxyde à base de magnésium tel que Mg_2SiO_4 . Compte tenu de ces considérations, l'ajustement des données expérimentales par l'équation (19) conduit à une densité $N \approx 0,4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, soit une distance inter-particule de $\sim 300 \text{ nm}$. Cette distance est en accord avec les observations MEB (figure IV.4).

A 1350 nm, la fréquence normalisée V est inférieure à 1,3 (la longueur d'onde de coupure du mode LP_{11} est 700 nm). La différence entre les données expérimentales et la diffusion Rayleigh au-delà de 1350 nm est attribuée aux pertes par courbure. En effet, pour les besoins de la mesure, la fibre est enroulée sur une bobine de 20 cm de diamètre.

Les spectres d'atténuation ont été mesurés systématiquement pour toutes les fibres préparées. Hormis pour la fibre présentée ci-dessus, les fibres dopées avec 1 mol/l de $MgCl_2$ ou à base de Ca ou Sr présentent des atténuations de plusieurs dizaines voire centaines de dB/m. Ces valeurs sont cohérentes avec un modèle de diffusion Rayleigh qui prévoit une atténuation de 120 dB/m pour des particules de 100 nm. Pour des applications en tant que laser ou amplificateur, la taille moyenne des particules doit donc être inférieure à 50 nm. Cependant, les fibres présentant une forte diffusion peuvent aussi montrer des applications intéressantes. Dans le cadre du stage post-doctoral de Shivakiran Bhakta, et en collaboration avec Patrick Sebbah (LPMC), nous avons regardé la potentialité de ces fibres pour réaliser un laser aléatoire. Ce type de laser n'est pas basé sur une cavité formée de deux miroirs comme dans un laser standard, mais sur la diffusion multiple des photons. Les résultats préliminaires n'ont cependant pas permis de mettre en évidence la signature d'un effet « aléatoire ».

IV.3 Spectroscopie de Er^{3+}

IV.3.1 Caractérisation de l'environnement de Er^{3+} par EXAFS

L'environnement proche des ions erbium a été caractérisé par des mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) réalisées à l'ESRF de Grenoble (ligne GILDA-CRG) [P14]. Trois compositions ont été analysées : un échantillon de préforme dont le cœur contient Si, O, Ge, P et Er, un second échantillon de préforme contenant en plus du Ca (donc avec des nanoparticules) et un échantillon de référence $ErPO_4$. L'environnement de Er dans les échantillons avec et sans Ca est très différent (Figure IV.8). Dans le premier, l'ion de terres rares est lié à un atome d'oxygène dans la première sphère de coordination et à des atomes de Si ou P (il n'est pas possible de distinguer entre ces deux atomes) dans la seconde sphère. Ceci a déjà été observé dans des verres silicates et des verres phosphates. Les atomes de Si (P) sont visibles car ils appartiennent au même tétraèdre $Si(P)O_4$ que celui de l'atome d'oxygène de la première sphère. Mais aucune autre sphère de coordination n'est détectée. Ceci permet de conclure à un environnement amorphe autour de Er. Pour l'échantillon sans Ca (Sample B sur la figure IV.8), le spectre est très différent de celui avec Ca mais très proche de celui de $ErPO_4$. Cela signifie que les ions Er sont insérés dans une phase localement très ordonnée sur quelques sphères de coordination (4-5 Å) bien qu'aucune particule n'ait été détectée. Cet arrangement en cage du phosphore autour d'ions de terre rare avait été mis en évidence par ailleurs par une

autre technique de caractérisation³⁶. Il est intéressant de remarquer que les spectres d'émission enregistrés dans ces échantillons « cage de phosphore » se présentent sous forme de bande. Dans le cadre d'une collaboration avec le LPMCL, nous avons mesuré pour la première fois des spectres d'émission présentant des raies caractéristiques de l'environnement cristallisé autour des ions Er^{3+} , plus particulièrement de type ErPO_4 (dans des échantillons de préforme ne contenant pas d'ions de terre alcaline) [P3].

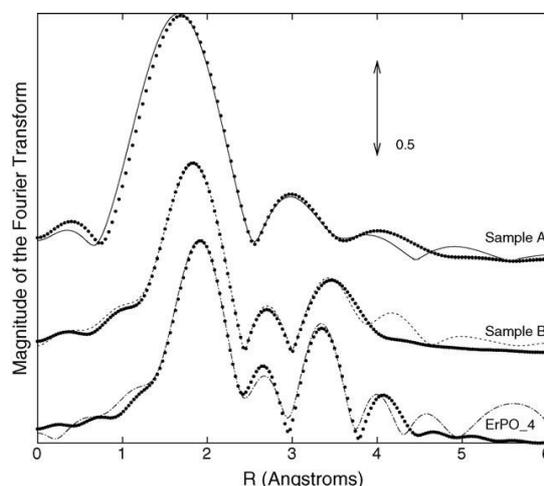


Figure IV.8 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS. Les points correspondent aux données expérimentales, les ajustements sont représentés par les lignes. Sample A : échantillons avec Ca, Sample B : échantillon sans Ca.

IV.3.2 Caractérisations spectroscopiques de Er^{3+}

Les caractérisations spectroscopiques des ions erbium ont été réalisées dans les préformes et dans les fibres. Les mesures dans les préformes nanostructurées contenant du Ca ont été réalisées en collaboration avec le LPCML (Villeurbanne) [P7]. Les spectres d'émission enregistrés à température ambiante montrent une réponse différente pour les échantillons contenant à la fois du Ca et du P. Des mesures RFLN (Resonant Fluorescence Line Narrowing) à très basse température (1,5 K) ont été mises en œuvre pour mettre en évidence la présence de différents sites. Les échantillons Ca-P et P montrent une distribution de sites assez similaire. En revanche, l'échantillon Ca semble posséder deux sites pour Er. En se focalisant plus particulièrement sur cette composition, nous avons montré qu'en faisant varier la longueur d'onde d'excitation, un pic résonnant apparaît pour une excitation à 1540 nm, et qu'en diminuant cette longueur d'onde d'excitation, en plus de l'émission résonnante, une seconde bande d'émission apparaît à plus basse énergie. Ce comportement est caractéristique de l'existence d'un transfert d'énergie entre deux sites. Afin de le confirmer, des mesures de durées de vie ont été faites. L'excitation s'effectue au début de l'échantillon tandis que la lumière émise est collectée perpendiculairement à la direction d'excitation, soit en début d'échantillon, soit 4 mm après le point d'excitation (en prenant soin d'occulter le début de l'échantillon). Le signal collecté à 4 mm présente une durée de vie supérieure à celui collecté en début. Ceci a été interprété comme étant dû à la présence d'un transfert radiatif entre les ions erbium. Toutefois, la localisation des deux sites n'est pas encore clairement identifiée.

La spectroscopie des ions Er^{3+} a été étudiée dans des échantillons de fibres contenant du Mg. Les spectres d'émission et les déclinés de fluorescence sont présentés sur les figures IV.9 et IV.10. On observe une très

36 A. Saitoh et al. « Elucidation of Codoping Effects on the Solubility Enhancement of Er^{3+} in SiO_2 Glass: Striking Difference between Al and P Codoping », J. Phys. Chem. B Lett. 110 (2006) 7617

nette modification des propriétés spectroscopiques en augmentant la concentration en Mg :

- la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission est augmentée de 60 %. Un tel élargissement est recherché dans le cas des fibres amplificatrices afin d'augmenter la bande spectrale de gain.
- La durée de vie de la fluorescence à 1,55 μm passe de 11,7 à 6,7 ms.

Pour les faibles concentrations en magnésium, les caractéristiques spectroscopiques sont similaires à celles des ions Er^{3+} dans la silice. Lorsque la concentration en magnésium augmente, la forme de la bande d'émission et la durée de vie de fluorescence s'apparentent à celles observées dans des phosphates³⁷. Il est par ailleurs intéressant de noter que le spectre d'émission est un spectre de bande et pas de raies comme il pourrait être le cas dans une structure cristallisée^{24, [P3]}. Ceci indiquerait que les particules seraient plutôt de nature amorphe.

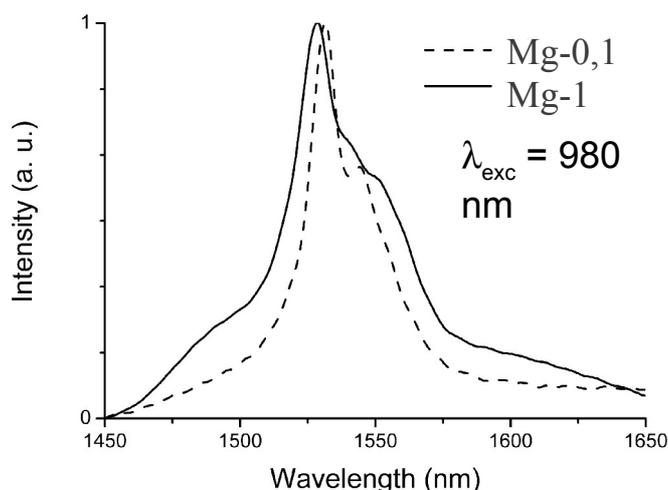


Figure IV.9: Spectres d'émission de Er^{3+} mesurés à température ambiante dans une fibre optique pour deux concentrations en Mg.

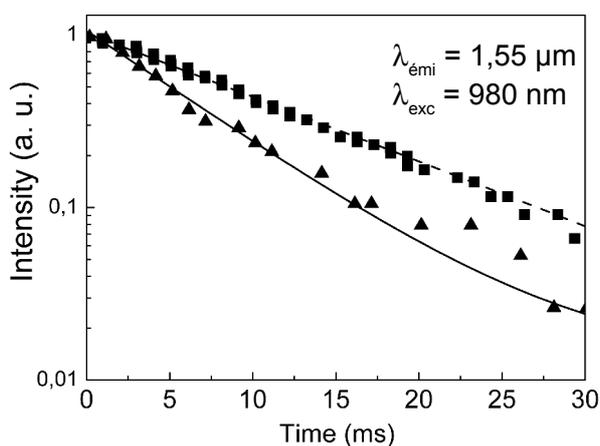


Figure IV.10: Déclins de fluorescence mesurés dans une fibre optique contenant deux concentrations en Mg : carré : 0,1 mol/l, triangle : 1 mol/l.

37 J.J. Shyu et C.C. Chang, « Photoluminescence properties of Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ glasses » JACS 94 (2011) 2099

IV.4 Bilan et perspectives

Les résultats obtenus montrent que la voie de synthèse originale choisie permet de préparer une fibre optique avec un cœur en vitrocéramique transparente. L'incorporation des ions Er^{3+} dans ces particules permet de modifier leurs propriétés spectroscopiques. La poursuite du projet est motivée par l'obtention d'une fibre céramique transparente et présentant des modifications de la spectroscopie des ions Er^{3+} . Parmi les voies intéressantes pour comprendre et maîtriser la synthèse des particules, notons les analyses par spectrométrie de masse qui devraient nous renseigner sur la composition des particules. Une autre voie qui pourrait s'avérer intéressante est liée à l'introduction d'aluminium qui pourrait permettre de contrôler la taille des nanoparticules (sujet en cours). Enfin, une voie prometteuse est apportée par les simulations par dynamique moléculaire et nous chercherons à renforcer notre collaboration avec le LPhiA (Angers). Parmi les perspectives, il serait intéressant d'ouvrir ce projet à d'autres ions luminescents tels que les métaux de transition connus pour être peu efficaces dans la silice.

IV.5 Articles sélectionnés

Page	Référence
161	[P2] W. Blanc, V. Mauroy, L. Nguyen, S.N.B. Bhaktha, P. Sebbah, B.P. Pal, B. Dussardier, "Fabrication of rare-earth doped transparent glass ceramic optical fibers by modified chemical vapor deposition", <i>Journal of the American Ceramic Society, Rapid Communication</i> , vol. 94, n°8, pp. 2315-2318, 2011
165	[P7] Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Gérard Monnom, Romain Peretti, Anne-Marie Jurdyc, Bernard Jacquier, Marie Foret, Ann Roberts, "Erbium emission properties in nanostructured fibers", <i>Applied Optics</i> , vol 48, n° 31, pp. G119-124, 2009
171	[P9] Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Mukul C. Paul, "Er doped oxide nanoparticles in silica based optical fibres", <i>Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology Part A</i> , vol. 50, numéro 1, pp. 79-81, 2009
175	[P14] F. D'acapito, C. Maurizio, M.C. Paul, Th. S. Lee Sebastian, W. Blanc, B. Dussardier, "Role of CaO addition in the local order around Erbium in $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ fiber preforms", <i>Materials Science and Engineering B</i> , vol. 146, 167-170, 2008

V. PROJETS COLLABORATIFS

Les deux précédents chapitres ont été consacrés à des projets qui sont nés et grandissent au sein du LPMC et qui sont mes principaux sujets de recherche. Dans ce chapitre, je décris des projets en train de naître au sein du laboratoire ou issus de laboratoires extérieurs. Les sollicitations pour ces projets sont motivées par le savoir-faire acquis depuis vingt ans par le laboratoire dans la fabrication des préformes et des fibres optiques. Compte tenu de mon apport plus modeste par rapport aux deux précédents projets, j'ai fait le choix d'une présentation plus synthétique des projets (sans rapport avec leur valeur et leur intérêt). J'ai aussi délibérément choisi de ne présenter que des projets financés ayant donné lieu à publication.

V.1 Fibres optiques durcies aux rayonnements ionisants

Les fibres optiques en silice dopée ytterbium (FDY) utilisées dans les lasers de puissance fibrés souffrent de photo-noircissement (PN). Le PN correspond à l'apparition de pertes optiques, induites par le pompage optique, qui s'étendent de l'ultra-violet (UV) jusqu'au proche infra-rouge (PIR). Dans ce dernier domaine de longueurs d'onde, les pertes affectent la propagation de la pompe et du signal lui même. Le PN limite fortement les performances et la fiabilité des lasers fibrés à FDY. Il s'agit donc d'un phénomène qu'il est nécessaire de comprendre et d'éradiquer. Le PN est assez largement étudié depuis plusieurs années. Il a été montré que quelques recettes empiriques, reposant principalement sur un co-dopage au phosphore, permettaient d'en réduire l'ampleur. Pour autant, les mécanismes physiques qui président à son développement et à sa guérison sont encore très mal compris, ce qui interdit toute ingénierie fiable et maîtrisée des FDY « photo-résistantes ». Les points cruciaux qui doivent encore être élucidés concernent notamment l'origine et la nature des pièges.

L'approche originale proposée par le laboratoire réside dans l'étude des échantillons par thermo-luminescence (TL). Cette technique de caractérisation consiste à collecter la luminescence consécutive au chauffage de l'échantillon. Elle permet d'obtenir des informations sur les centres de recombinaison ainsi que sur les pièges, bien que ces derniers ne soient pas luminescents.

Nous avons considéré des échantillons de préformes de fibre fabriquées au laboratoire. Plus massifs qu'une fibre, ils permettent d'obtenir un meilleur signal de TL. Les compositions suivantes ont été étudiées : échantillon à cœur aluminosilicate (noté AS), germanosilicate (GS), et aluminosilicate dopé Yb (~4000 ppm, noté AS:Yb). La figure V.1 présente des thermogrammes enregistrés pour les échantillons AS:Yb et GS. Les bandes apparaissent aux mêmes positions pour les deux échantillons, quelle que soit la source d'excitation. Nous avons aussi observé l'existence de ces mêmes bandes suite à une excitation à 250 nm. En revanche, l'échantillon AS (sans Yb) ne présente aucune bande. Un spectre de la luminescence induite thermiquement (TSL) est reporté en insert de la figure V.1. Il se compose d'une émission située vers 1 μm , attribuée à Yb^{3+} . Ces résultats ont été interprétés en invoquant l'intervention d'un piège à trou dans le mécanisme de PN [P6].

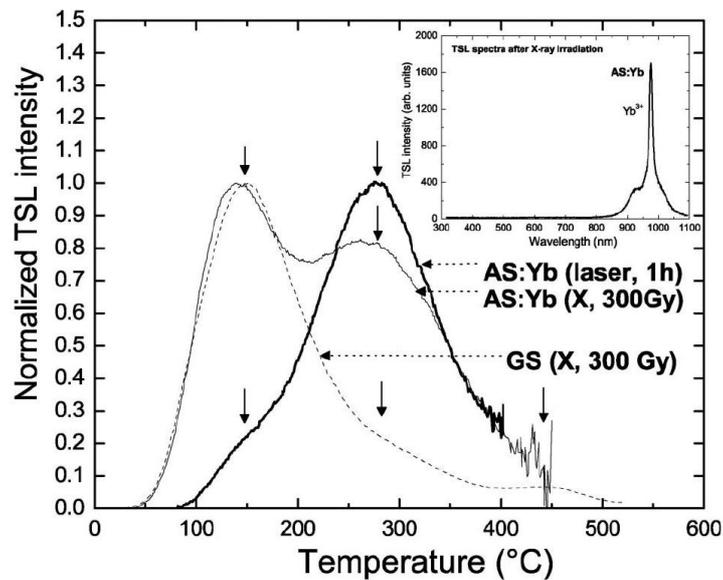


Figure V.1 : Thermogrammes des échantillons AS:Yb et GS obtenus après excitation aux rayons X ou par irradiation laser Ar^+ . Insert : spectre de TSL du cœur de la préforme AS:Yb.

Les premiers résultats ont permis de valider l'originalité de l'approche à travers l'utilisation de la thermoluminescence. Cette étude a démarré en 2008 avec l'arrivée de Franck Mady (MCF) et Mourad Benabdesselam (Pr). Elle bénéficie actuellement d'un financement CNRS / Royal Society (projet « HIPOFIL ») pour une collaboration avec l'ORC (Southampton, Angleterre) et va se développer grâce à l'obtention en 2011 de deux projets portés par Franck Mady : financement ANR « Jeune Chercheur-Jeune Chercheuse » (projet « PARADYSIO » pour 3 ans) et financement par la fondation EADS (« HAPoLO », 3 ans). Le premier projet est consacré à l'étude du PN dans des fibres dopées Yb^{3+} . Le second porte sur le noircissement induit par des radiations ionisantes dans des fibres dopées Er^{3+} .

V.2 Propagation d'ondes dans un milieu chaotique

Un financement ANR « Jeune Chercheur – Jeune Chercheuse » a été attribuée en 2005 au projet « Chaos On Line » (Chaos Ondulatoire Non Linéaire en Optique), pour une durée de trois ans. Ce projet, porté par Valérie Doya (LPMC), réunissait les compétences et savoir-faire du thème MOSAIQ du laboratoire.

Le chaos ondulatoire est un domaine d'étude qui s'intéresse à la signature de la dynamique des rayons, induite par la géométrie du milieu, sur le comportement des ondes. Si ces signatures sont bien connues pour

une onde qui évolue dans un milieu linéaire, le comportement des ondes dans un milieu non-linéaire reste une question ouverte. Dans le cadre de ce projet, nous avons en particulier étudié l'action d'une non-linéarité locale engendrée par l'introduction d'une zone à gain dans une fibre optique dont la section transverse induit une dynamique chaotique des rayons (figure V.2). Nous avons montré que dans une fibre optique hautement multimode à section transverse tronquée, l'introduction d'une zone à gain localisée spatialement permet d'amplifier sélectivement des modes présentant des localisations spatiales d'intensité (modes *scars*) [P8]. Ce travail a été en grande partie réalisé par Claire Michel au cours de sa thèse.

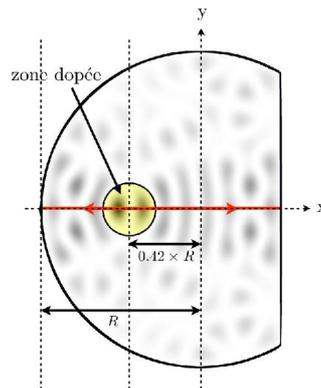


Figure V.2 : Schéma de la fibre à section transverse tronquée indiquant la position de la zone à gain. Un mode *scar* présentant un maximum d'intensité au niveau de la zone dopée est représenté. Cette image est extraite de la thèse de Claire Michel.

Au cours de ce projet, je me suis plus particulièrement impliqué dans la réalisation de la fibre optique dopée avec de l'ytterbium et présentant une forme de D. Outre sa forme en D, cette fibre avait la particularité d'avoir une zone dopée non-centrée. Cette localisation est le résultat de simulations numériques qui montrent que, pour la famille de modes *scar* se construisant le long de l'axe de symétrie de la fibre, un maximum d'intensité se trouve non pas au centre la fibre mais à la moitié du rayon. En plaçant la zone dopée à cet endroit, il est alors possible d'amplifier les modes *scars* au détriment des autres modes. De plus, contrairement à une fibre standard où les modes sont confinés dans le cœur, les modes *scars* que nous cherchons à amplifier sont des modes qui occupent toute la section transverse de la fibre. Cela impose une condition stricte sur la fabrication puisque la zone dopée doit alors avoir un indice de réfraction aussi proche que possible que celui de la silice pour ne pas induire de guidage. Afin d'obtenir cette fibre, nous avons fabriqué une préforme MCVD avec un cœur dopé Yb ayant une très faible élévation d'indice, 5.10^{-4} . Cette préforme a été envoyée à l'Institute of Plasma Physics (Prague, République Tchèque) pour l'usinage en D avec le cœur décentré. Nous l'avons étirée en fibre optique en utilisant une température de four plus froide que dans des conditions standard afin de garder le méplat. La figure V.3 montre une représentation 3D de la variation d'indice de réfraction mesurée sur une face de la fibre.

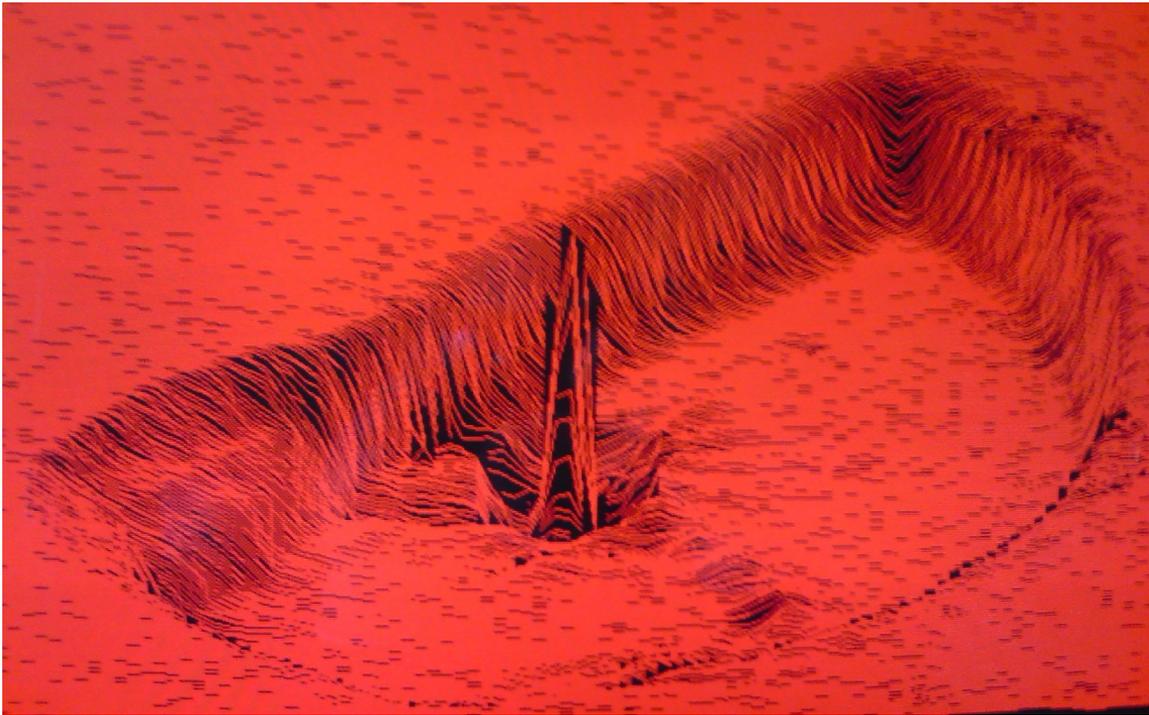


Figure V.3 : Capture d'écran de la mesure du profil d'indice de réfraction de la fibre en D.

V.3 Fibres microstructurées photosensibles pour capteurs chimiques

Ce projet intitulé « MonteCristo » (« Mesure de paramètres physico-chimiques à l'aide de micro-dispositifs utilisant les technologies émergentes des Fibres à Cristaux Photoniques, des transducteurs à réseaux de Bragg et des polymères fonctionnalisés »), porté par Pierre Ferdinand (CEA-Saclay), a été soutenu par une ACI « Nouvelles Méthodologies Analytiques et Capteurs » (2003-2006). Les partenaires étaient : Laboratoire des Mesures Optiques (porteur du projet) et Laboratoire des Composants Organiques Fonctionnels (CEA-Saclay), XLIM (Limoges) et LPMC.

Le projet proposait de développer des capteurs de faibles dimensions (diamètre $\approx 200 \mu\text{m}$, longueur de quelques millimètres) pour la détection d'agents chimiques, de gaz, de liquides et de divers paramètres physiques, appliqués au biomédical, à l'environnement et aux procédés industriels. Le capteur est basé sur une fibre micro-structurée dont on peut voir deux exemples d'assemblage dans l'insert de la figure V.4. Les parois des trous (parties sombres des photographies de la figure V.4) sont recouvertes d'un polymère fonctionnalisé afin de capter la substance à analyser. Dans le cas de la fibre à 6 trous, les dimensions du cœur et des trous sont de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Dans la fibre à trois trous, le cœur mesure $3-4 \mu\text{m}$ de diamètre et les trous $\sim 30 \mu\text{m}$. La mesure est basée sur l'effet du changement localisé d'indice de réfraction du milieu environnant (dans les trous) sur les caractéristiques spectrales d'un réseau de Bragg photo-inscrit dans le cœur de la fibre. La proximité des trous et du cœur permet d'exacerber le recouvrement entre le champ évanescent des modes optiques et le matériau fonctionnalisé. Cette étude a permis d'étudier les fibres en configuration de capteur d'indice de liquide de réfraction, montrant une meilleure sensibilité pour la configuration à trois trous (figure V.4) [P19]. Ce projet a donné lieu au dépôt d'un brevet [B1].

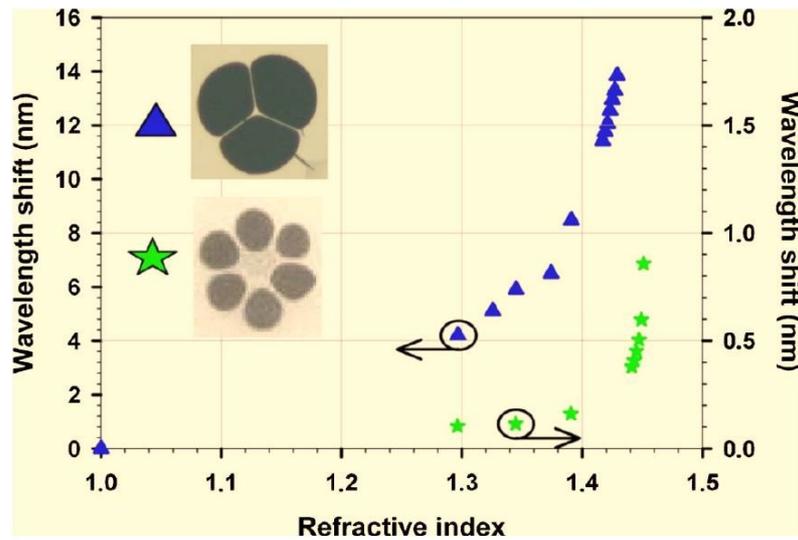


Figure V.4 : Décalage de la longueur d'onde de résonance Bragg en fonction de l'indice de réfraction du liquide pour des fibres microstructurées photosensible à six (étoile) et trois (triangle) trous. Insert : photographies des fibres micro-structurées à trois et six trous.

Ma contribution a été la réalisation de barreaux de silice dopée au germanium, ayant un profil d'indice optimisé par nos partenaires du CEA, une bonne photosensibilité et plus particulièrement de bonnes propriétés physico-chimiques afin de s'affranchir du phénomène de dégazage observé lors des premiers étirages de fibres micro-structurées, causant des bulles dans le cœur. L'assemblage et l'étirage en fibre a été réalisé à XLIM. Une part importante de ce travail revient à Minh-Châu Phan Huy lors de son travail de thèse (CEA).

V.4 Laser à fibre à cœurs multiples pour remise en cohérence

Ce projet intitulé « Amplification optique de puissance : nouvelles fibres actives microstructurées à profil de gain transverse discrétisé » a été soutenu par une ACI-« Jeune Chercheur » (2003-2006), portée par V. Kermène (XLIM). Johan Boulet a effectué son travail de thèse sur ce projet à XLIM.

Afin d'assurer une propagation unimodale dans une fibre optique standard, la dimension du cœur est limitée à quelques micromètres. Dans le cas des lasers à fibre, un faible diamètre implique un fort confinement du champ qui peut conduire à l'apparition d'effets non-linéaires néfastes (diffusion Brillouin, diffusion Raman, effet Kerr, etc). Afin de repousser le seuil d'apparition de ces derniers, ce projet proposait de développer un laser à fibre à double gaine constitué de plusieurs cœurs unimodaux. Le but était d'additionner constructivement les faisceaux en un faisceau de sortie unimodal et de forte brillance. Pour cela, les modes de ces cœurs sont couplés, localement ou en continu le long de la fibre, et remis en cohérence par un choix adéquat de réflectivités aux différents ports de sortie de la fibre. Le principe a été démontré dans une fibre à deux cœurs dopés Yb^{3+} , découplés le long de la fibre, recombinaison localement en rapprochant les cœurs par fusion-étirage (figure V.5) [P26].

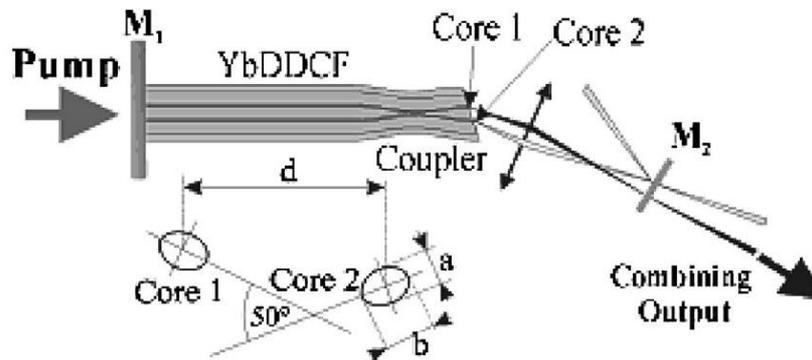


Figure V.5 : Schéma de principe du laser interféromètre à fibre bi-cœur dopée ytterbium.

La fibre à deux cœurs est obtenue par assemblage de deux préformes. J'ai participé à la préparation de ces préformes ayant un cœur relativement large et une élévation d'indice faible afin « d'étaler » le mode en dehors de la zone dopée permettant le couplage avec les cœurs voisins. La fibre réalisée comportait certains défauts : cœurs elliptiques, axes non alignés (figure V.5). Malgré cela, le comportement du laser était satisfaisant et démontrait la faisabilité de la remise en cohérence à l'aide d'une fibre à plusieurs cœurs.

V.5 Articles sélectionnés

Page	Référence
181	[P6] Franck Mady, Mourad Benabdesselam, Wilfried Blanc, "Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers", <i>Optics Letters</i> , vol. 35 (21), pp. 3541-3543, 2010
185	[P8] Claire Michel, Valérie Doya, Sorin Tascu, Wilfried Blanc, Olivier Legrand, Fabrice Mortessagne, "Controlled excitation of scar modes in passive and active multimode chaotic fiber", <i>Applied Optics</i> , vol 48, n° 31, pp. G163-168, 2009
191	[P19] Minh Châu Phan Huy, Guillaume Laffont, Véronique Dewynter, Pierre Ferdinand, Philippe Roy, Jean-Louis Auguste, Dominique Pagnoux, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, "Three-hole microstructured optical fiber for efficient fiber Bragg grating refractometer", <i>Optics Letters</i> , vol. 32, n° 16, p.2390-2392, 2007
195	[P26] Johan Boulet, David Sabourdy, Agnès Desfarges-Berthelemot, Vincent Kermène, Dominique Pagnoux, Philippe Roy, Bernard Dussardier et Wilfried Blanc, "Coherent combining in an Yb-doped double-core fiber laser", <i>Optics Letters</i> , vol. 30, iss 15, pp. 1962-1964, 2005

VI. PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les 131 références répertoriées se répartissent de la manière suivante (les chiffres entre parenthèses correspondent aux références depuis mon arrivée au LPMC en octobre 2002, soit 116 au total) :

32	(27)	publications dans des revues à comité de lecture
10	(10)	conférences invitées
67	(61)	communications dans des congrès nationaux et internationaux
1	(1)	chapitre de livre
11	(9)	communications lors d'Ateliers, Journées, ...
4	(3)	séminaires
3	(3)	communications de vulgarisation scientifique
3	(1)	brevets

VI.1 Publications dans des revues à comité de lecture

- P1. W. Blanc, V. Mauroy, B. Dussardier, "Erbium-doped nanoparticles in silica-based optical fibres", *International Journal of Nanotechnology*, Volume 8, Nos 10-12, 2011
- P2. W. Blanc, V. Mauroy, L. Nguyen, S.N.B. Bhaktha, P. Sebbah, B.P. Pal, B. Dussardier, "Fabrication of rare-earth doped transparent glass ceramic optical fibers by modified chemical vapor deposition", *Journal of the American Ceramic Society, Rapid Communication*, vo. 94, n°8, pp. 2315-2318, 2011
- P3. R. Peretti, A.M. Jurdyc, B. Jacquier, W. Blanc and B. Dussardier, "Spectroscopic signature of phosphate crystallization in Erbium-doped optical fibre preforms", *Optical Materials*, vol. 33, pp.835-838, 2011

- P4. Pavel Peterka, Ivan Kasik, Anirban Dhar, Bernard Dussardier, Wilfried Blanc, "Theoretical modeling of fiber laser at 810 nm based on thulium-doped silica fibers with enhanced $^3\text{H}_4$ level lifetime", *Optics Express*, vol. 19, n°3, pp.2773-2781, 2011
- P5. Pavel Peterka, Ivan Kasik, Anirban Dhar, Bernard Dussardier, and Wilfried Blanc, "Thulium-doped silica fibers with enhanced $^3\text{H}_4$ level lifetime: modelling the devices for 800-820 nm band " in *High-Power Lasers and Applications V*, edited by Upendra N. Singh, Dianyuan Fan, Jianquan Yao, Robert F. Walter, *Proceedings of SPIE Vol. 7843* (SPIE, Bellingham, WA, 2010), pp. 78430A-1 - 78430A-9
- P6. Franck Mady, Mourad Benabdesselam, Wilfried Blanc, "Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers", *Optics Letters*, vol. 35 (21), pp. 3541-3543, 2010
- P7. Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Gérard Monnom, Romain Peretti, Anne-Marie Jurdyc, Bernard Jacquier, Marie Foret, Ann Roberts, "Erbium emission properties in nanostructured fibers", *Applied Optics*, vol 48, n° 31, pp. G119-124, novembre 2009
- P8. Claire Michel, Valérie Doya, Sorin Tascu, Wilfried Blanc, Olivier Legrand, Fabrice Mortessagne, "Controlled excitation of scar modes in passive and active multimode chaotic fiber", *Applied Optics*, vol 48, n° 31, pp. G163-168, novembre 2009
- P9. Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Mukul C. Paul, "Er doped oxide nanoparticles in silica based optical fibres", *Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 50, numéro 1, pp. 79-81, 2009
- P10. P. Peterka, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, D. Simpson, G. Baxter, « Estimation of energy transfer parameters in thulium- and ytterbium-doped silica fibers », *Proc. SPIE Photonics, Devices and Systems IV* (Eds Pavel Tomanek, dagmar Senderakova, Miroslav Hrabovsky), vol. 7138, p. 71381K-1-71381K-6, 2008
- P11. B. Dussardier, W. Blanc, G. Monnom, "Luminescent ions in silica-based optical fibers", *Fiber and Integrated Optics*, vol. 27, n°6, pp. 484-504, 2008 (article de revue)
- P12. D.A. Simpson, W.E.K. Gibbs, S.F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, G.W. Baxter, « Visible and near infra-red up-conversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped silica fibres under 980 nm excitation », *Optics Express*, vol. 16, n°18, 13781-13799, 2008
- P13. MC Phan Huy, G Laffont, V Dewynter-Marty, P Ferdinand, D. Pagnoux, B Dussardier, W Blanc, 'Passive temperature-compensating technique for microstructured fiber Bragg gratings', *IEEE Sensors Journal*, vol. 8, issue 7, 1073-1078, 2008
- P14. F. D'acapito, C. Maurizio, M.C. Paul, Th. S. Lee Sebastian, W. Blanc, B. Dussardier, "Role of CaO addition in the local order around Erbium in $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ fiber preforms", *Materials Science and Engineering B*, vol. 146, 167-170, 2008
- P15. W. Blanc, T.L. Sebastian, B. Dussardier, C. Michel, B. Faure, M. Ude, G. Monnom "Thulium environment in a silica doped optical fibre", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, p. 435-439, 2008
- P16. B. Dussardier, W. Blanc "Local environment of active dopants in silica optical fibres" in *Proc. 3rd International Conference on Luminescence and its applications*, eds S. Chawla, H. Chander and K.V.R. Murthy, ISBN 0230-63468-0 (Macmillan Ltd. New Delhi) (2008) pp. 172-175

- P17. M.C. Phan-Huy, G. Laffont, V. Dewynter, P. Ferdinand, D. Pagnoux, P. Roy, B. Dussardier, W. Blanc, "Temperature compensation technique for Bragg gratings in microstructured optical fibers for sensing applications", *Proceeding of SPIE – The International Society for Optical engineering* 6619, art. N°661930, 2007
- P18. B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, « Improvement of the S-band 1.47 μm emission efficiency in Tm^{3+} -doped silica fibres by lowering the local phonon energy », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, p. 2767-2773, 2007
- P19. Minh Châu Phan Huy, Guillaume Laffont, Véronique Dewynter, Pierre Ferdinand, Philippe Roy, Jean-Louis Auguste, Dominique Pagnoux, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, "Three-hole microstructured optical fiber for efficient fiber Bragg grating refractometer", *Optics Letters*, vol. 32, n° 16, p.2390-2392, 2007
- P20. Pavel Peterka, Ivan Kašík, Vlastimil Matějec, Wilfried Blanc, Basile Faure, Bernard Dussardier, Gérard Monnom, Vaclav Kubecek, "Thulium-doped silica-based optical fibers for cladding pumped fiber amplifiers", *Optical Materials*, vol. 30, pp. 174-176, 2007
- P21. MC Phan Huy, G Laffont, V Dewynter-Marty, P Ferdinand, L. Labonté, D. Pagnoux, P Roy, W Blanc, B Dussardier, "Tilted fiber Bragg grating photowritten in microstructured optical fiber for improved refractive index measurement", *Optics Express*, vol. 14, n°22, p. 10359-10370, 2006
- P22. MC Phan Huy, G Laffont, V Dewynter-Marty, P Ferdinand, P Roy, JM Blondy, D Pagnoux, W Blanc, B Dussardier, "Fibre Bragg Grating photowriting in microstructured optical fibres for refractive index measurement", *Measurement Science Technology*, vol. 17, p. 992-997, 2006
- P23. Wilfried Blanc, Pavel Peterka, Basile Faure, Bernard Dussardier, Gérard Monnom, Ivan Kasik, Jiri Kanka, David Simpson, Greg Baxter, « Characterization of a thulium-doped silica-based optical fibre for S-band amplification », *Proc. SPIE Photonics, Devices and Systems III* (Eds P. Tomanek, M. Hrabovsky, M. Miler, D. Senderakova), vol. 6180, pp. 181-186, 2006
- P24. D.A. Simpson, G.W Baxter, S.F. Collins, W.E.K. Gibbs, W. Blanc, B. Dussardier et G. Monnom, "Energy transfer up-conversion in Tm^{3+} -doped silica fiber", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352 (2), p. 136-141, 2006
- P25. MC Phan-Huy, G. Laffont, V. Dewynter-Marty, P. Ferdinand, P. Roy, JM Blondy, D. Pagnoux, W. Blanc, B. Dussardier, "Fiber Bragg grating photowriting in microstructured optical fibers for sensing application based on refractive index measurement", *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*, vol. 5855 Part I, article number 31, p. 130-133, 2005
- P26. Johan Boulet, David Sabourdy, Agnès Desfarges-Berthelemot, Vincent Kermène, Dominique Pagnoux, Philippe Roy, Bernard Dussardier et Wilfried Blanc, "Coherent combining in an Yb-doped double-core fiber laser", *Optics Letters*, vol. 30, iss 15, pp. 1962-1964, 2005
- P27. P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karasek and B. Dussardier, "Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fibre amplifiers", *Optical and Quantum Electronics*, vol. 36, p. 201-212, 2004
- P28. H. Klein, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet, Ph. Dumas, "Self assembled monolayers of decanethiols on Au(111)/mica", *European Physical Journal B*, vol. 14, pp. 371, 2000
- P29. W. Blanc, C. Dujardin, J.C. Gâcon, C. Pédrini, B. Moine, A.N. Belsky, I.A. Kamenskikh, M. Kirm et

- G. Zimmerer, "On the role of the 4f-Lu level in the scintillation mechanism of cerium doped lutetium-based fluoride crystals", *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 150, pp. 41, 1999
- P30. W. Blanc, C. Dujardin, J.C. Gâcon, C. Pédrini, A.N. Belsky, I.A. Kamenskikh, C. Fouassier et S. Bourgeois, "Optical and scintillation properties of Ce³⁺ doped fluorides", *Proceedings de la conférence Scint'99, Moscou (Russie)*, 1999.
- P31. C. Dujardin, C. Pédrini, W. Blanc, J.C. van't Spijker, O.W.V. Frijns, C.W.E. van Eijk, P. Dorenbos, R. Chen, A. Fremout, F. Tallouf, S. Tavernier, P. Bruyndonckx at A.G. Petrosyan, "Optical and scintillation properties of large LuAlO₃:Ce³⁺ crystals", *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol 10, iss 13, pp 3061-3073, 1998
- P32. C. Dujardin, C. Pédrini, W. Blanc, J.C. van't Spijker, O.W.V. Frijns, C.W.E. van Eijk, P. Dorenbos, R. Chen, A. Fremout, F. Tallouf, S. Tavernier, P. Bruyndonckx at A.G. Petrosyan, "The study of small and large size LuAlO₃:Ce³⁺", *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 45, iss 3, pp 467-471, 1998

VI.2 Conférences invitées

- CI1. Bernard Dussardier, Wilfried Blanc, Valérie Mauroy, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Franck Mady, Mourad Benadessalam, Gérard Monnom, « In-situ grown erbium-doped dielectric nanoparticles in silica-based transparent optical fibers », *Photonics India*, 11-15 décembre 2010, Guwahati, Inde
- CI2. W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, R. Peretti, A.-M. Jurdyc, B. Jacquier, M.C. Paul, B. Pal, "Erbium spectroscopy in dielectric nanoparticles doped optical fibres", *Workshop C'Nano Indo-Français, Gurgaon (Inde)*, 12-16 octobre 2009
- CI3. B. Dussardier, W. Blanc, G. Monnom, R. Peretti, AM Jurdyc, B. Jacquier, M. Foret, "Erbium emission properties in nanostructured fibres", *Photonics 2008, International Conference on Fiber Optics and Photonics*, 13-17 décembre, New-delhi, Inde
- CI4. Bernard Dussardier, Wilfried Blanc, "Local environment of active dopants in silica optical fibres", *International Conference on Luminescence and its applications, ICLA-2008*, 13-16 février 2008, National Physical Laboratory, New Delhi, Inde
- CI5. V. Doya, C. Michel, P. Aschieri, W. Blanc, O. Legrand, F. Mortessagne, "Scar selection in an optical fibre", *International Workshop "Quantum Chaos and Localisation Phenomena"*, 26-27 mai 2007, Varsovie, Pologne
- CI6. Bernard Dussardier et Wilfried Blanc, "Alternative dopants for silica fibre amplifiers", 9th *International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 1-5 juillet 2007, Rome Italie
- CI7. Bernard Dussardier, Wilfried Blanc, "Novel Dopants for Silica-Based Fiber Amplifiers", *OFC*, 25-29 mars 2007, Anaheim, CA, USA
- CI8. Simpson D., Baxter G.W. Collins S.F., Gibbs W.E.K, Blanc W., Dussardier B., « Energy transfer process related to the S-band transition in Tm³⁺ doped silica fibres », *RFLS'05, Russian French Laser Symposium, Nice*, 21-23 septembre 2005
- CI9. D. Pagnoux, S. Février, P. Leproux, M.C. Phan Muy, A. Pryamikov, P. Vialle, V. Tombelaine, V. Couderc, P. Roy, J.L. Auguste, J.M. Blondy, G. Laffont, V. Dewinter-Marty, P. Ferdinand, B.

Dussardier, W. Banc, "Microstructured fibers for sensing applications", 17^{ème} International Conference on Optical Fibre Sensors (OFS-17), 23 – 27 Mai 2005, Bruges, Belgique

CI10. J.M. Blondy, J.L. Auguste, P. Roy, F. Gerome, P. Vialle, L. Labonte, G. Boutinaud, B. Faure, W. Blanc, F. Ubaldi, B. Dussardier and G. Monnom, "Fibres optiques silice de nouvelle génération : aspects technologiques ", in Actes de JNOG 2004 (23^{èmes} Journées Nationales d'Optique Guidée), Paris, France (Oct. 25-27 2004)

VI.3 Communications dans des congrès nationaux et internationaux

- C1. B. Nagaraju, M. Ude, S. Trzésien, B. Dussardier, R. K. Varshney, G. Monnom, W. Blanc, and B. P. Pal, « Design and fabrication of an asymmetric twin-core fiber directional coupler for gain-flattened EDFA », ACP 2011 (Asia Communications and Photonics Conference), 13-16 novembre 2011, Shanghai, Chine, oral
- C2. Pavel Honzátko, Anirban Dhar, Ivan Kasik, Ondrej Podrazky, Vlastimil Matejec, Pavel Peterka, Wilfried Blanc and Bernard Dussardier, « Preparation and characterization of highly-thulium and alumina doped optical fibers for single frequency fiber lasers », Photonics Prague, 24-26 août 2011, Prague, oral
- C3. V. Mauroy, W. Blanc, M. Ude, S. Trzesien, Luan Nguyen, B. Dussardier, « Nanostructuration de fibres optiques par croissance de particules d'oxyde dopées Er³⁺ », JNCO, 4-7 juillet 2011, Marseille, poster
- C4. Pavel Peterka , Ivan Kasik , Bernard Dussardier , Wilfried Blanc, « Modélisation d'un laser à fibre émettant à 800 nm », JNOG, 4-7 juillet 2011, Marseille, poster
- C5. Wilfried Blanc, Romain Peretti , Anne-Marie Jurdyc , Bernard Jacquier , Bernard Dussardier, « Signature spectroscopique d'une cristallisation de phosphate dans une préforme de fibre optique dopée erbium », JNOG, 4-7 juillet 2011, Marseille, poster
- C6. F. Sidirolou, W. Blanc, M. Kilburn, T. Nguyen, A. Roberts, B. Dussardier, G. Monnom, G. Baxter, "Improving the radial dopant distribution in silica optical fibres", ACOFT, 5-9 décembre 2010, Melbourne, Australie, oral.
- C7. Claire Michel, Valérie Doya, Sorin Tascu, Wilfried Blanc, Michèle Udé, Stan Trzesien, Olivier Legrand et Fabrice Mortessagne, " Contrôle actif de modes dans une fibre optique multimode chaotique", JNOG, 19-22 octobre 2010, Besançon, oral
- C8. Franck Mady, Mourad Benbdesselam, Yasmine Mebrouk, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, "Caractérisation du photo-noircissement des fibres optiques dopées ytterbium par thermoluminescence", JNOG, 19-22 octobre 2010, Besançon, poster
- C9. Valérie Mauroy, Wilfried Blanc, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Luan Nguyen et Bernard Dussardier, "Fibres optiques nanostructurées : contrôle de la taille des nanoparticules d'oxyde", JNOG, 19-22 octobre 2010, Besançon, poster
- C10. P. Peterka, I. Kasik, A. Dhar, B. Dussardier, W. Blanc, "Thulium-doped silica fibers with enhanced ³H₄ level lifetime: modelling the devices for 800-820 nm band", SPIE/COS Photonics Asia, 18-20 octobre 2010, Pékin, Chine, oral

- C11. P. Peterka, I. Kasik, B. Dussardier, W. Blanc, “Theoretical analysis of fiber lasers emitting around 810 nm based on thulium-doped silica fibers with enhanced $^3\text{H}_4$ level lifetime”, Europhoton, 29 août – 3 septembre 2010, Hamburg, Allemagne, poster
- C12. W. Blanc, V. Mauroy, M. Ude, S. Trzesien, L. Nguyen, P. Vennéguès, B. Dussardier, “Engineered properties in ceramized optical fibres”, 11th International Conference on the structure of Non-Crystalline Materials (NCM11), 27 juin – 2 juillet 2010, Paris, poster
- C13. F. Mady, M. Benabdesselam, W. Blanc, “Benefits of the thermally stimulated luminescence in the study of radiation-induced color centres in ytterbium-doped silica optical fibres”, 11th International Conference on the structure of Non-Crystalline Materials (NCM11), 27 juin – 2 juillet 2010, Paris, poster
- C14. Wilfried Blanc, Valérie Mauroy, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Luan Nguyen, Philippe Vennéguès, Bernard Dussardier, “Phase separated nanoparticles in optical fibers”, Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM 2010), 6-11 juin 2010, Avignon, oral
- C15. S.N.B. Bhaktha, P. Sebbah, W. Blanc, B. Dussardier, M. Ude, S. Trzesien, “Spectroscopic characterizations of nanostructured Er^{3+} -doped optical fibers : towards the development of a fibre random laser”, SPIE Photonics Europe, Bruxelles (Belgique), 12-16 avril 2010, poster
- C16. Wilfried Blanc, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Mégane Tahéraly, Luan Nguyen, Bernard Dussardier, “Fibres optiques nanostructurées : de nouvelles perspectives pour la silice.”, Coloq11, 7-9 septembre 2009, Mouans-Sartoux, poster
- C17. Claire Michel, Sorin Tascu, Valérie Doya, Olivier Legrand, Wilfried Blanc, Stanislaw Trzesien, Michèle Ude, Fabrice Mortessagne, “Amplificateur à scar fibré”, Coloq11, 7-9 septembre 2009, Mouans-Sartoux, poster
- C18. W. Blanc, M. Ude, S. Trzesien, M. Taheraly, L. Nguyen, B. Dussardier, “Transmission des fibres optiques nanostructurées en silice”, JNOG, 6-9 juillet 2009, Lille, France, poster
- C19. W. Blanc, M. Ude, S. Trzesien, M. Taheraly, L. Nguyen, B. Dussardier, “Nanoparticles in optical fibres, toward a control of the luminescence”, Future in light, Metz, 26-27 mars 2009, poster
- C20. Valérie Doya, Claire Michel, Sorin Tascu, Fabrice Mortessagne, Olivier Legrand, Pierre Aschiéri, Wilfried Blanc, Michèle Ude, “Mode selection using gain in a multimode chaotic fibre”, Photonics 2008, International Conference on Fiber Optics and Photonics, 13-17 décembre, New-delhi, Inde, oral
- C21. David A. Simpson, Greg W. Baxter, Stephen F. Collins, W.E. Keith Gibbs, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Gérard Monnom, “Up-conversion visible et infra-rouge dans des fibres en silice codopées $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ sous une excitation à 980 nm”, JNOG, 20-22 octobre 2008, Lannion, France, oral
- C22. W. Blanc, B. Dussardier, R. Peretti, A.M. Jurdyc, B. Jacquier, M. Foret, N. Dragomir, A. Roberts, “Broadening of the erbium emission in dielectric nanoparticles doped silica-based fibres”, ECOG 2008, 21-25 septembre 2008, Bruxelles, Belgique, oral
- C23. W. Blanc, B. Dussardier, R. Peretti, A.M. Jurdyc, B. Jacquier, M. Foret, N. Dragomir et A. Roberts, “Broadening of the erbium emission in dielectric nanoparticles-doped silica-based fibres”, Photonics Prague 2008, 27-29 août 2008, Prague, République Tchèque, oral
- C24. P. Peterka, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, D. Simpson, G. Baxter, “Estimation of energy

- transfer parameters in thulium- and ytterbium-doped silica fibers”, Photonics Prague, 27-29 août 2008, Prague, République Tchèque, oral
- C25. R. Peretti, A.M. Jurdyc, B. Jacquier, W. Blanc, B. Dussardier, “Spectroscopic characterization of Er³⁺ doped calco-silica nanoparticles in silica preform”, International Conference on Luminescence (ICL'08), 7-11 juillet 2008, Lyon, France, oral
- C26. M. Benabdesselam, F. Mady, M. Ude, S. Trzesien, W. Blanc, B. Dussardier, L. Labonté, M. Monnom, “Thermally Stimulated Luminescence and absorption spectra of some pure and Yb-doped silica preforms”, SiO₂ 2008, 30 juin-2 juillet 2008, Saint Etienne, France, poster
- C27. Pavel Peterka, Jiri Kanka, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Gérard Monnom, David Simpson, Greg Baxter, “Energy transfer in Tm/Yb silica fibers: characterization and modelling”, COST 299 meeting, Berlin, 5-7 février 2008, oral
- C28. Romain Peretti, Anne Marie Jurdyc, Bernard Jacquier, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Thomas Lee Sebastian, Mukul C. Paul, Francesco d’Acapito et Chiara Maurizio’ “Nanostructures d’oxydes dopés erbium dans des préformes de silice: spectroscopie de fluorescence résonnante », JNOG, 2-6 juillet 2007, Grenoble, oral
- C29. Wilfried Blanc, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Bernard Dussardier, Romain Peretti, Anne Marie Jurdyc, Bernard Jacquier, Francesco d’Acapito, Chiara Maurizio, “Nanostructures d’oxydes dopées erbium dans des préformes en silice”, Congrès général de la SFP, 9-13 juillet 2007, Grenoble, poster
- C30. David A. Simpson, W.E. Keith Gibbs, Greg W. Baxter, Stephen F. Collins, Tinh B. Nguyen, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Gérard Monnom, “Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped alumino-silicate fibre: potential for S-band optical amplification”, ACOFT 2007, 24-27 juin 2007, Melbourne, Australie, oral
- C31. Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Mukul C. Paul, “Er-doped oxide nanoparticles in silica-based optical fibers”, International Congress on Glass, 1-6 juillet 2007, Strasbourg, oral
- C32. Minh Châu Phan Huy, Guillaume Laffont, Véronique Dewynter, Pierre Ferdinand, Dominique Pagnoux, Philippe Roy, Bernard Dussardier, Wilfried Blanc, “Temperature compensation technique for Bragg gratings in microstructured optical fibers for sensing applications”, EWOFS 2007, Third European Workshop on Optical Fibre Sensors, 4-6 juillet 2007, Naples, Italie
- C33. S. R. Lüthi, A. S. L. Gomes, M. L. Sundheimer, B. Dussardier, W. Blanc, P. Peterka, “Distributed gain in a Tm-doped silica-fiber – experiment and modeling”, CLEO Europe IQEC 2007, 17-22 juin 2007, Munich (Allemagne), oral
- C34. F. d’Acapito, C. Maurizio, P. Mukul, Th. L. Sebastian, W. Blanc, B. Dussardier, “Role of CaO addition in the local order around Erbium in SiO₂-GeO₂-P₂O₅ fiber preforms”, E-MRS Spring Meeting, 28 mai au 1er juin 2007, Strasbourg, poster
- C35. W. Blanc, M.C. Paul, Th. S. Lee, M. Ude, S. Trzesien, B. Dussardier, “Nanoparticules d’oxyde par démixtion dans les fibres optiques en silice dopées: premières observations”, JNOG, 7-9 novembre 2006, Metz, oral
- C36. C. Michel, V. Doya, F. Mortessagne, O. Legrand, P. Aschiéri, W. Blanc, M. Ude, “Excitation sélective des modes d’une fibre chaotique multimode par amplification optique”, JNOG, 7-9 novembre 2006, Metz, poster

- C37. W. Blanc, C. Michel, B. Faure, M. Ude, B. Dussardier and G. Monnom, «thulium ion environment in a silica fibre », XIème International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 29/10 au 2/11/06, Rhodes, poster
- C38. Wilfried Blanc, Claire Michel, Thomas Lee Sebastian, Basile Faure, Michèle Ude, Bernard Dussardier and Gérard Monnom, “Impact of Aluminium on the 1.47 μm emission efficiency in a Thulium-doped silica fibre”, European Conference on Optical Communication, 24-28 septembre 2006, Cannes (France), oral
- C39. Claire Michel, Valérie Doya, Pierre Aschiéri, Wilfried Blanc, Olivier Legrand, Fabrice Mortessagne, “Light amplification of scar in a optical fibre”, European Conference on Optical Communication, 24-28 septembre 2006, Cannes (France), poster
- C40. C. Michel, V. Doya, O. Legrand, F. Mortessagne, W. Blanc, P. Aschieri « Amplification optique d’un scar », 10èmes Journées de la Matière Condensée, Colloque Imagerie, Communication et Désordre, 28 août - 1^{er} septembre, Toulouse (France), poster
- C41. Pavel Peterka, Václav Kubeček, Ivan Kašík, Vlastimil Matějec, Wilfried Blanc, Basile Faure, Bernard Dussardier and Gérard Monnom, “Thulium-doped silica-based optical fibers for cladding pumped fiber amplifiers”, 4th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials, Prague, 26-30 juin 2006, poster
- C42. V. Zeqaj, D.A.Simpson, T.B.Nguyen, G.W.Baxter, S.F.Collins, W.Blanc, B.Dussardier and G.Monnom. “Absorption and emission characteristics of thulium doped silica fibre”, ACOLS 2005, Rotorua, New Zealand, 5-9 Decembre 2005, poster
- C43. D.A.Simpson, G.W.Baxter, S.F.Collins, B.Dussardier, G.Monnom and W. Blanc, “ Host composition effects on luminescence decay of the 3F4 and 3H4 energy levels of Tm³⁺-doped silica fibres”, ACOLS 2005, Rotorua, New Zealand, 5-9 Decembre 2005, poster
- C44. Wilfried Blanc, Claire Michel, Basile Faure, Michèle Ude, Bernard Dussardier et Gérard Monnom, « Environnement des ions thulium dans une fibre en silice dopée avec de l’aluminium », JNOG, 8-10 novembre 2005, Chambéry, oral
- C45. G. Laffont, M.C. Phan-Huy, V. Dewynter-Marty, P. Ferdinand, Ph. Roy, J.M. Blondy, D. Pagnoux, W. Blanc et B. Dussardier, « Sélection de modes d’ordre supérieur par réseaux de Bragg en angle inscrits dans une fibre microstructurée. Applications à la réfractométrie et à l’imagerie modale », JNOG, 8-10 novembre 2005, Chambéry, poster
- C46. Johan Boulet, Agnès Desfarges-Berthelemot, Vincent Kermène, Dominique Pagnoux, Philippe Roy, Bernard Dussardier et Wilfried Blanc, « Combinaison Cohérente dans un laser fibré à deux cœurs dopés Yb », JNOG, 8-10 novembre 2005, Chambéry, oral
- C47. David A. Simpson, Greg W. Baxter, Stephen F. Collins, W. E. Keith Gibbs, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier et Gerard Monnom, “Energy Transfer Processes Related to the S-Band Transition in Tm³⁺ Doped Silica Fibres”, ECOC, 25-29 Septembre 2005, Glasgow, Ecosse, poster
- C48. C. Michel, W. Blanc, B. Faure, B. Dussardier, M. Ude et G. Monnom, « Influence of Al on Tm³⁺ environment through decay curves analysis », RFLS’05, Russian French Laser Symposium, Nice, 21-23 septembre 2005, poster
- C49. D. Simpson, G. Baxter, S. Collins, W. Gibbs, W. Blanc, B. Dussardier and G. Monnom, « Energy

- transfer process in Tm^{3+} doped silica fibres relevant to an S-band amplifier », ACOFT, 4-6 Juillet 2005, Sydney, Australie, oral
- C50. W. Blanc, P. Peterka, B. Faure, B. Dussardier, G. Monnom, I. Kasik, J. Kanka, D. Simpson and G. Baxter, « Characterization of a thulium-doped silica-based optical fibre for S-band amplification », Photonics Prague, 8-11 June Prague, 2005, oral
- C51. M.C. Phan Muy, G. Laffont, V. Dewinter-Marty, P. Ferdinand, P. Roy, J-M. Blondy, D. Pagnoux, W. Blanc, and B. Dussardier, "Fiber Bragg grating photowriting in microstructured optical fibers for sensing application based on refractive index measurement", 17^{ème} International Conference on Optical Fibre Sensors (OFS-17), 23 – 27 Mai 2005, Bruges, Belgique, oral
- C52. Simpson D A, Baxter G W, Collins S F, Gibbs K, Blanc W, Dussardier B and Monnom G, 2005. "Energy transfer up-conversion in Tm-doped silica fibres", 16th Biennial Congress of the Australian Institute of Physics incorporating the Conference of the Australian Optical Society, Canberra, Abstracts p. 104, 31 janvier – 4 février 2005, poster
- C53. M.C. Phan Huy, G. Laffont, V. Dewynter-Marty, P. Ferdinand, P. Roy, J.-M. Blondy, D. Pagnoux, B. Dussardier, W. Blanc, "Inscription de transducteurs à réseaux de Bragg dans des fibres microstructurées pour des applications en réfractométrie", in Actes de JNOG 2004 (23^{èmes} Journées Nationales d'Optique Guidée), Paris, France (Oct. 25-27 2004), pp 33-35, oral
- C54. D. Simpson, T. Nguyen, G. Baxter, S. Collins B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, "Thulium-doped silica fiber for S-band amplifiers: pump power and host composition effect on the $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ band", EPS-QEOD Europhoton Conference on Solid-State and Fiber Coherent Light Sources (Europhoton'04), Lausanne, Switzerland (Aug. 29- Sept. 3, 2004), poster
- C55. Rollinson C M, Wade S A, Pal S, Mandal J, Sun T, Grattan K T V, Blanc W, Dussardier B, Monnom G, Baxter G W and Collins S F, 2004. "Photosensitivity of tin-doped aluminosilicate optical fibre", Proc. 29th Australian Conference on Optical Fibre Technology, , July 5-8, Canberra (ANU, ACT Australia), poster
- C56. B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom and P. Peterka, "Thulium-doped silica-fibre based S-band amplifier with increased efficiency by aluminium codoping" in Optical Amplifier and their Applications (OAA), San Francisco, USA (June 27–30, 2004), paper OWC2, oral
- C57. Simpson D A, Nguyen T B, Baxter G W, Collins S F, Dussardier B, Monnom G, Faure B, Peterka P and Blanc W, 2003, "Pump power and host composition effects on the 3H_4 and 3F_4 energy levels in thulium doped silica fibres", Australasian Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy 2003, 1st - 4th December 2003, Melbourne, Australie
- C58. Simpson D A, Nguyen T B, Baxter G W, Collins S F, Dussardier B, Monnom G, Faure B, Peterka P and Blanc W, 2003, "Annealing effects on the 3H_4 energy level in thulium doped silica fibres", Australasian Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy 2003, 1st - 4th December 2003, Melbourne, Australie
- C59. B. Faure, W. Blanc, P. Peterka, A. Ibrahim, B. Dussardier, G. Monnom, "Fibre optique en silice dopée au thulium pour la réalisation d'un amplificateur dans la bande S", in Actes de JNOG 2003 (Journées nationales d'Optique Guidée), Valence, France (12-14 Nov. 2003), pp105-107, oral
- C60. P. Peterka, W. Blanc, B. Faure, B. Dussardier, G. Monnom, "Modélisation de l'amplificateur à fibre

- de silice dopée thulium", COLOQ8 (8ème Colloque sur les Lasers et l'Optique Quantique), Toulouse, France (3-5 Sept 2003), poster
- C61. P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karasek, B. Dussardier, "Theoretical modelling of S-band thulium-doped fibre amplifiers", Proc. 11th International Workshop on Optical Waveguide Theory and Numerical Modelling (OWTNM 2003, ISBN 80-01-02720-1), April 4-5th 2003, Prague, p130, poster
- C62. H. Klein, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet et Ph. Dumas, "Au(111) on Mica films for self assembled decanethiols monolayers", STM'99, Corée, 1999, oral
- C63. H. Klein, C. Fauquet-Ben Ammar, W. Blanc, Ph. Dumas et F. Salvan, "Au (111) on mica films for self assembled decanethiols monolayers", ACSIN 5, Aix-en-Provence (France), 1999, poster
- C64. W. Blanc, C. Dujardin, J.C. Gâcon, C. Pédrini, A.N. Belsky, I.A. Kamenskikh, C. Fouassier et S. Bourgeois, « Optical and scintillation properties of Ce³⁺ doped fluorides », Scint'99, Moscou (Russie), 1999, oral
- C65. AN Belsky, C. Dujardin, C. Pédrini, A. Petrosyan, W. Blanc, J.C. Gâcon, E. Auffrey et P. Lecoq, « Status of development of yap-luap mixed scintillators. Optical, luminescence and light yield studies », 5th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (Scint'99), Moscou, Russie, 16 - 20 Aug 1999, pp.363-368, oral
- C66. W. Blanc, C. Dujardin, J.C. Gâcon, C. Pédrini, A.N. Belsky et I.A. Kamenskikh, « On the role of the 4f-Lu level in the scintillation mechanism of cerium doped lutetium-based fluoride crystals », Eurodim'98, Keele (UK), 1998, poster
- C67. W. Blanc, C. Dujardin, J.C. Gâcon, C. Pédrini, A.N. Belsky et I.A. Kamenskikh, « On the role of the 4f-Lu level in the scintillation mechanism of cerium doped lutetium-based fluoride crystals », ICFE3, Paris (France), 1997, poster

VI.4 Chapitre de Livre

- L1. Bernard Dussardier, Wilfried Blanc et Pavel Peterka, "Tailoring of the local environment of active ions in rare-earth- and transition-metal-doped optical fibres, and potential applications ", Ed. Intech, accessible en ligne en *open access* (2012)

VI.5 Communications dans des Ateliers, "Journées", ...

- A1. Wilfried Blanc, "Nanostructuration des fibres optiques : vers une luminescence "à la carte"", 1ère Journée des Jeunes Chercheurs Azuréens en Sciences des Matériaux, Ecole des Mines Paristech Sophia Antipolis (CEMEF), 17 novembre 2009, présentation orale
- A2. W. Blanc, B. Dussardier, R. Peretti, A.-M. Jurdyc, B. Jacquier, M. Foret, N. Dragomir, A. Roberts, "Characterization and optical properties of Er-doped nanostructured optical fibers", réunion du COST299, Wroclaw (Pologne), Septembre 2009, oral
- A3. Wilfried. Blanc, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Bernard Dussardier, "Contrôle de la luminescence dans des fibres optiques par nanostructuration", Journées Scientifiques du C'Nano PACA,

Porquerolles, 2009, oral

- A4. Wilfried. Blanc, Bernard Dussardier, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Gérard Monnom, “Nanoparticules diélectriques dans une fibre optique en silice – Vers un contrôle de la luminescence”, Journées Scientifiques du C’Nano PACA, Porquerolles, 28-30 avril 2008, oral
- A5. Michel C., Doya V., Aschiéri P., Blanc W., Legrand O., Mortessagne F., « Orbites périodiques et balafres d'une fibre optique », 3ème rencontre du GDR DYCOEC Dynamique et Contrôle des Ensembles Complexes, « Auto-organisation et dynamiques spatio-temporelles », Beaulieu, 4-5 février 2008
- A6. Fabrice Mortessagne, Claire Michel, Valérie Doya, Pierre Aschiéri, Wilfried Blanc, « Optical Scar Amplification », Summer school in Cargèse (France), Imaging, Communication and Disorder, du 12 au 17 juin 2006, oral
- A7. Valérie Doya, Fabrice Mortessagne, Pierre Aschiéri, Wilfried Blanc, « Fibroscopie du chaos ondulatoire », mini-colloque « Ondes non linéaires : quoi de neuf ? », Paris, 8 mars 2006, conférence invitée
- A8. M.-C. Phan Huy, G. Laffont, V. Dewynter-Marty, V. Simic, P. Ferdinand, Ph. Roy, J.-M. Blondy, D. Pagnoux, W. Blanc et B. Dussardier, « Projet Monte Cristo », Journées du Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche, 19-20 décembre 2005, Paris, France, poster
- A9. I. Kasik, P. Peterka, V. Matejec, B. Vransky, J. Mrazek, B. Dussardier, W. Blanc, B. Faure et G. Monnom, « Unconventionnaly Thulium Doped silica Fiber Amplifiers (TDFA) for S-band optical telecommunications », Innovation 2005, Prague, République Tchèque, 29 novembre - 2 décembre 2005, oral
- A10. H. Klein, W. Blanc et Ph. Dumas, « Monocouches auto-assemblées de décanethiols sur Au(111) : vers un système mixte », Forum des Microscopies à Sonde Locale, Autrans (France), 1999, oral
- A11. W. Blanc, C. Dujardin, J.C. Gâcon, C. Pédrini, A.N. Belsky, I.A. Kamenskikh, C. Fouassier et S. Bourgeois, « Comparative spectroscopic study of Lutetium-based and Lutetium-free Ce³⁺-doped scintillating materials » 4^{ème} Workshop Franco-Israélien, Lyon, 1999, oral

VI.6 Séminaires

- S1. W. Blanc, B. Dussardier, M. Ude, S. Trzesien, G. Monnom, « Nanoparticules diélectriques dans une fibre optique en silice. Vers un contrôle de la luminescence », CRMCN (Marseille), 2008
- S2. B. Faure, C. Michel, M. Ude, F. Ubaldi, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, I. Kasik, D. Simpson and G. Baxter, “An overview on silica-based Thulium-Doped Fibre Amplifier”, IIT Delhi (Inde), 2006
- S3. W. Blanc, “Scintillateurs et luminophores, tout devient visible”, LPMC (Nice), 2002
- S4. W. Blanc, “Mécanismes de scintillation dans des cristaux fluorés dopés Ce³⁺”, CRHEA (Sophia-Antipolis), 2001

VI.7 Communications de vulgarisation scientifique

- V1. Gilles Bogaert, Wilfried Blanc, “La mesure de la vitesse de la lumière à Nice par Henri Joseph Anastase Perrotin”, *Reflète de la Physique*, vol. 26, p.20-23, 2011
- V2. Wilfried Blanc, “Les fibres optiques”, Conférence Grand Public donnée dans le cadre de la Fête de la Science, Nice, 2009
- V3. Wilfried Blanc, “Les fibres optiques au quotidien”, Conférence Grand Public donnée dans le cadre de la Fête de la Science, Nice, 2008

VI.8 Brevets

- B1. Capteur à base de fibre optique microstructurée et à réseau de Bragg. Demande internationale n° PCT/EP2007/055823, déposé le 13 juin 2006, Déposants: CEA, co-déposants: CNRS, Inventeurs: Minh Chau Phan Huy, Véronique Dewynter-Marty, Guillaume Laffont, Pierre Ferdinand, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Dominique Pagnoux, Philippe Roy
- B2. Matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant comme additif un silicate de baryum et de magnésium, Wilfried Blanc, Claude Ceintrey, Claude Fouassier, Thierry Le Mercier, Brevet R02141 (2003)
- B3. Silicate de baryum et de magnésium dopé par du praséodyme, son utilisation en luminescence et comme additif anti-UV et dans des matériaux transformant la lumière, Wilfried Blanc, Claude Fouassier, Thierry Le Mercier, Brevet R02142 (2003)

VII. CURRICULUM VITAE DÉTAILLÉ

VII.1 État civil

Wilfried Blanc

Né le 5 octobre 1973 à Paris (75)

Nationalité Française

Célibataire, 1 enfant

VII.2 Situation actuelle

Chargé de Recherche 1ère classe CNRS

Section CoNRS : 8, Micro et nano-technologies, électronique, photonique, électromagnétisme, énergie électrique

Affecté au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (UMR 7336)

mél : wilfried.blanc@unice.fr

téléphone : 04 92 07 67 99

fax : 04 92 07 67 54

VII.3 Cursus

- 2002 affectation au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Nice, UMR 7336) en tant que CR2-CNRS (passage au grade de CR1 en 2006)
- 2001-2002 « Luminophores pour excitation bleu-UV », stage de post-doctorat co-encadré par Claude Fouassier à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (Bordeaux, UPR9048) et Thierry Lemerrier (Rhodia, Aubervilliers)
- 1998-1999 « Monocouches auto-assemblées sur surface d'or », stage effectué dans le cadre du Scientifique du contingent sous la direction Philippe Dumas au Groupe de Physique des États Condensés (associé depuis au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, UPR3118)
- 1996-2000 « Processus de scintillation dans des matériaux fluorés à base de lutécium activés au cérium trivalent », thèse de doctorat de 3ème cycle co-encadrée par Jean-Claude Gâcon et Christophe Dujardin au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (UMR5620)
- 1996 DEA « Constituants Élémentaires de la Matière », Université Claude Bernard Lyon 1
- 1995 Maîtrise de Physique, Université Claude Bernard Lyon 1

VII.4 Description succincte des travaux de thèse

Les matériaux scintillateurs sont utilisés pour convertir un rayonnement de haute énergie (rayons X, γ , ...) en un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge. Dans le cadre d'une recherche de nouveaux matériaux scintillateurs denses et rapides, des composés à base de lutécium activés au cérium trivalent sont développés. Le but de ce travail de thèse était de mettre en évidence le rôle du lutécium dans les processus assurant les transferts d'énergie entre la matrice cristalline et l'ion Ce^{3+} responsable de la fluorescence. Deux couples de fluorures ont été étudiés : $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ / $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ d'une part, $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ / $\text{LuF}_3:\text{Ce}^{3+}$ d'autre part.

Les expériences ont nécessité l'utilisation du rayonnement synchrotron et ont été réalisées au LURE (Orsay, France, devenu depuis Soleil), au SRS (Daresbury, Angleterre) et à DESY (Hambourg, Allemagne). Les mécanismes d'excitation du cérium ont été étudiés grâce à l'enregistrement de spectres d'absorption, d'émission, d'excitation, de réflectivité et à des mesures de cinétiques de fluorescence aussi bien à température ambiante qu'à basse température.

L'analyse des résultats obtenus pour chaque échantillon a permis d'estimer la largeur de la bande interdite (de l'ordre de 11-12 eV) ainsi que de mettre en évidence l'existence d'émissions intrinsèques à la matrice à basse température.

Dans le domaine d'énergie compris entre 12 et 30 eV, l'intensité d'émission du cérium est supérieure dans les composés à base de lutécium, à température ambiante comme à basse température. Ceci est expliqué par un nombre de trous auto-piégés moins importants dans ces composés, ce qui est favorable à un meilleur mécanisme de capture séquentielle par le centre luminescent.

VII.5 Liste des financements de projets depuis 2002

2011-2013 – « PARADYSIO »,

Financement ANR « Jeune Chercheur – Jeune Chercheuse », porté par Franck Mady (LPMC), en collaboration avec le Laboratoire des Solides Irradiés (CNRS, CEA, École Polytechnique, Palaiseau). Ce projet porte sur l'étude du photo-noircissement induit par un rayonnement optique ou ionisant dans des fibres optiques dopées Yb.

2011-2013 - « HAPoLO »

Financement par la Fondation EADS, porté par Franck Mady (LPMC), en collaboration avec l'Institut d'Électronique du Sud (Montpellier) et l'Institute of Photonics and Electronics (Prague, République Tchèque). Le projet porte sur le noircissement induit par des radiations ionisantes dans des lasers à fibre de haute puissance dopés Er pour des applications dans le spatial.

2011-2012 « HIPOFIL »

Financement par la Royal Society et le CNRS, porté par Bernard Dussardier (LPMC), en collaboration avec l'Optoelectronic Research Center (Southampton, Royaume-Uni). Ce projet porte sur l'étude du photo-noircissement induit par un rayonnement optique dans des fibres optiques dopées Yb.

2010-2012 - Lasers de forte puissance à fibre dopée au thulium émettant à 800 nm

Financement PICS-CNRS, porté par Wilfried Blanc, en collaboration avec l'Institute of Photonics and Electronics (Prague, République Tchèque).

2006-2008 « Chaos On Line »

Financement ANR « Jeune Chercheur – Jeune Chercheuse », porté par Valérie Doya (LPMC). Ce projet portait sur l'étude de la propagation d'onde dans un milieu chaotique, à savoir une fibre optique en forme de D.

2005-2008 R & D en fibres spéciales et composants pour communications optiques

Programme de Recherche en Réseau (P2R) France-Inde, coordinateur français : Gérard Monnom (LPMC), en collaboration avec XLIM (Limoges), L2C (Montpellier), LPCML (Villeurbanne), IIT Delhi (Inde), IIT Roorkee (Inde), CGCRI (Calcutta, Inde) et C-dot (Inde).

2005-2008 FOCALASE

financement ANR programme « Blanc », porté par Philippe Roy (XLIM, Limoges), en collaboration avec XLIM (Limoges) et PhLAM (Lille). Le projet portait sur des fibres optiques composites amplificatrices pour des applications aux lasers de très forte puissance.

2005 NanoSepFO

Financement Action Thématique et Incitative sur Programme ATIP-CNRS, porté par Bernard Dussardier (LPMC). Le sujet concernait la réalisation et caractérisation de fibres optiques contenant des nanoparticules d'oxydes dopées d'ions de terres rares.

2004-2006 Characterisation of thulium doped silica fibres for fibres amplifiers

Programme d'Action Intégré Barrande (Ministères des Affaires étrangères et européennes (MAEE) et de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (MESR)), porté par Bernard Dussardier, en collaboration avec l'Institute of Photonics and Electronics (Prague, République Tchèque).

2003-2006 MONTE CRISTO

Financement Action Concertée Incitative ACI-NMAC (Minsitère de la Recherche), porté par Pierre Ferdinand (CEA, Saclay). Ce projet portait sur la mesure de paramètres physico-chimiques à l'aide de micro-dispositifs utilisant les technologies émergentes des fibres à cristaux photoniques, des transducteurs à réseaux de Bragg et des polymères fonctionnalisés.

2003-2006 amplification optique de puissance : nouvelles fibres actives microstructurées à profil de gain transverse discrétisé

Financement Action Concertée Incitative ACI-Jeune Chercheur (Minsitère de la Recherche), porté par Vincent Kermène (XLIM, Limoges)

2003-2004 Tm-doped optical fibers

Programme d'Action Intégré CNRS-Australian Research Council, porté par Gérard Monnom, en collaboration avec le Photonics Research Group (ex Optical Technology Research Laboratory) (Victoria University, Melbourne, Australie)

VII.6 Activités d'enseignement

Deux ans après mon arrivée au laboratoire, j'ai eu l'occasion en 2004 d'intervenir en première année du Master Physique des Matériaux, Mécaniques et Modélisation Numérique (20 h/an) et en Master 2 Professionnel Matériau Qualité Management (15 h/an) pour des cours de communication scientifique. En 2010, j'ai été contacté par les responsables de la Licence 3 Professionnelle Dosimétrie et Radioprotection Médicales (16 h/an) et du Master 2 Professionnel Génie Bio-Médical (12 h/an) pour intervenir aussi pour des cours de communication scientifique. Ses cours portent sur les présentations orales et la rédaction de rapports ou d'articles. Au titre de ce cours, je suis sollicité chaque année pour participer aux jurys de soutenance de stage de ces différentes formations.

Depuis 2006, j'encadre deux binômes par an pour un TP d'une journée consacré aux fibres optiques. A cette occasion, les étudiants, en première année d'un Master de physique (Master Oméga), manipulent pour la première fois des fibres optiques. Deux expériences sont mises en œuvre : mesure de la longueur d'onde de coupure d'une fibre standard télécoms (type SMF28) en enroulant la fibre autour de deux cercles de diamètres différents et mesure de l'absorption induite par la présence de l'erbium (Er^{3+}) par la méthode du *cut-back*.

En 2011, j'ai eu l'occasion d'intervenir pendant 30 h pour donner un cours sur les fibres optiques à des étudiants en première année du Master Oméga.

Tous ces enseignements sont dispensés au sein de l'Université de Nice-Sophia Antipolis.

VII.7 Encadrement d'activités de recherche

VII.7.1 Post-docs

2011-2012 Krishan Kumar (co-encadrement à 50 % avec Bernard Dussardier). Ce stage porte sur le thème « fibre laser à 800 nm ». Financement dans le cadre du programme EMMA (Erasmus Mundus Mobility with

Asia) de l'Université de Nice-Sophia Antipolis.

2006 Mukul C. Paul (co-encadrement à 50 % avec Bernard Dussardier). Son stage post-doctoral a porté sur la synthèse de nanoparticules à base de calcium dans les fibres optiques. Son travail a concerné la caractérisation d'échantillons de préforme (MEB, EDX, spectroscopie de Er^{3+}). Financement : BOYSCAST Fellowship du Department of Science and Technology of India.

2005-2006 Thomas Lee Sebastian (co-encadrement à 50 % avec Bernard Dussardier). Ce stage a été consacré principalement à des analyses spectroscopiques (mesures de spectres d'émission, d'absorption, de durées de vie de fluorescence) dans des échantillons de préformes contenant des nanoparticules ou dans des fibres dopées aux ions Tm^{3+} pour l'analyse multi-site. Financement du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

VII.7.2 Thèse

2009-2012 co-encadrement avec Bernard Dussardier du travail de thèse de Valérie Mauroy. Son sujet concerne le thème « nanoparticules dans les fibres optiques », et plus particulièrement la synthèse et la caractérisation des nanoparticules. Cette thèse est financée grâce à une allocation de recherche attribuée par le Ministère de l'Enseignement et de la Recherche au titre des Thématiques Prioritaires.

De 2002 à 2005, bien que n'étant pas l'encadrant officiel de Basile Faure, j'ai naturellement travaillé étroitement avec lui au cours de son travail de thèse sur les fibres amplificatrices dopées Tm^{3+} (pour l'amplification à 1,47 μm), aussi bien à la conception, la fabrication que la caractérisation. Et malgré la distance (mais avec un séjour de trois semaines à Melbourne), les discussions furent nombreuses avec David Simpson tout au long de sa thèse sur les fibres dopées Tm^{3+} (2003-2006).

VII.7.3 Master 1 et 2

Les stages de M1 et M2 durent 3 et 6 mois, respectivement.

2008 *Amplificateurs à fibres optiques dopées aux nanoparticules diélectriques*

Sylvain Merelle, M1 Chimie des matériaux, Montpellier (co-dir. avec Marie Foret, L2C Montpellier),

Le but de ce stage était de tester la potentialité de différentes techniques d'analyse (AFM, Raman, ATD, ...) sur des échantillons de préforme dont le cœur contenait des particules à base de Ca.

2007 *Nanoparticules dans les fibres optiques*

Arnaud Crassous, M1 Oméga, Nice,

Le but de ce stage était de caractériser l'atténuation dans des préformes et des fibres et de relier ces mesures à la taille des particules présentes dans le cœur.

2006 *Fluorescence de préformes de fibres optiques contenant des nanoparticules*

Max Weigel, M1 Oméga, Nice,

Au cours de ce stage, l'étudiant a mis en place un banc de mesure de fluorescence dans des échantillons de préforme.

- 2006 *Nanostructuration compositionnelle par séparation de phase dans les fibres optiques*
Fouad Bacher, M2 Oméga, Nice,
Ce stage a été l'occasion de s'initier aux caractérisations des échantillons de préformes par MEB.
- 2005 *Les fibres optiques dopées au thulium et à l'aluminium*
Claire Michel, M1 Oméga, Nice,
Ce stage a été l'occasion de développer le modèle d'analyse des déclins de fluorescence associé à la multiplicité des sites de Tm^{3+} .
- 2004 *Aluminium+germanium = la solution pour augmenter le gain dans une fibre amplificatrice en silice dopée au thulium ?*
Aurore Keller, M1 Oméga, Nice
Ce stage a été centré sur la fabrication et la caractérisation de fibres optiques dopées Tm^{3+} et aluminium.
- 2003 *Fabrication et caractérisation des fibres optiques dopées au thulium et à l'antimoine*
Adel Ibrahim, M2 Oméga, Nice
Ce stage a été l'occasion de tester le dopage à l'antimoine et de mettre en œuvre une nouvelle technique de dopage.

VII.7.4 Licence 3

les stages de troisième année de Licence de Physique (Université de Nice-Sophia Antipolis) se déroulent sur 12 semaines, à raison d'une journée par semaine. Le but de ce stage n'est pas d'obtenir des résultats mais de comprendre la physique sous-jacente au sujet ou une technique de caractérisation.

- 2010 *La thermoluminescence : application à l'étude des défauts induits dans des verres de silice*
Solene Pesch, Yassine Bouras, Licence 3 Physique, Nice (co-dir. avec Franck Mady, LPMC).
Au cours de ce stage, les étudiants se sont familiarisés avec la thermoluminescence en caractérisant des échantillons de préformes irradiés par des rayons X.
- 2009 *Absorption dans des échantillons de préformes*
Stéphane Kouadio, Abdellatif Ansari, Julien Gabriele, Licence 3 Physique, Nice (co-dir. avec Mourad Benabdesselam, LPMC)
Au cours de ce stage, les étudiants ont appris le fonctionnement d'un appareil (Varian CARY 5) permettant de mesurer les spectres d'absorption dans un échantillon massif.
- 2008 *Réalisation d'un fibroscope*
Ornella Damiani, Ludovic Garacci, Cécilia Magnet, Licence 3 Physique, Nice
Ce stage a été l'occasion d'appréhender le guidage de la lumière dans les fibres optiques.
- 2007 *Les télécommunications optiques*
Smaïl Ameur, Maher Alaili, Amar Bouya, Licence 3 Physique, Nice (co-dir. avec Laurent Labonté, LPMC)
Ce stage avait pour but de concevoir des expériences de vulgarisation portant sur le guidage de la lumière dans les fibres optiques et les télécommunications optiques.

- 2006 *Fabrication et caractérisation d'une préforme pour une fibre optique Télécom*
Elise Enjalbert, Carole Fichter, Anaïs Scursoglio, Licence 3 Physique, Nice
Au cours de ce stage, les étudiants ont suivi la fabrication d'une préforme MCVD et d'une fibre optique et se sont initiés à la mesure des profils d'indice de réfraction.
- 2005 *Atténuation dans une fibre optique*
Delphine Macocco-Olivari, Emmanuelle Peltier, Licence 3 Physique, Nice
Ce stage portait sur la mesure de l'atténuation dans une fibre optique par la technique de *cut-back*.

VII.7.5 DUT

Les stages de DUT (Diplôme Universitaire de Technologie, niveau Bac+2) ont une durée de 3 mois. Ces formations ont une vocation professionnelle. Les stages sont, pour la plupart des étudiants, l'occasion d'appréhender le monde industriel. Thomas Romero (pour des raisons personnelles) et Mégane Tahéraly (sur recommandation de Thomas Romero) m'ont contacté pour des stages au cours desquels ils se sont familiarisés avec des techniques de caractérisation.

- 2009 *Caractérisation de nanoparticules dans des fibres optiques par microscopie électronique à balayage*
Mégane Tahéraly, DUT Mesures Physiques, Marseille, (co-encadrement avec Luan Nguyen, CRHEA)
- 2008 *Mesures de durées de vie dans des fibres optiques dopées Yb^{3+}*
Thomas Romero, DUT Mesures Physiques, Marseille

VII.7.6 TIPE

A trois reprises, j'ai été contacté par des élèves de terminales scientifiques dans le cadre de leur Travail d'Initiative Personnelle Encadrée. Le TIPE est une épreuve obligatoire pour la plupart des concours d'entrée aux Grandes Écoles. Leur prise de contact était motivée par la recherche de bibliographie dans le domaine des fibres optiques.

VII.8 Responsabilités collectives et Animation de la recherche

De 2003 à 2008 (date de disparition des CS), j'étais membre suppléant de la Commission de Spécialistes de la 63ème section de l'Université de Nice-Sophia Antipolis. Je fais maintenant parti du vivier des membres internes de la Commission de Sélection.

Membre élu du Conseil du Laboratoire depuis 2004.

Chargé de communication pour le laboratoire depuis 2010.

Membre du Bureau du C'Nano PACA pour l'organisation des Écoles et Congrès depuis 2009.

Jurys de recrutement :

- 2010 Doctorant à l'Université de Nice - Sophia Antipolis pour l'École Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées
- 2010 Assistant Ingénieur (Mécanique) pour l'Université de Nice-Sophia Antipolis, concours interne
- 2009 Ingénieur de Recherche pour l'Université de Nice-Sophia Antipolis, concours externe

Activité éditoriale :

Rapporteur pour des revues internationales : Optics Express, Optics Letters, Journal of the Optical Society of America – B, Applied Optics (élevé en 2011 au grade du Thermo Bleu par l'OSA pour avoir référé plus de 5 publications dans l'année), Journal of Non-Crystalline Solids.

Éditeur associé pour un numéro spécial dans la revue International Journal of Nanotechnology consacré au C'Nano PACA (novembre 2011).

Rapporteur pour des appels à projets

En 2006 et 2007, le collège des experts de l'Australian Research Council m'a nommé « Expert of International Standing » afin de référer sur des demandes de financements de projets.

Rapporteur et membre de jurys

- 2007 Goh Xiao Ming, Master, Melbourne University, Melbourne, Australie (rapporteur externe)
- 2005 Basile Faure, membre invité au jury de thèse
- depuis 2 projets/an de Master 2 Pro Matériau Qualité Management
- 2004 2 projets/an de Master 1 Physique des Matériaux, Mécanique et Modélisation Numérique

Organisation de conférences / journées scientifiques

- 2011 Journées Scientifiques du C'Nano PACA, Porquerolles
- 2010 Journées Scientifiques du C'Nano PACA, Porquerolles
- 2009 Journées Scientifiques du C'Nano PACA, Porquerolles
- 2009 membre du Comité Local d'organisation de Coloq'11 (Mouans-Sartoux (06))
- 2005 participation à l'organisation de RFLS Nice (Russian-French Laser Symposium)

VII.9 Diffusion de la culture scientifique

Depuis mon arrivée au LPMC en 2002, j'interviens dans de nombreuses actions de vulgarisation scientifique. Ainsi, chaque année, je participe à la « Fête de la Science », aussi bien pour l'animation du stand du LPMC que pour son organisation. Par ailleurs, pour les éditions 2008 et 2009, j'ai été invité à donner une conférence grand public. En 2008, j'ai animé le stand du LPMC lors de la Nuit des Chercheurs (Parc Phoenix, Nice). Ces manifestations sont l'occasion de présenter au grand public les fibres optiques sous différents aspects :

fabrication, guidage de la lumière, applications, etc.

Dans le cadre de l'événement « 2005, année mondiale de la Physique », je suis intervenu dans une école primaire pour montrer à des écoliers de CM1 et CM2 des expériences sur des tas de sable. Dans le cadre de cette manifestation, j'ai aussi animé pendant deux demi-journées l'exposition « Mosaïque » destinée à présenter au grand public les aspects innovants de la Physique au cours de ces dernières années.

Depuis 2002, je prends en charge des groupes (dont le niveau va du collège au Master 2 ; trois-quatre groupes par an) pour des visites du centre de préformes et de la tour d'étirage. Cette activité permet de rendre notre activité plus visible notamment auprès des étudiants de l'Université de Nice-Sophia Antipolis.

A partir de 2006, je me suis investi encore plus intensément dans les actions de vulgarisation en devenant président de la section Côte d'Azur de la Société Française de Physique (fonction toujours occupée en 2011). A ce titre je suis intervenu dans des lycées pour parler du métier de la Recherche ou d'un thème scientifique et je participe activement à l'organisation de nombreuses actions de diffusion du savoir scientifique.

VII.9.1 Bars des Sciences et des Citoyens

De 2006 à 2008, j'ai co-organisé avec Valérie Doya et Fabrice Mortessagne (LPMC), 9 Bars des Sciences et des Citoyens. Ces manifestations ont lieu au Bar des Oiseaux, bar reconnu à Nice pour ses actions associatives et se déroulent devant une soixantaine de personnes environ. Cette série de Bars des Sciences et des Citoyens fonctionnait uniquement sur les ressources financières de la section Côte d'Azur de la Société Française de Physique. Voici les soirées organisées autour d'intervenants venant aussi bien du monde scientifique qu'artistique ou industriel, et animées par Fabrice Mortessagne :

2006

- « Le réchauffement climatique » avec Chrystèle Verati, Guy Plaut, Vincent Kulesza
- « Energies potentielles : solaire, nucléaire, éolien, ... ? » avec Damien Chassoulier, Jacques Treiner
- « Pollution électromagnétique » avec Jacques Darcourt, Joe Wiart, André Aschieri

2007

- « Visions du monde : rigueur artistiques et imaginaires scientifiques » avec Philippe Gamba, Jean-Marc Lévy-Leblond et Edmond Vernassa
- « Sondages et statistiques – faire parler les chiffres » avec Yannick Baraud, Paul Cuturello, Frédéric Ganneval et Jean-Paul Guichard
- « Scénarios pour le futur : science et fiction » avec Pierre Couillet, Gérard Klein, Paul-Antoine Miquel et Eric Picholle
- « C'est quoi ce bruit ? ou l'acoustique du quotidien » avec Thomas Dupont, François Peters et Jean-Dominique Polack.

2008

- « Nanomonde...mais grandes questions » avec Bernadette Bensaude-Vincent, Jean-Yves Duboz et Roger Maynard
- « TechnEAUlogie et geEAUpolitique » avec Patrick Bortolini, Raoul Caruba et Philippe Gourbesville

En 2011, une série de Bars des Sciences a été organisée en partenariat entre la Section Côte d'Azur de la

SFP, l'Observatoire de la Côte d'Azur, le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et un soutien financier du Conseil Régional des Alpes-Maritimes :

2011

- « Les origines de la vie » avec Céline Brochier, Alexandre Meinesz, Alessandro Morbidelli et Jean Mas. Modérateur : Jean-Pierre Rivet.
- « Les séismes » avec Damienne Provitolo, Anne Deschamps, Etienne Bertrand et Patrick Bautheac. Modérateur : Gilles Bogaert
- « Les séismes » Anne Deschamps, Françoise Courboux et Patrick Bautheac. Modératrice : Corinne Nicolas-Cabane. Ce Bar des Sciences et des Citoyens a été organisé à Antibes, lors de la Fête de la Science.
- « Où va le climat » avec Pierre Carrega, Eric Fossat et Pierre-Charles Maria. Modérateur : Jean-Pierre Rivet.
- « Les origines de l'Homme » avec Emmanuel Desclaux, Olivier Notter, Elena Rossoni-Notter, Bertrand Roussel.

VII.9.2 Conférences Grand Public

Ces conférences ont lieu sur le campus de la faculté des sciences de Nice dans une amphithéâtre pouvant contenir plus d'une centaine de personnes (cette capacité étant limitée certaines soirées !). L'information est diffusée, comme pour les Bars des Sciences et des Citoyens, à travers l'envoi de méls, la page internet de la section locale et la presse locale (Nice Matin, ...). Je les organise avec l'aide d'Élisabeth Lemaire (LPMC). Voici la liste des conférences :

2007

- « Science et guerre, Archimède, Léonard, Albert et les autres » par Pierre Mills

2008

- « La Physique des objets au quotidien » par Cédric Ray
- « La révolution des noyaux exotiques » par Philippe Chomaz
- « Le Paranormal face à la Science » par Henri Broch

2009

- « Pourquoi la nuit est-elle noire ? » par Jean-Marc Lévy Leblond
- « Si (astro)physique m'était contée » par Gilbert Reinisch
- « Le grand collisionneur de hadrons à Genève » par Michel Le Bellac

2010

- « Qu'est-ce qui détermine la taille des dunes ? » par Philippe Claudin
- « L'étrangeté quantique mise en lumière » par Alain Aspect
- « Super les héros ! » par Roland Lehoucq
- « La lumière : onde, corpuscule ou quoi encore ? » par Claude Fabre
- « Nanotechnologies : enfer ou paradis ? » par Roger Maynard
- « Le laser, 50 ans de découvertes » par Nicolas Treps et Fabien Bretenaker
- « La mesure par laser de la Terre, de l'espace et du temps à l'Observatoire de la Côte d'Azur » par Francis Pierron

- « Histoire de la lumière » par Christian Bracco
- « L'étrange monde quantique » par Michel Le Bellac

2011

- « La foudre », par Michel Dyakonov
- « Trente ans de laser pour l'hélium. De la Physique quantique à l'imagerie médicale », par Michèle Leduc
- « La fabrication du verre et la révolution industrielle du XIX^e siècle » par Marie-Hélène Chopinet
- « LA SCIENCE n'EsT pas L'ART » par Jean-Marc Lévy-Leblond
- (titre à venir) par Claire Pacheco

2012

- « LA SCIENCE n'EsT pas L'ART » par Jean-Marc Lévy-Leblond (Toulon)

VII.9.3 Festival Science et Cinéma

En partenariat avec l'association Anais (Jean-Marc Lévy-Leblond) et le centre culturel Espace Magnan à Nice, nous avons organisé un Festival Science et Cinéma pendant la Fête de la Science en 2007. Nous avons proposé cinq soirées thématiques où les projections se prolongeaient par des rencontres-débats avec des intervenants. Voici le détail des thèmes, films et intervenants des cinq soirées :

- Mathématiques : « Pi » suivi d'une rencontre avec Jean-Marc Lévy-Leblond
- Espace : « Opération Lune » suivi d'une rencontre avec François Mignard
- Pôles : « Un été en Antarctique » suivi d'une rencontre avec Eric Aristidi
- Génétique : « Main basse sur les gènes » suivi d'une rencontre avec Jean-Pierre Berlan
- Environnement : « Le territoire des autres » suivi d'une rencontre avec Marianne Khalili-Romeo et Mari-Luz Nicaise

Cette manifestation a accueilli en moyenne une cinquantaine de spectateurs par soirée.

VII.9.4 *c* à Nice

« *c* à Nice » a été un événement organisé sur 3 jours lors de la Fête de la Science 2010. Cette opération visait à célébrer les 50 ans du laser ainsi que de rendre hommage à une mesure historique de la vitesse de la lumière réalisée à Nice vers 1900. Elle regroupait un ensemble de manifestations :

- un faisceau laser a survolé Nice pendant 3 nuits, entre le Grand Équatorial de l'Observatoire de Nice et le Musée d'Art Moderne et d'Art Contemporain de Nice (voir la figure VII.1),
- 3 conférences et une exposition ont été organisées au Musée d'Art Moderne et d'Art Contemporain de la ville de Nice,
- stand « *c* à Nice » au Village des Sciences de l'Université de Nice présentant 5 expériences sur le thème du laser.

Je me suis aussi fortement impliqué dans la mise en place d'un site web pour présenter ces différentes manifestations : <http://canice.unice.fr>. Cet événement a été couvert médiatiquement, notamment avec deux articles dans Nice matin. Il a été organisé conjointement par la section Côte d'Azur de la SFP, l'Observatoire de la Côte d'Azur, L'union des Professeurs de Physique et de Chimie (section Var-Alpes Maritimes), Le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Nice), l'Association Novae, et le Musée d'Art Moderne et d'Art Contemporain de la ville de Nice. Nos principaux partenaires ont été : Spectra-Physics, CNRS,

Université de Nice-Sophia Antipolis et le Rectorat de l'Académie de Nice. Ces manifestations ont été labellisées par les « 50 ans du laser » et la Fête de la Science. Le survol de Nice par le faisceau laser a été réalisé en association avec la section locale Provence de la SFP et Nicolas Treps (« c à Paris »).



Figure VII.1: Faisceau laser survolant Nice

A l'occasion de cette manifestation, avec Gilles Bogaert (Observatoire de la Côte d'Azur, Nice), nous avons ouvert les archives de l'Observatoire afin de re-découvrir l'histoire de Perrotin et de sa mesure de la vitesse de la lumière. Son ambitieux projet a conduit à une détermination de c avec une très grande précision. Cette histoire est relatée dans un article publié dans les Reflets de la Physique (magazine de la SFP) en octobre 2011.

VII.9.5 Conférences « Laser » destinées aux enseignants du secondaire

Dans le cadre des 50 ans du laser, nous avons organisé, en partenariat avec les Inspecteurs d'Académie -Inspecteurs Pédagogiques Régional (IA-IPR) Sciences Physiques de l'Académie de Nice, une après-midi de conférences destinée aux enseignants du secondaire. Elles ont eu lieu le 28 avril 2010 au CRDP de l'Académie de Nice. Les conférences, inscrites dans le plan annuel de formation, ont été données par Roland Lehoucq (CEA, Saclay) et Marc Sentis (directeur du LP3, Marseille). 30-40 enseignants étaient présents.

VII.9.6 10 ans de Popsud

En 2010, à l'occasion des 10 ans de Popsud, Pôle Optique et Photonique du Sud, j'ai participé à la mise en place et à l'organisation de la venue à Nice et à Sophia Antipolis d'un bus aménagé présentant les activités photoniques de la Région. Les activités ont été présentées dans des établissements scolaires du secondaire pendant 1 journée et demie puis au grand public sur la place principale de Nice. Une conférence a aussi été organisée à cette occasion.

VII.10 Valorisation

Suite à mon stage post-doctoral (2001-2002) à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, deux brevets ont été déposés en collaboration avec Rhodia. Ils concernent des matériaux luminescents à base de silicates de baryum et de magnésium absorbant les UV et émettant dans le rouge.

- BARIUM AND MAGNESIUM SILICATE DOPED WITH PRASEODYMIUM, ITS USE IN LUMINESCENCE AND AS ANTI-UV ADDITIVE IN LIGHT-TRANSFORMING MATERIALS, WO2004/041963

Inventeurs : Wilfried Blanc, Claude Fouassier, Thierry Le Mercier

Déposant : Rhodia Electronics & Catalysis, La Rochelles (Fr)

Résumé : La présente invention concerne un silicate de baryum et de magnésium dopé par du praséodyme, son utilisation en luminescence et comme additif anti-UV et dans des matériaux transformant la lumière. Le silicate de l'invention est caractérisé en ce qu'il répond à la formule : $Ba_{3(1-x-y)}Eu_{3x}Pr_{3y}Mg_{1-z}Mn_zSi_{2(1-3v/2)}M_{3v}O_8$ dans laquelle M représente l'aluminium, le gallium ou le bore et $0 < x \leq 0,3$; $0 < y \leq 0,1$; $0 < z \leq 0,3$; $0 \leq v \leq 0,1$.

- LIGHT-CONVERTING MATERIAL COMPRISING A BARIUM MAGNESIUM SILICATE AS ADDITIVE, WO2004/044090

Inventeurs : Wilfried Blanc, Claude Ceintrey, Claude Fouassier, Thierry Le Mercier

Déposant : Rhodia Electronics & Catalysis, La Rochelles (Fr)

Résumé : la présente invention concerne un matériau transformant la lumière, en particulier pour les parois des serres, comprenant en tant qu'additif un silicate de baryum et de magnésium de formule $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Mg_{1-y}Mn_ySi_2O_8$, où $0 < x \leq 0,3$ et $0 < y \leq 0,3$ et $0 < y = 0,3$. Le matériau est capable de transformer les UV solaires en lumière rouge. Le matériau peut aussi être utilisé en peinture et dans les cosmétiques.

Un troisième brevet a été déposé en 2006 puis étendu à l'international en 2007. Il fait suite aux travaux menés en collaboration avec des équipes du CEA (Saclay) et de XLIM (Limoges). Il porte sur la réalisation d'un capteur à faible dimension (200 μm) utilisant la technologie émergente des fibres à cristaux photoniques, des transducteurs à réseaux de Bragg et des polymères fonctionnalisés. Il est destiné à la détection, l'identification et la quantification d'agents chimiques, de gaz, de liquides et de divers paramètres physiques.

- SENSOR WITH A MICROSTRUCTURED FIBER OPTIC BASE AND BRAGG NETWORK, WO 2007/144373 A1

Inventeurs : Minh-Chau Phan-Huy, Véronique Dewynter-Marty, Guillaume Laffont, Pierre Ferdinand, Wilfried Blanc, Bernard Dussardier, Dominique Pagnoux, Philippe Roy

Déposants : Commissariat à l'Énergie Atomique (Paris, Fr), Centre National de la Recherche scientifique (Paris, Fr)

Résumé : L'invention concerne un capteur à fibre à réseau de Bragg comportant une source et un système de détection fonctionnant à une longueur d'onde d'étude donnée, ainsi qu'une fibre à réseau de Bragg reliée à ladite source et au dit système, ladite fibre étant une fibre optique microstructurée dont la gaine comprend des canaux adjacents au cœur de la fibre, aptes à recevoir un produit à analyser, caractérisé en ce que le nombre de canaux adjacents au cœur est compris entre 2 et 5, et en ce que le diamètre du cœur de la fibre est adapté pour qu'un champ électromagnétique d'une onde guidée par la fibre ne soit pas confiné dans le cœur de la fibre, le champ électromagnétique s'étendant dans les canaux.

VIII. POSTAMBULE

Voici donc résumées neuf années d'activités, deux lustres dédiés à la lumière. Que le titre de ce chapitre n'entraîne pas de confusion : j'espère qu'arrivé à ce point du document, la lectrice ou le lecteur aura acquis la certitude que je ne conçois pas mon poste de Chargé de Recherche CNRS comme d'un poste à buller !

Ces neuf années ont été consacrées à des projets de recherche dans le domaine des fibres optiques à base de silice. En particulier, je me suis intéressé à l'interaction des ions de terres rares avec leur environnement, notamment pour s'affranchir des limitations imposées par la silice.

Suite aux travaux du projet « thulium », Les émissions à 1,47 μm et 810 nm, jusque-là chasse-gardée des verres à basse énergie de phonons, deviennent potentiellement efficaces dans la silice. La poursuite de ce projet sera animé par la volonté de rendre réelle cette potentialité. Des fibres optimisées sont en cours de préparation. Cette potentialité est d'autant plus importante à démontrer que les applications des lasers à fibre à 810 nm sont importantes. Les besoins en cette longueur d'onde s'expriment déjà dans les télécommunications (source de lumière pour les réseaux fibrés locaux ou les télécommunications en espace libre) et le médical (épilation, photo-thérapie) par exemple.

Dans le but de s'affranchir complètement des limitations de la silice sur la spectroscopie des ions de terres rares, j'ai présenté un projet concernant l'encapsulation de ces ions luminescents dans des nanoparticules. A l'heure actuelle, nous savons i) préparer des fibres contenant des particules de taille suffisamment réduite pour limiter les pertes par diffusion, et ii) nous avons observé des modifications de la spectroscopie des ions erbium. La continuité du projet vise à associer ces deux résultats dans une même fibre. Pour cela, nous devons comprendre les mécanismes sous-jacents à la synthèse des particules pour pouvoir contrôler leur croissance. Nous nous attaquons donc au phénomène de séparation de phase qui reste encore très mal compris, même dans des verres massifs. Ce projet, qui s'annonce aussi long que passionnant, se poursuivra dans le cadre de collaborations déjà amorcées (CRHEA, LPhiA, IPGP, LPCML, etc).

Hormis la poursuite de ces projets, je souhaiterais développer mon activité vers d'autres ions luminescents tels que les métaux de transition (Cr^{3+} , Ni^{2+} , etc). Ces ions constituent une autre grande famille d'ions luminescents, cependant peu employés dans la silice à cause d'une faible efficacité d'émission, limitation faisant écho aux projets développés jusqu'à maintenant. L'augmentation de cette efficacité d'émission permettrait de proposer les métaux de transition comme substituts aux ions de terres rares dans un contexte où l'approvisionnement en lanthanides risque de devenir critique³⁸. Une demande de financement sur ce type de projet a été déposée. Et puis il y a les autres projets qui demandent à mûrir, les nouvelles fibres (cœur à base de méta-matériaux ou semi-conducteur) qui sont surveillées du coin de l'œil. La curiosité et l'enthousiasme sont là. La volonté de partager ces avancées avec d'autres (collègues, étudiants, citoyens) aussi. Y'a qu'à !

La silice éternelle de ces espèces infinies m'égaie !

Nice, le 11/11/11, 11h12 (et le monde continue son cours)

38 http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm

IX. ARTICLES « THULIUM » SÉLECTIONNÉS

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2767–2773

 JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Improvement of the $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$ level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy

B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier *, G. Monnom

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Nice Sophia-Antipolis – CNRS, UMR 6622, Parc Valrose, F-06108 Nice cedex 2, France

Received 9 March 2007; received in revised form 11 May 2007

Available online 17 July 2007

Abstract

The role of some glass network modifiers on the quantum efficiency of the near-infrared fluorescence from the $^3\text{H}_4$ level of Tm^{3+} ion in silica-based doped fibers is studied. Modifications of the core composition affect the spectroscopic properties of Tm^{3+} ion. Adding 17.4 mol% of $\text{AlO}_{3/2}$ to the core glass caused an increase of the $^3\text{H}_4$ level lifetime up to 50 μs , 3.6 times higher than in pure silica glass. The quantum efficiency was increased from 2% to approximately 8%. On the opposite, 8 mol% of $\text{PO}_{5/2}$ in the core glass made the lifetime decrease down to 9 μs . These changes of Tm^{3+} optical properties are assigned to the change of the local phonon energy to which they are submitted by modifiers located in the vicinity of the doping sites. Some qualitative predictions of the maximum achievable quantum efficiency are possible using a simple microscopic model to calculate the non-radiative de-excitation rates.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 32.50.+d; 42.81.-i; 63.50.+x; 78.55.-m

Keywords: Optical fibers; Luminescence; Optical spectroscopy; Time resolved measurements; Aluminosilicates; Silica; Rare-earths in glasses

1. Introduction

Thulium doped fibers have been widely studied in the past few years. Because of Tm^{3+} ion rich energy diagram, lasing action and amplification at multiple infrared and visible wavelengths are allowed. Thanks to the possible stimulated emission peaking at 1.47 μm ($^3\text{H}_4 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$, see Fig. 1), discovered by Antipenko et al. [1], one of the most exciting possibilities of Tm^{3+} ion is amplifying optical signal in the S-band (1.47–1.52 μm), in order to increase the available bandwidth for future optical communications. Unfortunately, the upper $^3\text{H}_4$ level of this transition is very close to the next lower $^3\text{H}_5$ level so non-radiative de-excitations (NRD) are likely to happen in high phonon energy glass host, causing detrimental gain quenching.

In standard silica-based optical fibers the maximum phonon energy is high: $E_p \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Then only three

vibrational quanta (phonons) are needed to bridge the energy gap between the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{H}_5$ multiplets ($\Delta E \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$). Consequently the measured $^3\text{H}_4$ level lifetime τ is 14 μs only [2], much shorter than the purely radiative lifetime $\tau_{\text{rad}} = 650 \mu\text{s}$ [3], and the quantum efficiency is only $\sim 2\%$. Therefore efficient host materials for implementing Tm^{3+} ion in the S-band have been restricted to non-silicate glasses with low phonon energy. In fluoride glass host ($E_p \sim 580 \text{ cm}^{-1}$) five phonons are needed to bridge ΔE , the probability of NRD is very low and the de-excitation is almost purely radiative. As a consequence, the $^3\text{H}_4$ level lifetime almost equals the radiative lifetime, $\tau \sim \tau_{\text{rad}} = 1.3 \text{ ms}$ [3] and the quantum efficiency approaches 100%. This is why the first thulium doped fiber amplifier (TDFA) was realized in 1995 by Komukai et al. in fluoride glass [4]. There has been many investigations for optimizing pumping schemes with newly available pump sources [5,6]. Recently, TDFAs made of other low phonon glasses have been investigated. In tellurite glass ($E_p \sim 700 \text{ cm}^{-1}$) amplification in the S-band is possible thanks to the 90%

* Corresponding author. Tel.: +33 492 076 748; fax: +33 492 076 754.
E-mail address: bernard.dussardier@unice.fr (B. Dussardier).

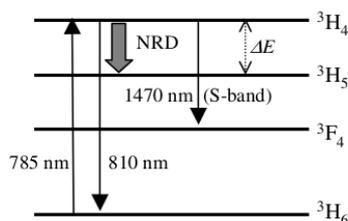


Fig. 1. Schematic energy diagram of Tm^{3+} ion, showing the relevant multiplets. Solid arrows: absorption and emission optical transitions; thick arrow: NRD (non-radiative de-excitation) across the energy gap between the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{H}_5$ multiplets, $\Delta E \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$.

quantum efficiency and the $310 \mu\text{s}$ lifetime [7,8]. TDFAs using multicomponent silicate glasses were also realized [9,10] but small information about the glass composition and preparation of the samples was given in the cited references. The potential of alkaline-earth aluminate glass ($E_p \sim 780 \text{ cm}^{-1}$) for T DFA was studied [11]: S-band quantum efficiency of 35% and $^3\text{H}_4$ level lifetime of around $230 \mu\text{s}$ were reported. Note that using low phonon energy matrix like oxyfluoride glass ceramic ($E_p \sim 300 \text{ cm}^{-1}$) is possible [12,13]. Unless they show good amplification results, all those fiber glasses or ceramics cannot be easily used in telecommunication networks based on silica fibers, because of their poor chemical durability, high production price, low reliability. As they are not fusion-spliceable to silica fibers one must use other techniques such as connectors or glued butt-coupling that are more lossy and easily damaged under high pumping level. For those reasons, it would still be very interesting to demonstrate a T DFA based on silica glass.

To address this problem, we propose to study the effect of some modifications of Tm^{3+} ion local environment. Keeping the overall fiber composition as close as possible to that of a standard silica fiber, we expect to control the rare-earth spectroscopic properties by codoping with selected modifying oxides. We have studied the incorporation of modifying elements compatible with a standard fabrication technique, such as modified chemical vapor deposition (MCVD). GeO_2 is widely used in silica fiber fabrication to increase the core refractive index. $\text{AlO}_{3/2}$ is a promising candidate because it is known to improve the spectroscopic properties of Er^{3+} ion for C-band amplification [14]. It is also used to reduce quenching effect through clustering in highly rare-earth-doped silica [15]. Both oxides have a lower maximum phonon energy than silica. We use high phonon energy $\text{PO}_{5/2}$ as opposite demonstration.

In this article, we describe the samples preparation and compositional characterization, then the absorption, fluorescence and fluorescence decay measurement techniques. We use measured lifetimes to derive the quantum efficiency of Tm^{3+} ion. Then we present the results and discuss the effects of the core composition on the spectroscopic properties of thulium in the fibers. In particular, we show that

codoping with phosphorus or aluminum results in the strong modification of the local environment of thulium, whereas germanium codoping has a lesser impact. Aluminum is the most interesting modifier in the series studied here, as a four-times increase in the Tm^{3+} ion quantum efficiency is observed when codoping with less than 10 mol% of Al_2O_3 . These results are in qualitative agreement with a simple model implementing multiphonon NRD empirical theory, which shows that the striking differences between codopants lie in the local phonon energy alteration they induce to Tm^{3+} ion.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The Tm^{3+} -doped optical fibers were drawn from silica-based preforms using a drawing tower. The preform samples were prepared from pure silica tube by classical MCVD method allowing phosphorus and/or germanium to be incorporated in the glass [16]. Doping with thulium and/or aluminum was performed using the so called 'solution doping technique' [17]. The core silica layer was deposited at lower temperature than the preceding cladding layers, so that it was left porous. Then the substrate tube was filled with an alcoholic solution of $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and/or $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts to impregnate the porous layer. After few hours the solution was removed, the porous layer was dried and sintered, and the tube was collapsed into a 10 mm-diameter solid preform. We have made three types of Tm^{3+} -doped preforms and fibers: $\text{Tm}(\text{Al})$ codoped with various contents of aluminum, $\text{Tm}(\text{Ge})$ with germanium and $\text{Tm}(\text{P})$ with phosphorus. Germanium, aluminum and phosphorus were also used to raise the refractive index of the core. Note that for manufacturing purpose, all samples contained a small quantity of phosphorus in the core (<1 mol% of $\text{PO}_{5/2}$), except for the $\text{Tm}(\text{P})$ sample which contained 8 mol% (see Table 1). We will see that the effect of this low P codoping is negligible. In order to avoid clustering effects, such as energy transfer between rare-earth ions, Tm^{3+} ion concentration was kept below 200 mol ppm.

Table 1
Core composition of the Tm^{3+} -doped samples

	Modifier (mol%)	Tm^{3+} (mol ppm)	
$\text{Tm}(\text{Ge})$	GeO_2		
	20	70	
$\text{Tm}(\text{P})$	$\text{PO}_{5/2}$		
	8	200	
$\text{Tm}(\text{Al})$ -#	$\text{AlO}_{3/2}$		
	-1	5.6	30
	-2	6.4	40
	-3	7.8	60
	-4	10.4	80
	-5	13.0	30
	-6	17.4	40

Uncertainty $\pm 0.5 \text{ mol}\%$.

2.2. Core composition

The oxide core composition of each sample was deduced from the refractive index difference (Δn) between core and cladding in the preform, knowing the correspondence between index rising and $\text{AlO}_{3/2}$, GeO_2 , $\text{PO}_{5/2}$ concentration in silica glass [18,19]. Δn was measured with a commercial refractive index profile analyzer. Note that the index rising due to Tm^{3+} ion was neglected because of the very small concentration. The composition was directly measured on some preforms using electron probe microanalysis technique in order to compare the results: a good agreement was found. All results are summarized in Table 1. The Tm^{3+} ion concentration was deduced from the 785 nm (${}^3\text{H}_6 \Rightarrow {}^3\text{H}_4$) absorption peak measured in fibers and using the absorption cross section reported in [2]: $\sigma_{\text{abs}}(785 \text{ nm}) = 8.7 \times 10^{-25} \text{ m}^2$.

2.3. Absorption measurements

Ground state absorption (GSA) spectra were also measured from fibers to study the spectroscopic variations versus codopant type and concentration, and evaluate ΔE the energy gap between the ${}^3\text{H}_5$ and ${}^3\text{H}_4$ levels of the rare-earth in modified silica environment (Fig. 1). We used a classical cut-back method which consists of measuring two different transmission spectra for two lengths of the tested fiber. We used a halogen lamp coupled with a 2 nm resolution monochromator. The output infrared light was registered with either a Ge or Si detector. The white light beam was modulated and the detector signal analyzed by a SR-830 DSP lock-in amplifier. Low temperature (77 K) measurements were performed by dipping the tested fiber connected to transparent fiber patch-cords into liquid nitrogen. A typical GSA spectrum is shown in Fig. 2.

2.4. Fluorescence decay measurements

The role of the core composition on the NRD of Tm^{3+} ions from the ${}^3\text{H}_4$ level was investigated by measuring the

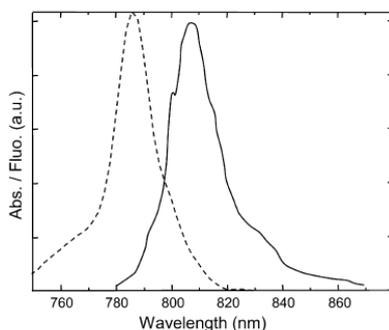


Fig. 2. Normalized absorption (dash) and emission (solid) spectra of the $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{H}_6 \Rightarrow {}^3\text{H}_4$ transition in a silica fiber.

lifetime of the 810 nm fluorescence from the ${}^3\text{H}_4$ level down to the ${}^3\text{H}_6$ ground-level. The beam from a modulated 785 nm, 20-mW fiber-coupled laser diode was coupled into the tested fiber through a single-mode fiber-coupler. The pump wavelength was tuned to that of the ${}^3\text{H}_6 \Rightarrow {}^3\text{H}_4$ absorption peak. The coupler transmitted 60% of the pump to the Tm-doped fiber. To avoid spectral distortion caused by re-absorption of the signal, the 810 nm fluorescence was measured counterpropagatively. Although a weak residual absorption exists, the setup and procedure were chosen to minimize its impact. The fluorescence was collected from the second coupler arm and 48% of it was directed to an optical spectrum analyzer (Anritsu MS9030A-MS9701B) equipped with a -20 dB optical through-put port. This port was tuned to 810 nm (1 nm spectral width). The output light was detected by an amplified avalanche silicon photodiode (APD) (EG&G SPCM AQR-14-FC) operated in the photon-counting mode. The TTL electrical pulses from the APD were counted by a Stanford SR400 photon counter synchronized by the laser diode modulation signal. Decay curves were registered using a time-gate scanning across one pump modulation period. In order to minimize errors (laser fluctuations, ...) and increase the S/N ratio, the signal was normalized in real time by the signal from a fixed time-gate integrating the signal over a full 500 μs -modulation period, and each data point was averaged 1000 times. A decay curve contained typically 800 data points.

3. Results

3.1. Effect of core composition on absorption

The room temperature GSA spectra from the fundamental $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{H}_6$ multiplet of Tm(Al), Tm(Ge) and Tm(P) fiber samples are shown in Fig. 3. The GSA to the ${}^3\text{H}_4$ level is shown in Fig. 3(a). The Tm(Al) samples ${}^3\text{H}_4$ spectra are very similar, except for small changes on the wings of the band. For the seek of clarity we show only one GSA spectrum from the Tm(Al) sample series. More importantly the ${}^3\text{H}_4$ peak wavelength is the same for all Tm(Al) samples, well within the spectral resolution of the measurement (2 nm), and even when measured at 77 K (not shown here). As no energy level shift nor broadening was observed, we conclude that varying the aluminum content in the core has almost no effect on the Tm^{3+} ion local crystal field intensity. Fig. 3(b) shows the GSA to the ${}^3\text{H}_5$ multiplet around 1200 nm from Tm(Al), Tm(P), and Tm(Ge) samples. In this figure, the curves are normalized to the height of the characteristic shoulder around 1175 nm. This is done so because the highest peak at ~ 1210 nm has an hypersensitive character depending of the material composition, whereas the other ${}^3\text{H}_5$ band features are much less sensitive.

Both ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{H}_5$ Tm(Al) GSA spectra have broader and smoother features than the spectra from the Tm(Ge) and Tm(P) samples. This is characteristic of aluminum

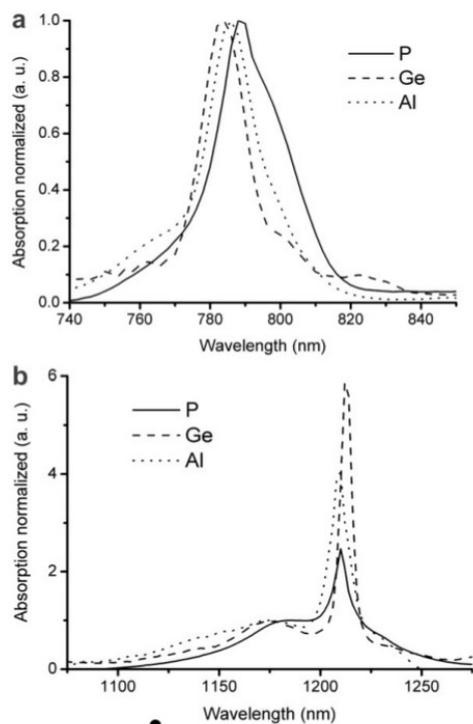


Fig. 3. Normalized GSA spectra of the (a) ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ and (b) ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ transitions in the Tm(Al), Tm(Ge) and Tm(P) samples, respectively. Curves in (b) are normalized to the height of the shoulder around 1175 nm (see text).

codoping in rare-earth-doped silica fibers and is mostly attributed to inhomogeneous broadening, whereas phosphorus reduces inhomogeneous broadening compared to silica [14]. The Tm(P) sample exhibits a red shift of the mean wavelength on both bands, whereas the Tm(Ge) sample exhibits a blue shift only visible on the ${}^3\text{H}_4$ band. These spectra will be used below to determine ΔE for each sample type.

3.2. Effect of core composition on the fluorescence lifetime

Fig. 4 shows the normalized decay curves of the 810 nm fluorescence from the ${}^3\text{H}_4$ level, after the pump was turned off, from Tm(Al) fiber samples with increasing aluminum content in the core. It is worth noting that all decay curves are non-exponential, as reported before [20]. This can be attributed to several phenomena. A first cause could be inter-ionic energy transfer during relaxation. Recently Simpson showed that the (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) energy transfer happens in silica fibers even at low Tm $^{3+}$ concentrations (~ 30 ppm) when the ${}^3\text{F}_4$ level is resonantly excited [21]. However, he showed that there was no energy transfer when the ${}^3\text{H}_4$ level is resonantly excited, as we did

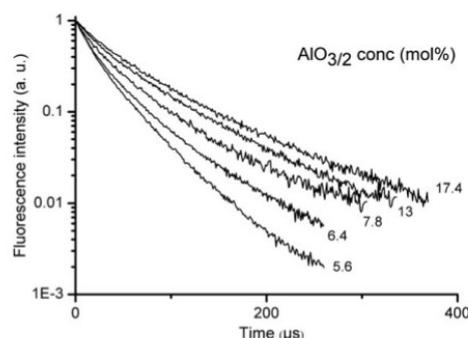


Fig. 4. Aluminum-doped sample decay curves of the 810 nm fluorescence in semi-logarithmic scale.

for the present study. Therefore, any effect from Tm $^{3+}$ –Tm $^{3+}$ energy transfer can be ruled out.

A preferred interpretation follows Lincoln's tentative attribution to the inhomogeneous broadening and perhaps low homogeneous broadening of the Tm $^{3+}$ ion atomic levels in silica [20]. The Tm $^{3+}$ ions are dispersed as 'ion-packets' in a quasi-continuous distribution of sites in the matrix [22]. It was proposed that the ${}^3\text{H}_4$ level was very sensitive to even slight local variations in composition or coordination. Then spectroscopic characteristics including central emission wavelengths and lifetimes are described by continuous distribution functions. Hence the resulting decay curves from all ion-packets would be a superposition of simple exponential decays. This was shown for other dopants in silicate glasses, such as Cr $^{3+}$ ion [23]. Although this effect is more dramatic in transition metal doped materials, because their 3d orbitals are not screened like the rare-earth ions 4f orbitals, the interpretation is still valid here. We have reported elsewhere on a continuous decay analysis applied to Tm $^{3+}$ ions in silica fibers [24], derived from that developed for Cr $^{3+}$ in glasses and which comforts this interpretation. In the scope of this article, we study the variations of $1/e$ -lifetimes (τ) versus the concentration in network modifier oxides (Fig. 5). The lifetime value for Tm $^{3+}$ -doped pure silica is taken from reference [2]. The lifetime strongly changes with the composition of the glass host. The most striking results are observed within the Tm(Al) sample series: τ linearly increases with increasing $\text{AlO}_{3/2}$ content, from 14 μs in pure silica to 50 μs in sample Tm(Al)-6 containing 17.4 mol% of $\text{AlO}_{3/2}$. The lifetime was increased about 3.6 times. Fibers with higher contents in aluminum were prepared, however scattering losses appeared in the fibers. The lifetime of the 20 mol% GeO_2 doped fiber Tm(Ge) was increased up to 28 μs whereas that of the 8 mol% $\text{PO}_{5/2}$ doped fiber Tm(P) was reduced down to 9 μs . We see that aluminum codoping seems the most interesting route among the three tested codopants. The potential improvement of the amplification in the S-band of aluminum-doped silica-based TDFA has been studied elsewhere [25,26], and is out of the scope of this paper.

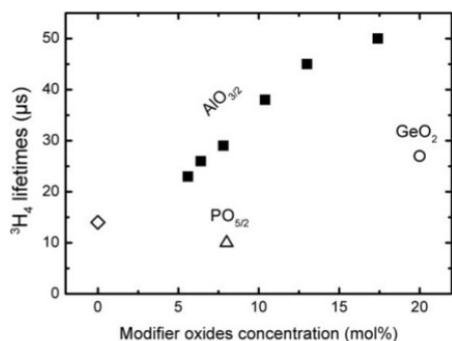


Fig. 5. ${}^3\text{H}_4$ -level lifetime (μs) from Tm(Al) (filled squares), Tm(Ge) (circle) and Tm(P) (triangle) samples.

3.3. Effect of core composition on non-radiative de-excitation (NRD)

The measured lifetime τ depends on the radiative lifetime τ_{rad} , and the NRD rate $W_{\text{nrđ}}$:

$$1/\tau = 1/\tau_{\text{rad}} + W_{\text{nrđ}}. \quad (1)$$

The value of τ_{rad} is 650 μs in silica glass as calculated from the phenomenological Judd–Ofelt model [3]. The NRD rate is given by the empirical formula [27]:

$$W_{\text{nrđ}} = W_0 \exp\{-\alpha(\Delta E - 2E_p)\}, \quad (2)$$

where W_0 and α are constants weakly depending on the glass host. Within various oxide compounds, these constants have similar values (see Table 3) [28]. ΔE is the energy gap between the ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{H}_5$ multiplets. E_p is the maximum phonon energy of the host. Two phenomena affect the NRD rate: (i) modification of the crystalline field applied on Tm^{3+} ion, hence altering the energy levels and thus ΔE , and/or (ii) modification of the maximum effective phonon energy to which the rare-earth is submitted when one or several network modifiers are in the neighborhood. In the following we will study and discuss the effect of crystal field changes within samples and show that this effect is negligible compared to phonon local energy variations.

First we establish a good estimation of the energy gap. ΔE is measured between the lowest Stark level from the ${}^3\text{H}_4$ multiplet and the highest Stark level from the ${}^3\text{H}_5$ multiplet (Fig. 6(a)). This gap is bridged via multiphonons de-excitations in order to cause NRD. However because of the inhomogeneous and homogeneous spectral broadening, the absorption bands show finite width and smooth features even at low temperature, rendering difficult the determination of the energy of the relevant Stark levels, and therefore of ΔE . Its value is empirically estimated by considering the lifetime measured in pure silica (14 μs). This lifetime can be obtained by adjusting ΔE to 3693 cm^{-1} (rounded to 3700 cm^{-1} in the following) in Eq. (2) and using parameters for silica from Table 3. This value in pure silica is compared with estimations based on experimental GSA mea-

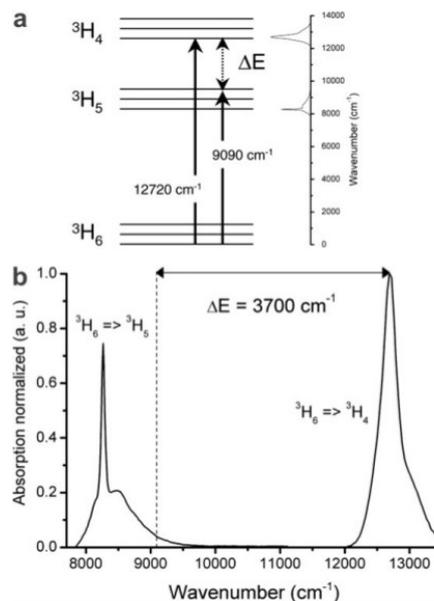


Fig. 6. (a) Schematic manifold level of Tm^{3+} ions and (b) GSA spectrum from ${}^3\text{H}_6 \Rightarrow {}^3\text{H}_5$ and ${}^3\text{H}_4$ in a Tm(Al) fiber sample.

surements. Fig. 6(b) shows the case of one particular Tm(Al) sample. We estimated ΔE as follows: the most probable (and intense) Stark–Stark transition on the Tm^{3+} : ${}^3\text{H}_6$ – ${}^3\text{H}_4$ GSA band is between the lowest Stark levels in each multiplet, corresponding to the peak of the GSA spectrum [20]. The energy (resp. wavelength) of the lowest ${}^3\text{H}_4$ Stark level is estimated at $E({}^3\text{H}_{4\text{-lowestStark}}) = 12720 \text{ cm}^{-1}$ (786 nm) in Tm(Al) samples. On the other hand, the highest ${}^3\text{H}_5$ -Stark level causes the highest energy absorption contribution to the ${}^3\text{H}_6$ – ${}^3\text{H}_5$ band on the spectrum. As this contribution is weak and smooth, even in 77 K absorption curves, we arbitrarily take the energy at which the ${}^3\text{H}_5$ absorption band is 10% relative to the height of the shoulder peaking around 8500 cm^{-1} (1175 nm), on the low energy wing (see Fig. 6(b)). This energy is $E({}^3\text{H}_{5\text{-highestStark}}) \sim 9090 \text{ cm}^{-1}$ (1100 nm). From this measurement $\Delta E = 3630 \text{ cm}^{-1}$. The same procedure is applied to all samples (Table 2). Note that all ΔE values lie within $\pm 2\%$ compared to that estimated from pure silica, whereas accuracy is $\sim \pm 1\%$.

Table 2
Energy of the ${}^3\text{H}_4$ lowest Stark level and the ${}^3\text{H}_5$ highest Stark level in Tm(X) samples, X = Al, Ge or P, and ΔE estimated values

	${}^3\text{H}_6 \Rightarrow {}^3\text{H}_4$ peak (cm^{-1})	${}^3\text{H}_6 \Rightarrow {}^3\text{H}_5$ edge 10% (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
Tm(Al)	12710	9090	3620
Tm(P)	12670	8940	3730
Tm(Ge)	12760	8990	3770
max.error	± 20	± 20	± 40

4. Discussion

From this point, we calculate W_{NRD} along two possible microscopic models of which we will discuss the validity. In the first model it is assumed that the glass modifiers are homogeneously dispersed in the glass. As all Tm^{3+} ions sustain the same local vibrational environment, the local environment is equivalent to pure silica in terms of phonon transfer and propagation properties. Variations within sample types are only characterized by ΔE changes. In this case, W_{NRD} and τ_{calc} are calculated using Eqs. (2) and (1), respectively, using E_p , W_0 and α from pure silica [28,29], ΔE found for the three types of samples (Table 3) and $\tau_{\text{rad}} = 650 \mu\text{s}$. The calculated lifetimes along the homogeneous model for $\text{AlO}_{3/2}$, GeO_2 and $\text{PO}_{5/2}$ are 10, 20 and 17 μs , respectively. These values do not fit with our observations on Tm(Al) and Tm(P) samples and give opposite tendencies, whereas Tm(Ge) calculated value is lower than the measured 28 μs value (Fig. 5). We conclude that the lifetime variations within the studied samples cannot be explained only by small variations of ΔE and that the homogeneous model is not applicable here.

We consider here a second model (called the inhomogeneous model) already proposed for rare-earth-doped aluminosilicate and phosphosilicate glasses either prepared by standard techniques [15,30], by MCVD and solution-doped [31] and also by sol-gel [32]. Aluminum and phosphorus have medium and strong affinities with the rare-earth ion, respectively, and are precisely located within its second coordination sphere. Saitoh et al. interpret some optical spectroscopic properties using this model. Here we propose that phonon coupling, and therefore NRD's probabilities are mostly influenced by phonon properties from the modifier oxide. Therefore in Eq. (2) we use the effective phonon energy E_p of an hypothetical pure modifier oxide. W_{NRD} and τ_{calc} are calculated using Eqs. (2) and (1), using E_p , W_0 and α from the three respective modifier oxides and ΔE from the three types of samples. Note that because the W_0 and α values for $\text{AlO}_{3/2}$ were not known, we arbitrarily used average values calculated from a series of oxides reported in [28,29] (data in italics in Table 3). As the radiative lifetime τ_{rad} was not available for all types of glasses we assumed $\tau_{\text{rad}} = 650 \mu\text{s}$ as for silica. This assumption is justified because (i) the Tm^{3+} overall transition strength shows small variations across a wide range of oxide glasses and (ii) even a substantial error in τ_{rad} estimation has a small impact on calculating the lifetime τ from Eq. (1).

Table 3
NRD parameters [28,29] and calculated NRD rates and lifetimes for hypothetical pure Si, Al, Ge and P oxides, respectively, with $\tau_{\text{rad}} = 650 \mu\text{s}$. Errors on ΔE ($\sim 1\%$, see Table 2) induce $\sim \pm 20\%$ errors on W_{NRD} and τ_{calc} .

Oxide	E_p (cm^{-1})	W_0 (10^7 s^{-1})	α (10^{-3} cm)	W_{NRD} (s^{-1})	τ_{calc} (μs)
SiO_2	1100	7.8	4.7	67658	14
$\text{AlO}_{3/2}$	870	6.2	4.7	8206	102
GeO_2	900	6.1	4.6	7075	116
$\text{PO}_{5/2}$	1320	7.6	4.7	452817	2

It is evident that τ_{calc} reported in Table 3 are in better agreement with our observations, compared to those from the homogeneous model. Phosphorus codoping greatly lowers the lifetime, whereas aluminum codoping increases it by almost an order of magnitude. Indeed phosphorus in silica brings energetic P=O double bonds and has a strong affinity to the rare-earth ion, causing a high W_{NRD} probability. Germanium is a network former substituted to silicon. Therefore it is more likely homogeneously distributed within the silica network, has a weak interaction with rare-earth ions and a weak influence on NRDs. Although GeO_2 phonon energy is lower than that of silica, increasing Ge content lowers W_{NRD} to a lesser extent than for aluminum codoping. This explains the large discrepancy between measured and calculated lifetimes for the Tm(Ge) sample.

In the Tm(Al) series our previous empirical investigations on the non-exponential nature of the decay curves from these samples [24] have shown the presence of two distinct families of Tm^{3+} sites: the first was characterized by a short lifetime ($\sim 10 \mu\text{s}$) and was attributed to Al-poor sites, whereas the second had longer lifetimes ($\sim 100 \mu\text{s}$) and was attributed to Al-rich sites. The calculated lifetimes for the inhomogeneous model in Tm(Al) samples confirm our findings. It is proposed that increasing the average aluminum content increases the probability that a Tm^{3+} ion be located in an Al-rich site, therefore contributing to increasing the lifetime and lowering the non-exponentiality of the decay curves. Although all samples contained a small amount of phosphorus, only the characteristics brought by aluminum codoping had a noticeable effect on the lifetime. The model indicates that a maximum $\sim 100 \mu\text{s}$ lifetime is expected from aluminum codoping in silica fibers.

5. Conclusion

We have studied the effect of modifying the composition of Tm^{3+} -doped silica-based optical fibers on the $^3\text{H}_4$ level lifetime. Al and P doping are efficient to increase and decrease the lifetime and quantum efficiency, respectively. An addition of 17.4 mol% of $\text{AlO}_{3/2}$ to silica glass increases the thulium $^3\text{H}_4$ level lifetime by 3.6 to above 50 μs , whereas 8 mol% of $\text{PO}_{5/2}$ reduces it to 9 μs only. Ge doping has a benefic effect, but is less efficient than Al. This behavior versus core composition is attributed to the strong alteration of the multiphonon NRD rate. We have shown that the NRD rate is very sensitive to the local phonon energy, dictated by the presence of modifiers oxides in the direct vicinity of the Tm^{3+} ions. A simple model of multiphonon NRD using the maximum phonon energy E_p of hypothetical pure modifying oxides, such as $\text{AlO}_{3/2}$ or $\text{PO}_{5/2}$, gives good qualitative agreement with experimental results. This allows to predict trends toward increasing the quantum efficiency of emission bands from the $^3\text{H}_4$ level of the Tm^{3+} ion, either by increasing the concentration in aluminum or selecting more appropriate modifiers among heavier elements that can be incorporated using MCVD or other commercial technique.

Acknowledgments

BF acknowledges support from the French Ministry of Research and Technology for his PhD scholarship. Laboratoire de Physique de la Matière Condensée is part of the CNRS-GIS *GRIFON* multisite optical fiber technological consortium. Electron probe microanalysis measurements were performed at Institute of Photonics and Electronics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague.

References

- [1] B.M. Antipenko, A.A. Mak, O.B. Raba, K.B. Seiranyan, T.V. Uvarova, *Sov. J. Quant. Electron.* 13 (1983) 558.
- [2] S.D. Jackson, T.A. King, *J. Light. Technol.* 17 (1999) 948.
- [3] M.J.F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [4] T. Komukai, T. Yamamoto, T. Sugawa, Y. Miyajima, *IEEE J. Quant. Electron.* 31 (1995) 1880.
- [5] J.F. Martins-Filho, C.J.A. Bastos-Filho, M.T. Carvalho, M.L. Sundheimer, A.S.L. Gomes, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 15 (2003) 200.
- [6] F. Roy, F. Leplingard, L. Lorcy, A. Le Sauze, P. Baniel, D. Bayart, *Electron. Lett.* 37 (2001) 943.
- [7] M. Naftaly, S. Shen, A. Jha, *Appl. Opt.* 39 (2000) 4979.
- [8] R. Caponi, A. Potenza, B. Sordo, E.M. Taylor, L.N. Ng, J. Nilsson, F. Poli, in: *ECOC'03*, Tu3.75, 2003.
- [9] B.N. Samson, N.J. Traynor, D.T. Walton, A.J.G. Ellison, J.D. Minelly, J.P. Trentelman, in: *OAA Top. Meet. OSA'00*, 44 (2000) 247–249.
- [10] B. Cole, M.L. Dennis, in: *OFC'01*, TuQ3-1, 2001.
- [11] B.G. Aitken, M.J. Dejneka, M.L. Poweley, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 115.
- [12] M.J. Dejneka, *MRS Bulletin* 23 (1998) 57.
- [13] P.A. Tick, N.F. Borelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 6367.
- [14] E. Desurvire, *Erbium-doped fibre amplifier, principles and applications*, Wiley Interscience, New York, 1994.
- [15] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, T. Handa, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 3430.
- [16] S.R. Nagel, J.B. McChesney, K.L. Walker, Modified Chemical Vapor Deposition, in: T. Li (Ed.), *Optical Fiber Telecommunications: Fiber Fabrication*, Vol.1, Academic, Orlando, 1985.
- [17] J.E. Townsend, S.B. Poole, D.N. Payne, *Electron. Lett.* 23 (1987) 329.
- [18] G.Vienne, PhD thesis, Southampton, UK, 1996.
- [19] P.C. Schultz, *Int Cong Glass 11th*, in: *Proc. 11th Int. Cong. Glass*, Vol. 3, 1977, pp. 155–163.
- [20] J.R. Lincoln, PhD thesis, University of Southampton, UK, 1992.
- [21] D.A. Simpson, G.W. Baxter, S.F. Collins, W.E.K. Gibbs, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 136.
- [22] A.E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, 1986.
- [23] M. Grinberg, D.L. Russell, K. Holliday, K. Wisniewski, *Cz. Koepke, Opt. Comm.* 156 (1998) 409.
- [24] W. Blanc, C. Michel, Th. Lee Sebastian, B. Faure, M. Ude, B. Dussardier, G. Monnom, in: *ECOC'06*, Mo4.3.4, 2006.
- [25] W. Blanc, P. Peterka, B. Faure, B. Dussardier, G. Monnom, I. Kasik, J. Kanka, D. Simpson, in: *Proc. SPIE Photonics, Devices, and Systems III*, 6180, 2006, pp. 181–186.
- [26] P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karasek, B. Dussardier, *Opt. Quant. Electron.* 36 (2004) 201.
- [27] J.M.F. Van Dijk, M.F.H. Schuurmans, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 5317.
- [28] R. Reisfeld, L. Boehm, Y. Eckstein, N. Lieblch, *J. Lumin.* 10 (1974) 193.
- [29] R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Elsevier Science, Amsterdam, 1987.
- [30] J. Wang, W.S. Brocklesby, J.R. Lincoln, J.E. Townsend, D.N. Payne, *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993) 261.
- [31] A. Saitoh, S. Matsuishi, C. Se-Weon, J. Nishii, M. Oto, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7617.
- [32] A. Monteil, S. Chausseant, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 44.



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 435–439

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Thulium environment in a silica doped optical fibre

W. Blanc ^{a,*}, T.L. Sebastian ^b, B. Dussardier ^a, C. Michel ^a,
B. Faure ^a, M. Ude ^a, G. Monnom ^a

^a Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR6622, Université de Nice, Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

^b Departamento de Física, Universidad de Concepcion, Casilla, 160 C, Concepcion, Octava Region, Chile

Available online 23 October 2007

Abstract

Thulium-doped optical fibre amplifiers (TDFA) are developed to extend the optical telecommunication wavelength division multiplexing (WDM) bandwidth in the so-called S-band (1460–1530 nm). The radiative transition at 1.47 μm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) competes with a non-radiative multi-phonon de-excitation (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$). The quantum efficiency of the transition of interest is then highly affected by the phonon energy (E_p) of the material. For reliability reasons, oxide glasses are preferred but suffer from high phonon energy. In the case of silica glass, E_p is around 1100 cm^{-1} and quantum efficiency is as low as 2%. To improve it, phonon energy in the thulium environment must be lowered. For that reason, aluminium is added and we explore three different core compositions: pure silica, and silica slightly modified with germanium or phosphorus. The role of aluminium is studied through fluorescence decay curves, fitted according to the continuous function decay analysis. From this analysis, modification of the thulium local environment due to aluminium is evidenced.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 31.70.Dk; 31.70.Hq; 33.50.-j; 42.81.-i

Keywords: Optical fibers; Optical spectroscopy; Luminescence; Silica; Silicates; Rare-earths in glasses

1. Introduction

Actual long-haul optical telecommunication systems are using repeaters, all based on erbium-doped fibre amplifiers (EDFA), which cover the so-called C- and L-bands (1530–1560 nm and 1570–1610 nm, respectively). As the information traffic in wavelength division multiplexing (WDM) optical communication systems is increasing rapidly, it is necessary to extend the telecommunication wavelength range and to develop amplifiers in the S-band (1460–1530 nm). One of the possible solutions is the thulium-doped fibre amplifier (TDFA). Indeed, in thulium an emission occurs at 1.47 μm between the two excited levels ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{F}_4$ [1]. This emission perfectly matches the S-band. However, a non-radiative emission occurs from the ${}^3\text{H}_4$

level to the ${}^3\text{H}_5$ level directly located below the emitting level. The probability of this transition depends exponentially on the energy gap and phonon energy. In ZBLAN, phonon energy is about 580 cm^{-1} . As the energy gap is around 4000 cm^{-1} , more than six phonons are required to bridge the ${}^3\text{H}_4$ – ${}^3\text{H}_5$ gap. This renders the non-radiative de-excitation very improbable and consequently the efficiency of the 1.47 μm is close to 100% (the measured lifetime is close to the radiative one). But fluoride glass fibres are difficult to fabricate, have some problem of reliability and are hygroscopic. Furthermore, the connection to a standard telecommunication fibre necessitates special care. For these reasons, more robust oxide glasses are preferred. For example, Aitken et al. investigated aluminates because of the low phonon energy of this material (780 cm^{-1}) [2]. For such a glass, quantum efficiency reaches $\approx 35\%$. Development of new glasses focuses on lowering the maximum phonon energy (MPE). However, we observed an improvement of

* Corresponding author. Tel.: +33 4 92 07 67 99; fax: +33 4 92 07 67 54.
E-mail address: wilfried.blanc@unice.fr (W. Blanc).

the quantum efficiency without lowering this MPE [3]. The glass under investigation was silica. It is usually considered as a bad glass for the application considered here due to its high phonon energy (1100 cm^{-1}) yielding at radiative efficiency of the $1.47\text{ }\mu\text{m}$ emission as low as 2%. The improvement of the quantum efficiency was correlated with aluminium (whose Al_2O_3 phonon energy is 870 cm^{-1}) [4] without explaining the role of the oxidized glass network modifiers.

In this article, three different high MPE glasses are investigated: pure silica (Si, $\text{MPE} = 1100\text{ cm}^{-1}$), silica slightly modified by germanium (Ge-Si, $\text{MPE} = 1100\text{ cm}^{-1}$) or phosphorus (P-Si, $\text{MPE} = 1300\text{ cm}^{-1}$). Aluminium is incorporated in different concentrations and its influence is studied through thulium decay curves measurements. Their analyses evidence the role of the local phonon energy environment.

2. Experimental details

The fibres investigated were drawn from preforms prepared by the Modified Chemical Vapor Deposition at Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Nice). Germanium and phosphorus were incorporated during the core layer deposition. Germanium concentration was measured to be 4 mol% by Electron Probe Microscopy Analysis. The phosphorus content was estimated to be 1 mol%. Thulium and aluminium ions were incorporated through the solution doping technique [5]. Tm^{3+} concentration was estimated by measuring the absorption peak at 780 nm and using an absorption cross-section value of $8.7 \times 10^{-25}\text{ m}^2$ [6]. The concentration in at/m^3 was converted into ppm mol assuming that the silica density is 2.2. It was measured to be around 50 ppm mol for all fibres investigated. Al_2O_3 concentration was varied from 1.4 to 9 mol%.

$^3\text{H}_4$ level lifetime can be measured by monitoring either the 1470 or the 800 nm emission. The last one was chosen to measure luminescence kinetics because it is 10 times more efficient considering the branching ratio. The beam from a modulated 785-nm, 20-mW fibre-coupled laser diode was coupled into the tested fibre through a single-mode fibre-coupler. The pump wavelength was tuned to that of the $^3\text{H}_6 \Rightarrow ^3\text{H}_4$ absorption peak. The coupler transmitted 60% of the pump to the Tm-doped fibre. To avoid spectral distortion caused by re-absorption of the signal, the 810-nm fluorescence was measured counterpropagatively. Although a weak residual absorption exists, the setup and procedure were chosen to minimize its impact. The fluorescence was collected from the second coupler arm and 48% of it was directed to an optical spectrum analyzer (Anritsu MS9030A-MS9701B) equipped with a -20 dB optical through-put port. This port was tuned to 810 nm (1 nm spectral width). The output light was detected by an amplified avalanche silicon photodiode (APD) (EG&G SPCM AQR-14-FC) operated in the photon-counting mode. The TTL electrical pulses from the APD were counted by a Stanford SR400 photon counter synchronized by the laser

diode modulation signal. Decay curves were registered using a time-gate scanning across one pump modulation period. In order to minimize errors (laser fluctuations, ...) and to increase the S/N ratio, the signal was normalized in real time by the signal from a fixed time-gate integrating the signal over a full 500 μs -modulation period, and each data point was averaged 1000 times. The decay curve contained typically 800 data points.

3. Results

The decay curves of the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ Tm-emission are shown in Fig. 1 for Ge-Si (a), P-Si (b) and Si (c) core compositions for various Al_2O_3 concentrations. For the three starting glass compositions, the same behavior is observed: when aluminium concentration increases, fluorescence intensity increases at a given time and the shape tends to be more and more exponential. It shows that thulium luminescence kinetics is highly influenced by the aluminium concentration. Decay curves for the three core compositions, with the same aluminium concentration, are represented in Fig. 2. The role of the glass composition seems to be negligible. While the MPE of the three glasses are different, the three decay curves are all the same. The P-Si composition has the highest MPE. Then, a faster luminescence kinetic would be expected. However, aluminium oxide phonon energy is 870 cm^{-1} , much lower than the MPE of the glasses. So decay curves from Fig. 2 tend to prove that thulium is sensitive to the local phonon energy and not to the MPE. Elsewhere, it is interesting to note that germanium oxide phonon energy is around 900 cm^{-1} , close to the one of aluminium oxide [7]. From the considerations mentioned above, this element should contribute to improve luminescence kinetics. We prepared a thulium-doped silica fibre with 20 mol% of GeO_2 and no aluminium. To compare this luminescence kinetic with the Al-doped fibre, we considered the time when the intensity value is $1/e$ of its initial value. Decay constants obtained are $28 \pm 3\text{ }\mu\text{s}$ for the 20 mol% GeO_2 -doped and $36 \pm 3\text{ }\mu\text{s}$ for a 4 mol% Al_2O_3 -doped silica fibre, respectively. It means that aluminium is more influent than Ge on the thulium environment. This could be explained by the role of these elements. Silica glasses have a covalently bonded structure, implying that a certain concentration of non-bridging oxygen groups must be present in the glass to allow for the incorporation of rare-earth ions. In pure silica glasses, a rigid structure exists and, accordingly, there is a lack of non-bridging Si-O⁻ groups. This makes the coordination of Tm^{3+} difficult and contributes to the lack of its solubility. On one hand, germanium ion is a former network. Then, when it is inserted into the silica glass, the network is almost the same and thulium has no specific reason to be located close to germanium or silica ions. On the other hand, aluminium ions can be inserted in the SiO_2 network as a network modifier element. In this case, the aluminium ions break the covalently bonded tetrahedral structure of SiO_2 and produce the non-bridging Al-O⁻

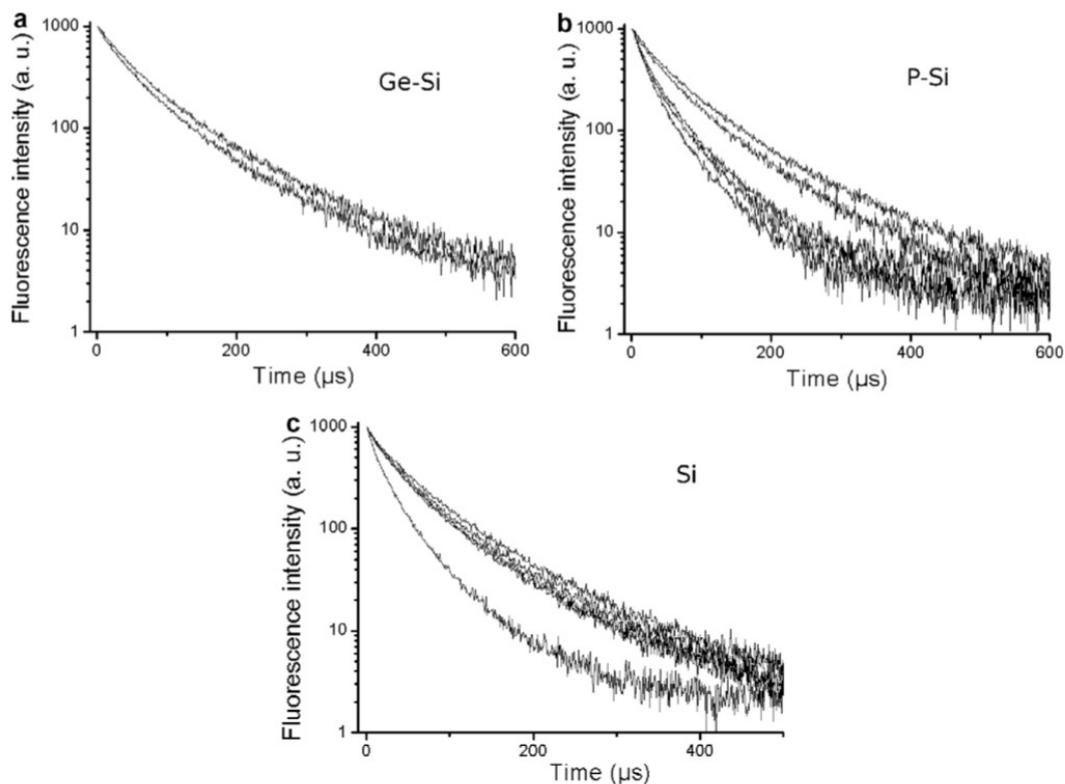


Fig. 1. Luminescence decay curves monitored at 805 nm in silica-based thulium-doped fibres with germanium co-doped (a), phosphorus co-doped silica (b) or pure silica (c) core composition. Al_2O_3 content is (from the lowest curve to the highest) 7 and 9 mol% (a), 1.5, 2, 2.5, 7 and 9 mol% (b) and 1.4, 4, 5, 6, 7 mol% (c).

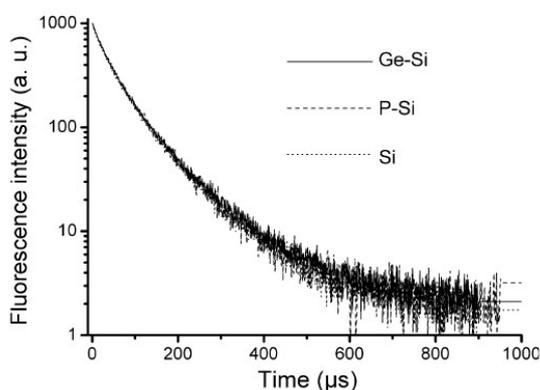


Fig. 2. Luminescence decay curves monitored at 805 nm in silica-based thulium-doped fibres with different core compositions. Al_2O_3 concentration is 7 mol%.

oxygen group. Then rare-earth ions preferentially gather near aluminium sites [8,9].

4. Discussion

All the measured decay curves have a non-exponential shape. Such behavior is usually associated with an energy transfer. In the case of thulium, two energy transfers can occur: among thulium ions or from a thulium ion to an OH radical. We demonstrate first that none of these phenomena caused non-exponential decay in our samples.

When excited at 785 nm, thulium–thulium energy transfer occurs through the cross-relaxation process ${}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_4$ and was observed previously by Jackson [10]. An increasing of the cross-relaxation rate tends to shorten the ${}^3\text{H}_4$ lifetime. Two fibres were prepared with the same concentration of aluminium (5 mol%) and with three different thulium concentrations: 200, 550 and 2900 ppm mol. Under 786 nm excitation pumping scheme, the decay curves of the ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition are exactly the same for all the three samples [11]. As thulium concentration is below 100 ppm for all the fibres studied here, we cannot consider that changes in the shape are due to thulium–thulium energy transfer.

The second energy transfer mechanism invoked is due to the presence of OH-radicals. This group has an absorption band around 1.38 μm , which partially overlaps the 1.47 μm emission band ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ transition). The OH concentration was estimated by measuring the absorption curve in fibres with two different Al_2O_3 concentrations: 2.5 and 9 mol%. The same amount was obtained in both cases, 2 ppm. Firstly, it is much lower than the thulium one, therefore the Tm-OH energy transfer lies in a low probability. Secondly, as thulium and OH concentrations are the same in fibres, this mechanism has the same probability and cannot explain the variations of the decay curves.

The two energy transfer mechanisms invoked cannot be used to interpret the shape evolution of the decay curves when Al concentration increases. To explain it, we consider that thulium ions are inserted in a glass, which is characterized by a multitude of different sites available for the rare-earth ion, leading to a multitude of decay constants. This phenomenological model was first proposed by Grinberg et al. and applied to chromium in glasses [12]. Here we apply this model, for the first time to our knowledge, to Tm-doped glass fibres. In this method, a continuous distribution of lifetime rather than a number of discrete contributions is used. The advantage of this method is that no luminescence decay model or physical model of the material is required *a priori*. Assuming that sites are characterized by a continuous distribution of decay constant $A(\tau)$, the luminescence decay is given by

$$I(t) = \int \frac{A(\tau)}{\tau} \exp(-t/\tau) d\tau. \quad (1)$$

In the calculations, the continuous decay time distribution is replaced by a discrete distribution of logarithmically spaced decay curves

$$\int A(\tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau) \approx \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i). \quad (2)$$

To recover distribution function $A(\tau)$ from the experimental luminescence decay, the χ^2 function is minimized. χ^2 is defined as

$$\chi^2 = \sum_k \frac{[I_{\text{ex}}(t_k) - I(t_k)]^2}{\sigma_k^2}, \quad (3)$$

where $I_{\text{ex}}(t_k)$ is the experimental emission intensity at time t_k , $I(t_k)$ is the calculated intensity given by expression (2), and σ_k is the weighting of the data point. The procedure for calculating σ_k and the fitting algorithm is described in detail in [12].

For the fitting procedure, we considered 125 different values for τ_i , logarithmically spaced from 1 to 1000 μs . By applying this procedure to all the decay curves presented in Fig. 1, a good matching was generally obtained (Fig. 3), except for some of the decay curves, although apparently very similar to those fitted with success. One can suspect differences in the signal to noise ratio from curve to curve to be the origin of this problem. To mini-

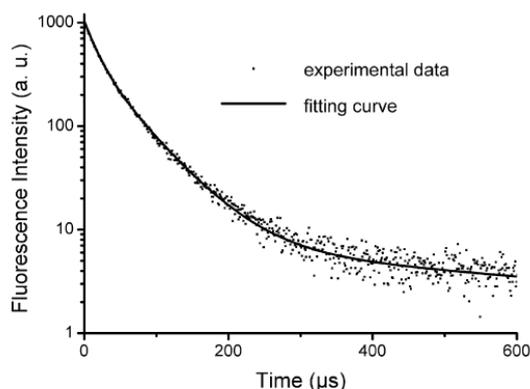


Fig. 3. Luminescence decay curve monitored at 805 nm in silica-based thulium-doped fibres with phosphorus and 2.5 mol% Al_2O_3 in the core (dotted line). The solid curve represents the fit obtained from recovered lifetime distributions.

mize it, it is possible to average data (as made by Grinberg et al. [12]) but there is a risk to modify the shape of the curve, especially the beginning part. That is why we preferred to apply the fitting procedure to the raw data.

Here, we present the most representative fits results. Histograms corresponding to the recovered luminescence decay time distributions obtained for Ge-Si and P-Si core compositions with different Al concentrations are shown in Figs. 4 and 5. For a given composition (Fig. 4), we can notice two main distributions of the decay constant. With the aluminium concentration, they increase from 6 to 15 μs and from 20 to 50 μs . For the highest aluminium concentration (Fig. 5), these two bands are still present. One is around 10 μs and the second one spreads from 30 to 100 μs , for both compositions (Ge-Si and P-Si). According to the phenomenological model, the width of the decay constants distribution is related to the number of different sites. The large distribution around 80 μs is then due to a large num-

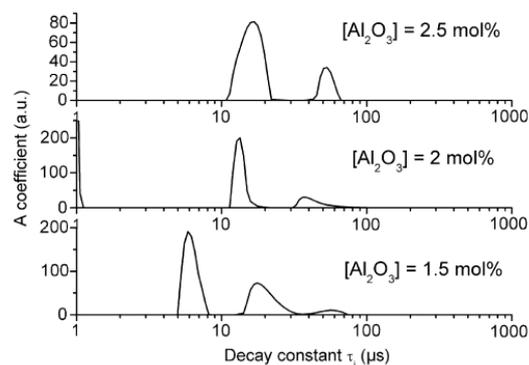


Fig. 4. Histograms of the recovered luminescence decay time distributions obtained for silica-based thulium-doped fibres with phosphorus incorporated in the core and different Al_2O_3 concentration.

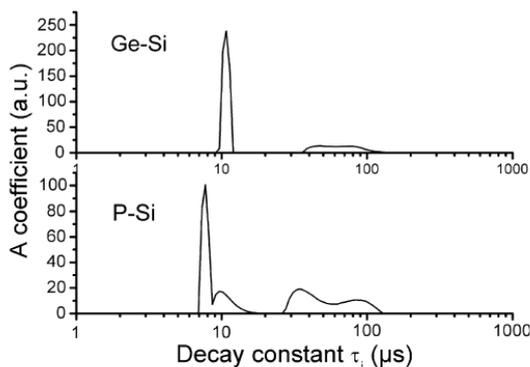


Fig. 5. Histograms of the recovered luminescence decay time distributions obtained for two compositions of silica-based thulium-doped fibres with the same Al_2O_3 concentration of 9 mol%.

ber of sites available with different environments. It is however remarkable that this distribution at $\approx 80 \mu\text{s}$ is very similar for the two different compositions. From the thulium point of view (considering luminescence kinetics), Ge-Si and P-Si glasses seem to offer the same sites.

The meaning of the decay constant values is now discussed. Lifetime constants obtained from the fitting can be correlated with the one expected for thulium located in a pure silica or pure Al_2O_3 environment. The ${}^3\text{H}_4$ lifetime is calculated by using this equation

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + W_{\text{nr}}, \quad (4)$$

where τ_{rad} corresponds to the radiative lifetime, which is given to be $670 \mu\text{s}$ in silica [13]. W_{nr} is the non-radiative decay rate, expressed as [14]

$$W_{\text{nr}} = W_0 \times \exp\{-\alpha(\Delta E - 2E_p)\}, \quad (5)$$

where W_0 and α are constants depending on the material, ΔE is the energy difference between the ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{H}_5$ levels and E_p is the phonon energy of the glass.

W_0 and α were estimated for different oxide glasses [14,15]. Comparison of these values indicates that they are quite similar and even if no data can be found for aluminate glass, we can consider in the first approximation the silica values to calculate the lifetime τ . The energy difference ΔE was estimated by measuring the absorption spectrum of the fibres. When Al concentration varies, this value is almost constant around 3700 cm^{-1} . It is slightly lower than the usual 4000 cm^{-1} value given in the literature because we did not consider the peak-to-peak difference but the energy difference between the long and short wavelength parts of the ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{H}_5$ absorption bands, respectively.

With these considerations, the ${}^3\text{H}_4$ expected lifetime can be calculated. In the case of silica glass, $\tau_{\text{silica}} = 6 \mu\text{s}$ and for an Al_2O_3 environment, $\tau_{\text{alumina}} = 110 \mu\text{s}$. These two values

are in accordance with the ones we obtained from the fitting procedure (Fig. 4). The distribution of decay constant around $10 \mu\text{s}$ corresponds to thulium ions located in almost pure silica environment while the second distribution of decay constant is attributed to Tm^{3+} located in aluminium-rich sites.

5. Conclusion

Thulium-doped fibres amplifiers are proposed to extend the telecommunication network capacity. The quantum efficiency of the $1.47 \mu\text{m}$ emission is affected by a non-radiative de-excitation. So, the proposed glasses are developed with the lowest maximum phonon energy. In this article, through the continuous function decay analysis, we demonstrate that it is necessary to consider the local phonon energy in the thulium environment. It is then possible to highly improve the quantum efficiency by incorporating aluminium ions while the highest phonon energy remains unchanged.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Ivan Kasik from the Institute of Radio Engineering and Electronics in Prague, Czech Republic, for the EPMA measurements. The post-doc position of TLS was funded by the Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, in France.

References

- [1] B.M. Antipenko, A.A. Mak, O.B. Raba, K.B. Seiranyan, T.V. Uvarova, *Sov. J. Quantum Electron.* 13 (1983) 558.
- [2] B.G. Aitken, M.L. Powley, R.M. Morena, B.Z. Hanson, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 488.
- [3] B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, *Technical Digest of Optical Amplifiers and Their Applications*, San Francisco, 2004, OWC2.
- [4] M.B. Lee, J.H. Lee, B.G. Frederick, N.V. Richardson, *Surf. Sci.* 448 (2000) L207.
- [5] J.E. Townsend, S.B. Poole, D.N. Payne, *Electron. Lett.* 23 (1987) 329.
- [6] D.C. Hanna, I.R. Perry, J.R. Lincoln, J.E. Townsend, *Opt. Commun.* 80 (1990) 52.
- [7] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 10.
- [8] Y. Zhou, Y.L. Lam, S.S. Wang, H.L. Liu, C.H. Kam, Y.C. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 587.
- [9] A. Monteil, S. Chausse, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 44.
- [10] S.D. Jackson, *Opt. Commun.* 230 (2004) 197.
- [11] D.A. Simpson, G.W. Baxter, S.F. Collins, W.E.K. Gibbs, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 136.
- [12] M. Grinberg, D.L. Russell, K. Holliday, K. Wisniewski, *Cz. Koepke, Opt. Commun.* 156 (1998) 409.
- [13] B.M. Walsh, N.P. Barnes, *Appl. Phys. B* 78 (2004) 325.
- [14] J.M.F. van Dijk, M.F.H. Schuurmans, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 5317.
- [15] C.B. Lain, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 10.

Visible and near infra-red up-conversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped silica fibers under 980 nm excitation

D. A. Simpson^{1†}, W. E. K Gibbs², S. F. Collins¹, W. Blanc³, B. Dussardier³, G. Monnom³, P. Peterka⁴ and G. W. Baxter^{*1}

¹Centre for Telecommunications and Micro-Electronics, Optical Technology Research Laboratory, Victoria University, Victoria, 8001, Australia

²Centre for Atom Optics and Ultrafast Spectroscopy, Swinburne University of Technology, Victoria, 3122, Australia

³Laboratoire de Physique de la Matière Condensée UMR6622, Université de Nice - Sophia Antipolis Parc Valrose, 06108 Nice, Cedex 2, France

⁴Institute of Photonics and Electronics, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i. Chaberska 57, 18251 Praha 8, Czech Republic

† Now at Quantum Communications Victoria, School of Physics, University of Melbourne, Victoria, 3010, Australia

*Corresponding author: gregory.baxter@research.vu.edu.au

Abstract: The spectroscopic properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped silica fibers under excitation at 980 nm are reported. Three distinct up-conversion fluorescence bands were observed in the visible to near infra-red regions. The blue and red fluorescence bands at 475 and 650 nm, respectively, were found to originate from the $^1\text{G}_4$ level of Tm^{3+} . A three step up-conversion process was established as the populating mechanism for these fluorescence bands. The fluorescence band at 800 nm was found to originate from two possible transitions in Tm^{3+} ; one being the transition from the $^3\text{H}_4$ to $^3\text{H}_6$ manifold which was found to dominate at low pump powers; the other being the transition from the $^1\text{G}_4$ to $^3\text{H}_6$ level which dominates at higher pump powers. The fluorescence lifetime of the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ levels of Tm^{3+} and $^2\text{F}_{5/2}$ level of Yb^{3+} were studied as a function of Yb^{3+} concentration, with no significant energy back transfer from Tm^{3+} to Yb^{3+} observed.

©2008 Optical Society of America

OCIS codes: (060.2320) Fiber optics amplifiers and oscillators; (060.2330) Fiber optics communications; (300.6280) Spectroscopy, fluorescence and luminescence.

References and links

1. T. Kasamatsu, Y. Yano, and T. Ono, "Laser-diode-pumped highly efficient gain-shifted thulium-doped fiber amplifier operating in the 1480-1510-nm band," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **13**, 433-435 (2001).
2. S. Aozasa, T. Sakamoto, T. Kanamori, K. Hoshino, K. Kobayashi, and M. Shimizu, "Tm-doped fiber amplifiers for 1470-nm-band WDM signals," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **12**, 1331-1333 (2000).
3. J. F. Martins, "Dual-wavelength (1050 nm plus 1550 nm) pumped thulium-doped fiber amplifier characterization by optical frequency-domain reflectometry," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **15**, 24-26 (2003).
4. A. S. L. Gomes, C. B. de Araujo, B. J. Ainslie, and S. P. Craig-Ryan, "Amplified spontaneous emission in Tm^{3+} -doped monomode optical fibers in the visible region," *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2169-2171 (1990).
5. R. A. Hewes, "Infrared excitation processes for visible luminescence of Er^{3+} , Ho^{3+} , and Tm^{3+} in Yb^{3+} -sensitized rare-earth trifluorides," *Phys. Rev.* **182**, 427 (1969).
6. F. W. Ostermayer, J. P. van der Ziel, H. M. Marcos, L. G. Uitert, and J. E. Geusic, "Frequency upconversion in $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$," *Phys. Rev. B, Solid State* **3**, 2698-2705 (1971).
7. Q. Y. Zhang, T. Li, Z. H. Jiang, X. H. Ji, and S. Buddhudu, "980 nm laser-diode-excited intense blue upconversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped gallate-bismuth-lead glasses," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 171911-171913 (2005).
8. X. Shiqing, M. Hongping, F. Dawei, Z. Zaixuan, and J. Zhonghong, "Upconversion luminescence and mechanisms in Yb^{3+} -sensitized Tm^{3+} -doped oxyhalide tellurite glasses," *J. Lumin.* **117**, 135-140 (2006).
9. J. Mendez-Ramos, F. Lahoz, I. R. Martin, A. B. Soria, A. D. Lozano-Gorrin, and V. D. Rodriguez, "Optical properties and upconversion in $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glasses and glass ceramics," *Mol. Phys.* **101**, 1057-1065 (2003).
10. R. J. Thrash, and L. F. Johnson, "Upconversion laser emission from Yb^{3+} -sensitized Tm^{3+} in BaY_2F_8 ," *J. Opt. Soc. Am. B, Opt. Phys.* **11**, 881-885 (1994).

11. M. A. Noginov, M. Curley, P. Venkateswarlu, A. Williams, and H. P. Jensen, "Excitation scheme for the upper energy levels in a Tm:Yb:BaY₂F₈ laser crystal," *J. Opt. Soc. Am. B, Opt. Phys.* **14**, 2126-2136 (1997).
12. D. C. Hanna, R. M. Percival, I. R. Perry, R. G. Smart, J. E. Townsend, and A. C. Tropper, "Frequency upconversion in Tm- and Yb:Tm-doped silica fibers," *Opt. Commun.* **78**, 187-194 (1990).
13. B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier and G. Monnom, "Improvement of the Tm³⁺:³H₄ level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy," *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2767-2773 (2007).
14. S. D. Jackson, "Power scaling method for 2 μm diode-cladding-pumped Tm³⁺-doped silica fiber lasers that uses Yb³⁺ codoping," *Opt. Lett.* **28**, 2192-2194 (2003).
15. S. D. Jackson, "Cross relaxation and energy transfer upconversion processes relevant to the functioning of 2 μm Tm³⁺-doped silica fibre lasers," *Opt. Commun.* **230**, 197-203 (2004).
16. S. D. Jackson, and S. Mossman, "Efficiency dependence on the Tm³⁺ and Al³⁺ concentrations for Tm³⁺-doped silica double-clad fiber lasers," *Appl. Opt.* **42**, 2702-2707 (2003).
17. W. A. Clarkson, N. P. Barnes, P. W. Turner, J. Nilsson, and D. C. Hanna, "High-power cladding-pumped Tm-doped silica fiber laser with wavelength tuning from 1860 to 2090 nm," *Opt. Lett.* **27**, 1989-1991 (2002).
18. A. Hayward, W. A. Clarkson, P. W. Turner, J. Nilsson, A. B. Grudinin, and D. C. Hanna, "Efficient cladding-pumped Tm-doped silica fibre laser with high power singlemode output at 2 μm," *Electron. Lett.* **36**, 711-712 (2000).
19. B. M. Walsh, and N. P. Barnes, "Comparison of Tm:ZBLAN and Tm:silica fiber lasers; spectroscopy and tunable pulsed laser operation around 1.9 μm," *Appl. Phys. B, Lasers Opt.* **78**, 325-333 (2004).
20. B. Peng, and T. Izumitani, "Blue, green and 0.8 μm Tm³⁺,Ho³⁺ doped upconversion laser glasses, sensitized by Yb³⁺," *Opt. Mater.* **4**, 701-711 (1995).
21. F. C. Guinhos, P. C. Nobrega, and P. A. Santa-Cruz, "Compositional dependence of up-conversion process in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics," *J. Alloys Compd.* **323-324**, 358-361 (2001).
22. F. Yan, C. Xiaobo, S. Feng, L. Kun, and Z. Guangyin, "Upconversion luminescence of ZBLAN:Tm³⁺,Yb³⁺ glass pumped by a ~970 nm LD and its concentration effect," in *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* (1998), pp. 116-120.
23. R. Caspary, M. M. Kozak, D. Goebel, and W. Kowalsky, "Excited state absorption spectroscopy for thulium-doped zirconium fluoride fiber," *Opt. Commun.* **259**, 154-157 (2006).
24. T. Tamaoka, S. Tanabe, S. Ohara, H. Hayashi, and N. Sugimoto, "Fabrication and blue upconversion characteristics of Tm-doped tellurite fiber for S-band amplifier," *J. Alloys Compd.* **408**, 848-851 (2006).
25. Y. H. Tsang, D. J. Coleman, and T. A. King, "High power 1.9 μm Tm³⁺-silica fibre laser pumped at 1.09 μm by a Yb³⁺-silica fibre laser," *Opt. Commun.* **231**, 357-364 (2004).
26. P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karasek, and B. Dussardier, "Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fibre amplifiers," *Opt. Quantum Electron.* **36**, 201-212 (2004).
27. R. Paschotta, J. Nilsson, A. C. Tropper, and D. C. Hanna, "Ytterbium-doped fiber amplifiers," *IEEE J. Quantum Electron.* **33**, 1049-1056 (1997).
28. D. A. Simpson, "Spectroscopy of thulium doped silica glass," (Victoria University, Melbourne, 2008).
29. D. A. Simpson, G. W. Baxter, S. F. Collins, W. E. K. Gibbs, W. Blanc, B. Dussardier, and G. Monnom, "Energy transfer up-conversion in Tm³⁺-doped silica fiber," *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 136-141 (2006).
30. A. S. L. Gomes, M. T. Carvalho, M. L. Sundheimer, C. J. A. Bastos, J. F. Martins, J. P. Von der Weid, W. Margulis, "Low-pump-power, short-fiber copropagating dual-pumped (800 and 1050 nm) thulium-doped fiber amplifier," *Opt. Lett.* **28**, 334-336 (2003).
31. D. L. Dexter, T. Forster, and R. S. Knox, "Radiationless transfer of energy of electronic excitation between impurity molecules in crystals," *Phys. Status Solidi* **34**, 159 (1969).

1. Introduction

Over the past decade there has been a renewed interest in the spectroscopic properties of the thulium (Tm³⁺) ion, particularly in application areas such as optical communications, high power lasers, medicine and sensing. Of particular interest to this work is the application of thulium for optical amplification in the telecommunication S-band from 1460-1530 nm. Thulium doped fiber amplifiers (TDFAs) are amongst the leading candidates to bring the same effective means of optical amplification to the S-band as the erbium doped fiber amplifier (EDFA) has for the C-band and L-band.

To date, the only efficient TDFAs have been demonstrated in low phonon energy host materials (such as fluoride glasses) which are incompatible with existing silica based telecommunication infrastructure. For this technology to be a viable solution for S-band amplification efficient, robust and compatible amplifiers are required. TDFAs in a silica based host material are the preferred solution; however the spectroscopic properties of thulium result in silica being a poor host material for optical amplification. Various pumping techniques have been explored in the thulium system to improve the efficiency of the S-band transition [1-3], the most popular being the up-conversion pumping technique in which 1040-1060 nm

pump photons are absorbed by the ground state and then the first excited state (3F_4) to result in an excited ion in the upper amplifying 3H_4 manifold (see Fig. 1.). Unfortunately, the energy level structure of the thulium supports a third absorption step from the upper amplifying manifold to a higher lying manifold (1G_4) resulting in a quenching of the excited state population from the amplifying manifold [4], hence, research into other possible up-conversion pumping techniques is now under way. An alternate technique which is attracting considerable interest is co-doping thulium ions with other sensitising rare earth elements which can act to absorb and transfer energy. Ytterbium (Yb^{3+}) is seen as a promising candidate due to its significant absorption cross section and favorable energy level structure.

Studies of Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped systems date back to the 1960s and 70s where Hewes et al. [5] and Ostermayer et al. [6] carried out extensive studies on the up-conversion characteristics of Tm^{3+}/Yb^{3+} in YF_3 crystals. Researchers have since studied the properties of Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped systems in a range of host materials [7-11], however limited work has been carried out on such systems in silica based glasses. Hanna et al. [12] reported on the up-conversion properties of Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped silica glass under excitation at 1060 and 800-860 nm and found that the poor up-conversion efficiencies of the system were a result of the short excited state lifetimes of Tm^{3+} . However, recent work has demonstrated a 3-fold increase in the fluorescence lifetimes of the 3H_4 manifold through the incorporation of large amounts of Al_2O_3 into the silica glass network [13]. This, coupled with the development of high-powered semi-conductor laser sources around 980 nm, which enables the peak absorption of Yb^{3+} to be optically pumped efficiently, suggests that an improvement in the up-conversion efficiencies in silica-based materials may now be realised.

In this work the up-conversion properties of Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped aluminosilicate fibers under excitation at 980 nm are presented. The population mechanisms for the up-conversion processes are established and studied at three different Tm^{3+}/Yb^{3+} concentration ratios. The lifetimes of the excited states of Tm^{3+} and Yb^{3+} are also reported and studied as a function of Yb_2O_3 concentration. By studying the population dynamics of the Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped system in aluminosilicate glass, meaningful conclusions as to the system's potential to produce optical amplification in the S-band can be drawn. These conclusions also have important implications for Tm^{3+} doped high power fiber lasers operating near 2 μm as the up-conversion mechanisms involved have been shown to reduce the performance of these devices [14-18].

2. Experimental details

Three Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped aluminosilicate fibers were fabricated for this study using the MCVD and solution doping techniques. The core concentrations of the fibers are listed in Table 1 along with the Tm^{3+}/Yb^{3+} concentration ratios.

Table 1: Core dopants of the Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped silica fibers.

Sample	Tm_2O_3 (ppm)	Yb_2O_3 (ppm)	Ratio (Tm^{3+}/Yb^{3+})	Al_2O_3 (mol %)
TmYb-1	100	430	1:4	3.8
TmYb-2	100	940	1:9	3.8
TmYb-3	100	1400	1:14	3.2

The Tm_2O_3 and Yb_2O_3 concentrations given in Table 1 were estimated from the absorption peaks at 786 and 920 nm, respectively. The refractive index profiles of the fiber samples were measured, using a York S14 index profiler and used to obtain the Al_2O_3 concentrations since it has been shown that Al_2O_3 increases the refractive index of silica by 2.3×10^{-3} per mol %; it was assumed that the concentration of Tm^{3+} and Yb^{3+} did not contribute significantly to the index difference. Al_2O_3 was used to modify the core region of the fiber, as it has been established that it has a lengthening effect on the fluorescence lifetime of the excited state manifolds. The Al_2O_3 also helps to distribute the rare earth ions homogeneously throughout the glass host. High Tm_2O_3 concentrations were avoided in this study as the cross relaxation

processes between Tm^{3+} ions may mask the energy transfer properties from the energy exchange between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions. No other standard modifiers of silica, such as germanium, phosphorus or fluorine were used in the fabrication process.

The fluorescence intensity and lifetime measurements presented in the following sections were conducted by collecting the fluorescence immediately after the splice to the excitation source with a 0.5 NA aspheric lens transverse to the doped fibre. Sample lengths were kept to 50 mm to minimise the effects of amplified spontaneous emission and re-absorption. Table 2 summarises the experimental configuration for each energy manifold. Note: for the fluorescence lifetime measurements the pump laser decay time was around 50 ns.

Table 2: Experimental configuration for the measurement of fluorescence from the excited manifolds of Tm^{3+} and Yb^{3+} .

Energy manifold	Filter	Detector	Detector response time (μs)
Tm^{3+} ($^3\text{F}_4$)	1500 nm long pass	InGaAs (FGA20)	13
Tm^{3+} ($^3\text{H}_4$)	810 ± 10 nm	Photo-multiplier tube (R930)	0.6
Tm^{3+} ($^1\text{G}_4$)	475 ± 10 nm	Photo-multiplier tube (R930)	0.6
Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$)	1030 ± 10 nm	InGaAs (FGA10)	13

3. Fluorescence intensity measurements

The approach taken in this investigation was to use a double energy transfer process between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions to further enhance the quantum efficiency of the S-band transition in Tm^{3+} . The proposed double energy transfer process has the added advantage of populating the upper amplifying $^3\text{H}_4$ manifold of Tm^{3+} whilst depopulating the lower amplifying $^3\text{F}_4$ manifold, as shown in Fig. 1.

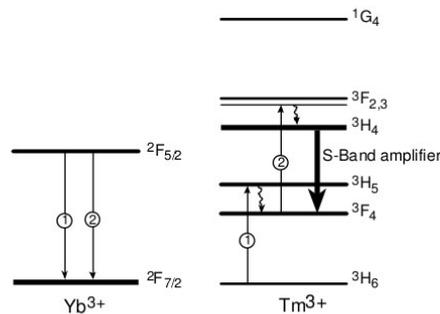
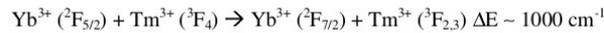
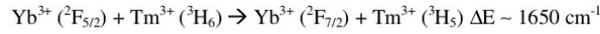


Fig. 1. Double energy transfer mechanism between Tm^{3+} and Yb^{3+} ions, under 980 nm excitation.

The double energy transfer mechanism involves the energy transfer of an excited ion in the $^2\text{F}_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} with a nearby ground state Tm^{3+} ion, which excites the ground state Tm^{3+} ion to the $^3\text{H}_5$ manifold. Due to the close proximity of the $^3\text{F}_4$ manifold, multi-phonon decay quickly relaxes any population in the $^3\text{H}_5$ manifold to the relatively long lived $^3\text{F}_4$ manifold. A second energy transfer from another excited Yb^{3+} ion can then populate the $^3\text{F}_2$ and $^3\text{F}_3$ manifolds of Tm^{3+} . Again, multi-phonon decay quickly relaxes any population in the $^3\text{F}_2$ and $^3\text{F}_3$ manifolds to the $^3\text{H}_4$ manifold. The non-resonant nature of each energy transfer

step necessitates the assistance of phonons. The energy mismatch for each up-conversion step is given below for $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ in YF_3 [6]:



From the absorption spectra of the fiber samples used in this investigation these mismatches are estimated to be 1124 ± 4 and $822 \pm 33 \text{ cm}^{-1}$, respectively. The reduction in the energy mismatches in silica glass may be attributed to the energy level broadening caused by the amorphous nature of the glass. The positive energy mismatch associated with these processes requires the emission of phonons to conserve energy.

3.1 Up-conversion pumping at 980 nm

When excited optically at 980 nm the fibers were found to emit blue luminescence that was clearly visible with the naked eye. The counter-propagating up-conversion luminescence spectrum for each fiber sample, between the wavelength range of 450 and 900 nm is shown in Fig. 2. It should be noted that the side fluorescence up-conversion spectrum was too weak to detect.

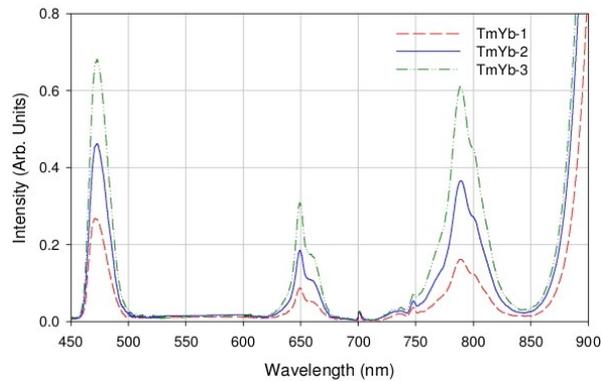


Fig. 2. Counter-propagating luminescence spectra of the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped fiber samples, under 980 nm excitation. Note: sample lengths were all kept to 20 cm and the incident pump power in each case was 128 mW.

The up-conversion luminescence spectra shows three distinct fluorescence bands centred around 475, 650 and 780 nm, which are attributed to the transitions from the $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, and $(^1G_4 \rightarrow ^3H_5 \text{ \& } ^3H_4 \rightarrow ^3H_6)$ manifolds, respectively. Unfortunately, low fluorescence intensity levels prevented the counter propagating spectrum from the $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ and $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ transitions from being obtained. The three visible luminescence bands were found to increase with increasing Yb^{3+} concentration and since these bands are not observed in Tm^{3+} doped silica fibers under 980 nm excitation [12] it can be concluded that energy transfer is occurring between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions.

To understand the origin of the luminescent bands the power dependencies of the up-conversion luminescence bands were studied as a function of the Yb^{3+} excited state population for a range of incident pump powers. The number of pump photons, n , required to produce a up-converted photon in the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped system can be determined easily, as the up-conversion intensity is proportional to the power, n , on the density of excited atoms in the

$^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} . Since the fluorescence intensity at 1060 nm is directly proportional to the density of excited atoms in the $^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} , the number of pump photons required for a particular up-conversion process is readily obtained from the slope of the up-conversion intensity versus the fluorescence intensity at 1060 nm.

3.1.1 3F_4 manifold of Tm^{3+}

To establish the first energy transfer step, the fluorescence intensity at 1800 nm from the 3F_4 manifold of Tm^{3+} was studied as a function of the fluorescence intensity at 1060 nm from Yb^{3+} . Figure 3 shows the log/log plot of the 1800 nm luminescence versus the 1060 nm luminescence for the three fibers.

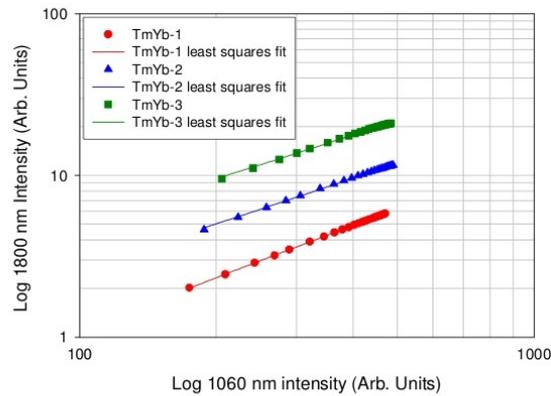


Fig. 3. Log/log plot of the 1800 nm luminescence from Tm^{3+} vs. the 1060 nm luminescence from Yb^{3+} , for incident pump powers ranging from 3 - 108 mW. The 1800 nm measured data have been offset to aid comparison. Note: the errors associated with these measurements are not shown as they are smaller than the size of the individual data points in the plot.

The equation used to fit the measured data in Fig. 3 was obtained by solving the rate equations describing the excited state populations of the $^2F_{5/2}$ and 3F_4 manifolds. These rate equations are given below, along with the energy manifold labeling which is shown in Fig. 4, where N_{Y_i} represents the population of the i^{th} Yb^{3+} manifold and N_{T_j} represents the population of the j^{th} Tm^{3+} manifold. It should be noted that the populations of the 3H_5 and $^3F_{2,3}$ manifolds of Tm^{3+} have been ignored in this analysis due to the close spacing to the next lowest energy manifold; any population in these manifolds will decay non-radiatively to the longer lived 3F_4 and 3H_4 manifolds, respectively. τ_{Y_i} represents the fluorescence lifetime of the $^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} , whilst τ_{T_j} represents the fluorescence lifetime of the j^{th} excited manifold of Tm^{3+} . W_i represents the energy transfer co-efficient describing the interaction between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions for steps $i = 1$ to 3 and $\sigma_{T_{i,j}}$ represents the excited state absorption cross sections for transitions from the i^{th} to j^{th} manifold in Tm^{3+} . Finally, σ_{Y01} is the absorption cross section of the ground to excited state transition of Yb^{3+} when excited at 980 nm by pumping intensity I .

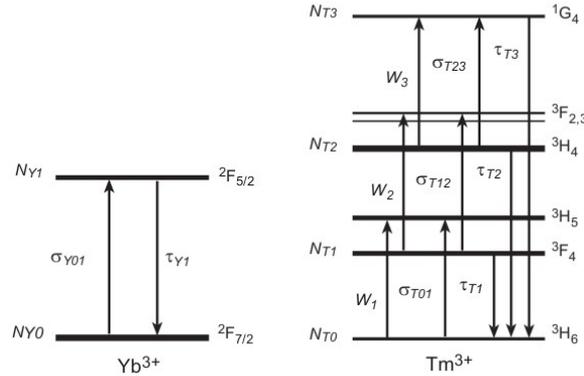


Fig. 4. Energy manifold labeling for the rate equation analysis of the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped system.

The rate equations describing the populations of the ${}^2\text{F}_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} and the ${}^3\text{F}_4$ manifold of Tm^{3+} can be written as:

$$\frac{dN_{Y1}}{dt} = I\sigma_{Y01}N_{Y0} - \frac{N_{Y1}}{\tau_{Y1}}, \quad (1)$$

and

$$\frac{dN_{T1}}{dt} = W_1N_{Y1}N_{T0} - \frac{N_{T1}}{\tau_{T1}} - W_2N_{T1}N_{Y1}, \quad (2)$$

with the additional condition that:

$$N_{Y0} + N_{Y1} = c_Y, \quad (3)$$

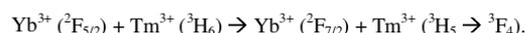
$$N_{T0} + N_{T1} + N_{T2} + N_{T3} = c_T, \quad (4)$$

where c_Y and c_T represent the concentration of Yb^{3+} and Tm^{3+} ions, respectively.

It should be noted that Eq. (1) takes into account the assumption that the energy transfer up-conversion terms (i.e. $W_1N_{Y1}N_{T0}$, $W_2N_{Y1}N_{T1}$ and $W_3N_{Y1}N_{T2}$) are significantly less than the spontaneous decay term N_{Y1}/τ_{Y1} . This assumption is verified by fluorescence decay results from the ${}^2\text{F}_{5/2}$ manifold, reported in a later section. The second assumption made in this analysis is that, since only a small fraction of ground state Tm^{3+} ions are excited by the up-conversion mechanisms, $N_{T0} \approx c_T$. The validity of this assumption is discussed further in the text. Equations (1) and (2) can be solved in the steady state, i.e. when dN_{Y1}/dt and $dN_{T1}/dt = 0$, to obtain an expression for N_{T1} as a function of N_{Y1} :

$$N_{T1} = \frac{W_1N_{Y1}c_T}{\tau_{T1}^{-1} + W_2N_{Y1}}. \quad (5)$$

The solution shows that in the limit that $W_2N_{Yl} \ll \tau_{Tl}^{-1}$, a linear relationship exists between the population of the 3F_4 and $^2F_{5/2}$ manifolds. To test the validity of this solution, the measured data were fit to a linear expression in the form of $y = Ax + B$, where A and B were the fitting parameters. The excellent agreement, as shown in Fig. 3, between the fit and measured data over the entire pump power range for all fiber samples verifies that under 980 nm excitation, the 3F_4 manifold of Tm^{3+} , is populated by the energy transfer process:



It can also be concluded from the analysis that the energy transfer up-conversion rate, W_2N_{Yl} , which depopulates the 3F_4 manifold is much less than the spontaneous decay, τ_{Tl}^{-1} .

3.1.2 3H_4 manifold of Tm^{3+}

The second energy transfer step from the 3F_4 to the $^3F_{2,3}$ manifolds could not be determined from the luminescence at 810 nm in this sample set as, upon inspection of the Tm^{3+} energy level diagram, see Fig. 1, luminescence from the $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ and $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ transitions both result in fluorescence bands around 810 nm. Since blue luminescence has been observed in these fiber samples it can be concluded that excited ions have been promoted to the 1G_4 manifold of Tm^{3+} . With this in mind, the 810 nm luminescence should show the properties associated with the populating mechanisms for both energy manifolds and hence an independent measurement of the 3H_4 manifold population cannot be obtained. This complication could be avoided by studying the luminescence properties of the 1480 nm transition; unfortunately the luminescence in this wavelength region was too weak to be detected, due to the low Tm_2O_3 concentrations and limited pump powers available. A short discussion of the 810 nm luminescence is given following the exploration of the 1G_4 manifold. This order has been chosen to aid understanding.

3.1.3 1G_4 manifold of Tm^{3+}

The populating mechanism responsible for the blue luminescence from the 1G_4 manifold can be established by studying its dependence on the 1060 nm luminescence from Yb^{3+} . The fluorescence at 650 nm from the $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ transition could also be used to study the mechanism populating the 1G_4 manifold. However the branching ratio in silica glass for the 475 nm luminescence is 0.51 compared to 0.069 for the 650 nm luminescence [19], therefore the luminescence intensity of the 475 nm luminescence is at least 7 times stronger. Figure 5 shows the log/log plot of the 475 nm luminescence as a function of the Yb^{3+} luminescence at 1060 nm for a range of input pump powers.

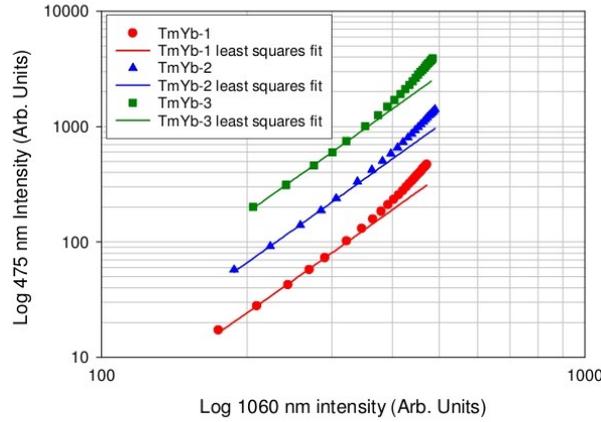


Fig. 5. Log/log plot of the 475 nm luminescence from Tm^{3+} vs. the 1060 nm luminescence from Yb^{3+} , for incident pump powers ranging from 3 - 108 mW. The 475 nm measured data have been offset to aid comparison. Note: the errors associated with these measurements are not shown as they are smaller than the size of the individual data points presented in the plot. The fits to the data are discussed in the text.

The equation used to fit the measured data in Fig. 5 was determined from the solution to the rate equation describing the population of the $^1\text{G}_4$ manifold. Since the populating mechanism of the $^3\text{H}_4$ manifold could not be determined from the 810 nm luminescence data, it was assumed that a second energy transfer up-conversion process, involving the energy exchange between an excited Yb^{3+} ion and an excited Tm^{3+} ion in the $^3\text{F}_4$ manifold, populates the $^3\text{H}_4$ manifold under 980 nm excitation, as shown in Fig. 1. Based on this assumption the rate equation describing the population of the $^3\text{H}_4$ manifold and $^1\text{G}_4$ manifold of Tm^{3+} can be written as:

$$\frac{dN_{T2}}{dt} = W_2 N_{Y1} N_{T1} - \frac{N_{T2}}{\tau_{T2}} - W_3 N_{T2} N_{Y1}, \quad (6)$$

and

$$\frac{dN_{T3}}{dt} = W_3 N_{Y1} N_{T2} - \frac{N_{T3}}{\tau_{T3}}. \quad (7)$$

Equation (7) assumes that the $^1\text{G}_4$ manifold is populated by a third energy transfer up-conversion process involving an excited Yb^{3+} ion and an excited Tm^{3+} ion in the $^3\text{H}_4$ manifold. This assumption was made on the basis of the significant body of work which attributes blue luminescence to the successive 3 step energy transfer up-conversion process [7, 9, 20-22].

By solving the rate equations for the respective manifolds in the steady state, expressions for the population of the $^3\text{H}_4$ and $^1\text{G}_4$ manifolds can be obtained as a function of Yb^{3+} population. These solutions are:

$$N_{T2} = \frac{W_1 W_2 N_{Y1}^2 c_T \tau_{T1}}{\tau_{T2}^{-1} + W_3 N_{Y1}}, \quad (8)$$

and

$$N_{T3} = \frac{W_1 W_2 W_3 N_{Y1}^3 c_T \tau_{T1} \tau_{T3}}{\tau_{T2}^{-1} + W_3 N_{Y1}}. \quad (9)$$

Both expressions contain a saturation term, which plays a role only when the energy transfer up-conversion rate is comparable to the spontaneous decay rate from the $^3\text{H}_4$ manifold. It has been established that the energy transfer rate of the second energy transfer up-conversion (ETU) step ($W_2 N_{Yl}$) is much less than the spontaneous decay of the $^3\text{F}_4$ manifold; since the decay rate of the $^3\text{H}_4$ manifold is an order of magnitude greater than the $^3\text{F}_4$ manifold, it is suggested that the ETU rate of the third step from $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ($W_3 N_{Yl}$) is much less than the spontaneous rate from the $^3\text{H}_4$ manifold (τ_{T2}^{-1}). Therefore the steady state solutions for the $^3\text{H}_4$ and $^1\text{G}_4$ manifolds can simplify to:

$$N_{T2} = W_1 W_2 N_{Yl}^2 c_T \tau_{T1} \tau_{T2}, \quad (10)$$

$$N_{T3} = W_1 W_2 W_3 N_{Yl}^3 c_T \tau_{T1} \tau_{T2} \tau_{T3}. \quad (11)$$

This results in the population of the $^3\text{H}_4$ manifold being dependent on the square of the $^2\text{F}_{5/2}$ population whilst, the $^1\text{G}_4$ manifold population is dependent on the cube of the $^2\text{F}_{5/2}$ population. Equation (11) was used to fit the measured data shown in Fig. 5. The fit describes the data accurately at low pump powers, but fails to describe the data at higher pump powers, for all three fiber samples. Figure 5 shows that the 475 nm luminescence continues to grow after the 1060 nm fluorescence begins to saturate. This behaviour cannot be described solely by the successive three step ETU process. The ETU process is inherently linked to the population of the excited states; hence as the $^2\text{F}_{5/2}$ manifold begins to saturate, so too will the other successive excited states of Tm^{3+} . The fact that the 475 nm luminescence continues to grow indicates that another populating mechanism is occurring within the co-doped system which is not simply dependent on the excited state populations, but also the incident pump power. The only energy transfer process which fulfils this criterion is excited state absorption (ESA), as it involves the energy exchange of a pump or fluorescent photon with an ion in an excited state. Since ESA requires only one accepting ion, the process is concentration independent and scales with incident pump or fluorescence power, which is an important difference when compared to ETU. Although ESA of Tm^{3+} ions has been frequently reported in the literature [23-25], this has not been the case for $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped systems. For ESA to occur in the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped system, excited Tm^{3+} ions are required to absorb incident pump photons at 980 nm and/or fluorescing photons at 1060 nm. Of the possible ESA transitions which can occur in Tm^{3+} , only two are possible in the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped system under 980 nm excitation, namely the $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ and $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ transitions. The ESA cross sections for these two transitions have been calculated [26] and are shown in Fig. 6, with the $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ transition exhibiting stronger absorption strengths compared to the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ transition. However, of most interest, is the location of these absorption peaks in regard to the energy available from the incident pump and fluorescing photons. Included in Fig. 6 is the emission spectrum of Yb^{3+} under 980 nm excitation; the position of this fluorescence band indicates which ESA transition of Tm^{3+} has the greatest spectral overlap with the energy available from the pump and fluorescing photons.

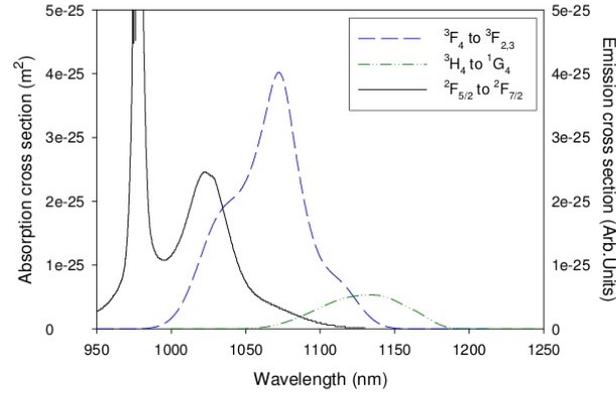


Fig. 6. Spectral overlap of the Yb^{3+} fluorescence from the ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition with the calculated ESA transitions of Tm^{3+} [26]. Note: the Yb^{3+} fluorescence spectrum of the TmYb -1 sample was measured under 980 nm excitation.

The ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ transition is found to have the greatest overlap with the Yb^{3+} fluorescence but, more importantly, it is found to have a larger absorption cross section at the pump wavelength, 980 nm. The absorption cross section at the pump wavelength is the most critical parameter in this case as the number of incident pump photons is many orders of magnitude greater than the number of fluorescent photons. The ESA cross section of the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ transition at 980 nm in silica glass is estimated to be $5.2 \times 10^{-28} \text{ m}^2$, compared with $5.4 \times 10^{-36} \text{ m}^2$ for the ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ transition. This comparison suggests that the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ transition is the most favourable ESA transition in the co-doped system under 980 nm excitation.

If the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ ESA transition is now considered in the populating dynamics of the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped system, the rate equation describing the population of the 3H_4 manifold would be given by Eq. (12); bearing in mind that the previous analysis determined that the energy transfer rates $W_1 N_{Yl}$, $W_2 N_{Yl}$, and $W_3 N_{Yl}$ are much less than the spontaneous decay rates from the 3F_4 and 3H_4 manifolds, respectively.

$$\frac{dN_{T2}}{dt} = I\sigma_{T12}N_{T1} + W_2 N_{Yl}N_{T1} - \frac{N_{T2}}{\tau_{T2}}. \quad (12)$$

Since ESA from the ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ manifold is extremely unlikely under 980 nm pumping, the rate equation describing the population of the 1G_4 manifold would remain the same as that stated in Eq. (7). It should be noted that the inclusion of the (${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$) ESA term in the analysis also has implications on the rate equation describing the population of the 3F_4 manifold. However the linear dependence of the 1800 nm luminescence on the 1060 nm luminescence indicates that the ESA term is much less than the spontaneous decay rate from the 3F_4 manifold. Equations (12) and (7) can be solved in the steady state to obtain an expression for N_{T3} as a function of N_{Yl} , namely:

$$N_{T3} = W_1 W_2 W_3 N_{Yl}^3 c_T \tau_{T1} \tau_{T2} \tau_{T3} + \frac{W_1 W_2 c_T \sigma_{T12} \tau_{T1} \tau_{T2} \tau_{T3} N_{Yl}^3}{\tau_{Y1} \sigma_{Y01} (c_Y - N_{Y1})}. \quad (13)$$

Equation (13) is similar to the expression obtained for the successive three step ETU process except for the additional term which results from the inclusion of ESA. The measured 475 nm versus 1060 nm luminescence data were then fitted with the new expression in the form of $y = Ax^3 + Bx^2/(1 - Cx)$, where A , B and C were the fitting parameters. The resulting fits are shown in Fig. 7 along with the R^2 value which provides an indication of the quality of the fit. The A , B and C fitting parameters are listed in Table 3 for each fiber sample along with their uncertainty.

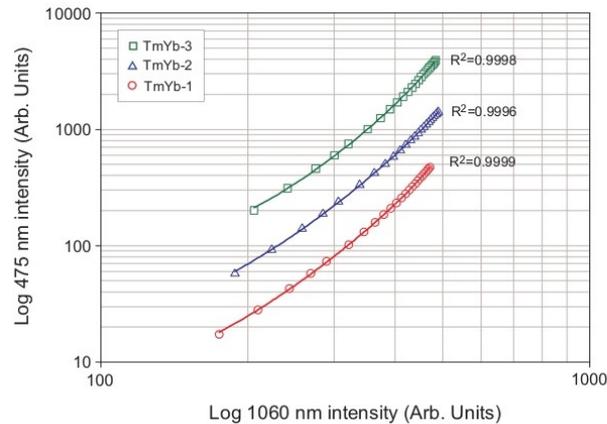
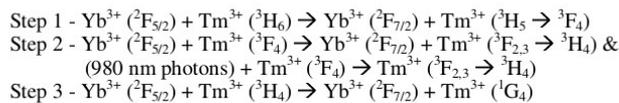


Fig. 7. Log/log plot of the 475 nm luminescence from Tm^{3+} vs. the 1060 nm luminescence from Yb^{3+} , for incident pump powers ranging from 3 - 108 mW. The data were fitted with Eq. (13).

Table 3. Parameters obtained by fitting the steady state rate equation model to the 475 vs. 1060 nm luminescence data.

Sample	Fitting parameters		
	A	B	C
TmYb-1	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(5.6 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	$(1.67 \pm 0.03) \times 10^{-5}$
TmYb-2	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(6.0 \pm 0.7) \times 10^{-8}$	$(1.52 \pm 0.03) \times 10^{-5}$
TmYb-3	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(6.1 \pm 0.9) \times 10^{-8}$	$(1.61 \pm 0.04) \times 10^{-5}$

Although the physical parameters associated with the A , B and C terms cannot be obtained from the fitting parameters due to the coupling of several unknown parameters and proportionality constants, the uncertainty in the fitting parameters validates the model and the quality of the fit for all fiber samples. This establishes for the first time the ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ ESA process as a populating mechanism in Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped silica glasses under 980 nm excitation. It can therefore be concluded that the populating mechanisms involved in promoting Tm^{3+} ions to the 1G_4 manifold in Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped silica glass under 980 nm excitation are:



Although the quantum efficiency of the S-band transition cannot be quantified in this sample set, the spectroscopic study of the system has established two energy transfer processes that act to populate the upper amplifying $^3\text{H}_4$ manifold whilst depopulating the lower amplifying $^3\text{F}_4$ manifold, under 980 nm excitation.

3.1.4 810 nm luminescence

As discussed previously, the up-conversion luminescence at 810 nm is attributed to the presence of two overlapping luminescence bands, one from each of the $^1\text{G}_4$ and $^3\text{H}_4$ manifolds. In this case, the luminescence at 810 nm should exhibit the characteristics of both excited manifolds with the $^3\text{H}_4$ manifold dominating over the $^1\text{G}_4$ manifold at low excitation powers. Figure 8 shows the log/log plot of the 810 nm luminescence as a function of the Yb^{3+} luminescence at 1060 nm over a range of input pump powers for each fiber sample.

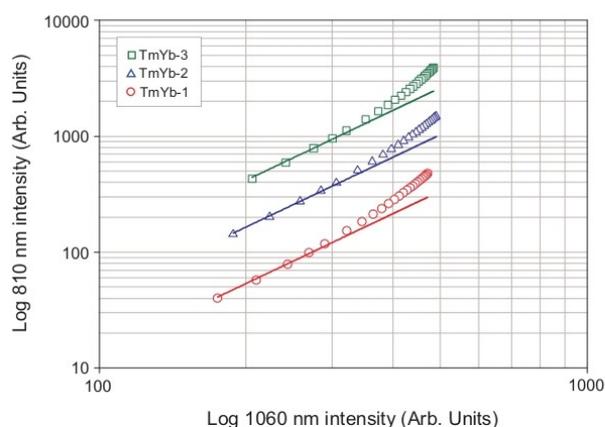


Fig. 8. Log/log plot of the 810 nm luminescence from Tm^{3+} vs. the 1060 nm luminescence from Yb^{3+} , for incident pump powers ranging from 3 - 108 mW. The 810 nm measured data have been offset to aid comparison. The solid lines represent the fit of a standard quadratic equation to the measured data.

The non-linear nature of the log-log plot suggests the presence of more than one up-conversion process. At low pump powers the measured data exhibits a slope of 2, as seen in Fig. 8, whilst at high pump powers > 50 mW the slope exceeds 3. The non-linear behaviour is greatest in the TmYb-3 sample which has the highest $^1\text{G}_4$ manifold population. This provides further evidence of the two overlapping transitions from the $^1\text{G}_4$ and $^3\text{H}_4$ manifold and is consistent with the rate equation model proposed here. Unfortunately, the large number of unknown parameters prevents the rate equation model from being fitted to the measured data with any degree of certainty. A more accurate account of the population dynamics involved in this luminescence band can be obtained by studying the fluorescence decay characteristics after the pump excitation has been removed.

4. Fluorescence lifetime measurements

The final stage in the spectroscopic study of the $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped system was to investigate the fluorescence lifetimes of the excited states of Tm^{3+} and Yb^{3+} . The fluorescence lifetimes of the $^2\text{F}_{5/2}$, $^3\text{F}_4$, and $^3\text{H}_4$ manifolds were studied under direct excitation at the appropriate wavelength. In addition, the $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_4$ and $^1\text{G}_4$ manifolds of Tm^{3+} were studied under in-direct pumping at 980 nm.

4.1 Direct pumping

4.1.1 $^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+}

The decay characteristics of the $^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} were studied in the Tm^{3+}/Yb^{3+} -co-doped fibers by directly exciting Yb^{3+} ions to the $^2F_{5/2}$ manifold at 980 nm. Figure 9 shows the normalised measured decay waveform from the $^2F_{5/2}$ manifold under 980 nm excitation. The fluorescence decay was measured using 50 ms pulses at a repetition rate of 10 Hz.

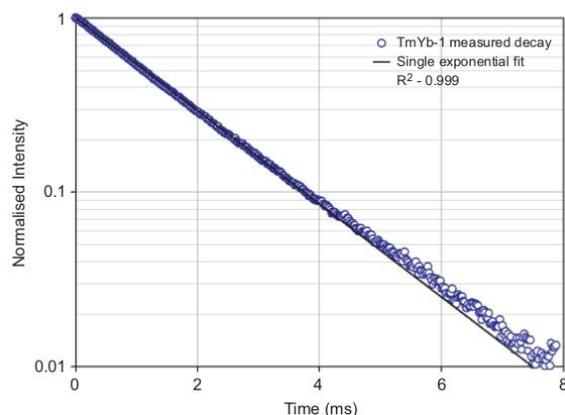


Fig. 9. Semi-log plot of the normalised 1060 ± 10 nm fluorescence decay waveform from the $^2F_{5/2}$ manifold of sample TmYb-1 under 980 nm pulsed excitation.

The solid line shown in Fig. 9 was obtained by fitting a single exponential function to the measured data. The single exponential fit is in excellent agreement with the measured waveform. The $1/e$ lifetimes obtained from the single exponential fit are listed in Table 4 for the three Tm^{3+}/Yb^{3+} -co-doped fibers.

Table 4. Fluorescence lifetimes of the $^2F_{5/2}$ manifold under 980 nm excitation with an incident pump power of 9.3 mW.

Sample	$^2F_{5/2}$ lifetime (μs)
TmYb-1	826.0 ± 0.6
TmYb-2	832.0 ± 0.6
TmYb-3	823.0 ± 0.5

The measured lifetimes of the three alumino-silicate samples reported in Table 4 are consistent with those reported for Yb^{3+} -doped alumino-silicate glass [27], which provides strong evidence that the assumption used in the rate equation analysis that the energy transfer terms $W_1N_{Yl}N_{Tl}$, $W_2N_{Yl}N_{Tl}$, and $W_3N_{Yl}N_{Tl}$ are much less than N_{Yl}/τ_{Yl} is valid. This is also supported by the lack of lifetime dependence on the Yb_2O_3 concentration.

4.1.2 3F_4 and 3H_4 manifolds of Tm^{3+}

The decay characteristics of the 3F_4 and 3H_4 manifolds of Tm^{3+} were studied by exciting the manifolds directly at 1586 and 780 nm, respectively. The luminescence decay from both excited manifolds was characterised by a single exponential function. A more rigorous treatment of the decay characteristics of these manifolds in Tm^{3+} -doped silica glass has been done in [28]. In that work the decay from the 3H_4 and 3F_4 manifolds under direct excitation was shown to exhibit a degree of non-exponentiality which was attributed to the distribution of possible multi-phonon decay rates in the glass matrix. The measured decay waveforms in this work were found to exhibit similar degrees of non exponentiality than those observed in Tm^{3+} doped silica fibers. Hence, the non exponential nature of the decay can be attributed to the host matrix rather than possible energy transfer processes between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions. The single exponential fits applied in this work allow comparisons to be made between each fiber sample and aid comparison between the measured lifetimes reported the literature. The $1/e$ lifetime of the 3F_4 and 3H_4 manifolds are listed in Table 5, respectively.

Table 5. Fluorescence lifetimes of the 3F_4 and 3H_4 manifolds under direct excitation at 1586 and 780 nm, respectively. Where $\tau_{1/e}$ represents the lifetime obtained from the single exponential fit. Note: 30 μs pulses at 10 Hz were used for direct excitation of the 3F_4 manifold, whilst 3 μs pulses at a repetition rate of 10 Hz were used to excite the 3H_4 manifold directly.

Sample	3F_4 lifetime $\tau_{1/e}$ (μs)	3H_4 lifetime $\tau_{1/e}$ (μs)
TmYb-1	424 ± 2	20.0 ± 0.1
TmYb-2	423 ± 2	20.1 ± 0.1
TmYb-3	377 ± 2	18.7 ± 0.1

The fluorescence lifetimes of both excited manifolds are consistent with those reported in Tm^{3+} -doped aluminosilicate fibers [29]. Sample TmYb-3 did however exhibit a considerable reduction when compared to the other Tm^{3+}/Yb^{3+} samples. This reduction is attributed to the glass host rather than potential energy back transfer processes and cross relaxation effects. Previous work on singly doped Tm^{3+} aluminosilicate has shown that the lifetime of the 3F_4 and 3H_4 manifolds are dependent on the amount of Al_2O_3 present in the fiber core [28]. In that work the fluorescence lifetime of both excited manifolds were found to decrease with decreasing amounts of Al_2O_3 . This is consistent with results presented in Table 5 as the TmYb-3 sample contains ~ 15% less Al_2O_3 in the core when compared to the other two co-doped samples.

4.2 In-direct pumping

The in-direct excitation of the 3F_4 , 3H_4 and 1G_4 manifolds of Tm^{3+} has been demonstrated in the previous section under continuous wave excitation at 980 nm. In this section, the fluorescence decay characteristics of the excited manifolds are studied under pulsed excitation. The time dependent rate equation model established in the previous section for continuous wave pumping can be carried over into the fluorescence decay analysis to describe the excited state population over time, allowing the validity of the model to be tested under two energy excitation regimes.

4.2.1 3F_4 manifold of Tm^{3+}

The fluorescence decay of the 3F_4 manifold under in-direct excitation at 980 nm is shown in Fig. 10 for the TmYb-3 sample. The decay characteristics of the 3F_4 manifold showed considerable differences to those obtained under direct excitation.

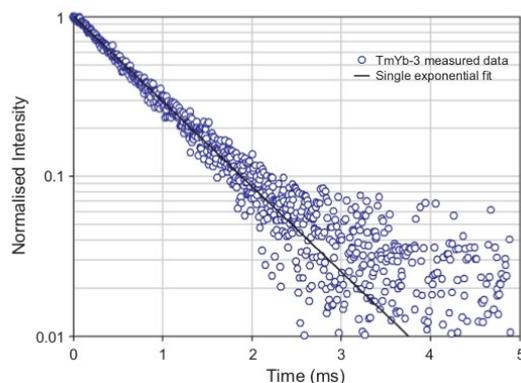


Fig. 10. Semi-log plot of the normalised fluorescence decay waveform from the 3F_4 manifold of sample TmYb-3 under 980 nm excitation.

The fluorescence decay was described well by a single exponential function, as seen in Fig. 10. The characteristic lifetime of the manifold was found to increase by a factor of two on average, when compared to the lifetimes obtained under direct pumping and were comparable to the fluorescence lifetime of the $^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} (see Table 6).

Table 6. Fluorescence lifetime of the 3F_4 manifold under in-direct excitation at 980 nm. Note: 50 ms pulses at 10 Hz were used to excite the 3F_4 manifold in-directly. The fluorescence lifetimes of the 3F_4 and $^2F_{5/2}$ manifolds under direct excitation at 1586 and 980 nm, respectively, are shown for comparison.

Sample	In-Direct pumping (980 nm)	Direct pumping (1586 nm)	$^2F_{5/2}$ manifold (980 nm)
	$\tau_{1/e}$ (μ s)	$\tau_{1/e}$ (μ s)	$\tau_{1/e}$ (μ s)
TmYb-1	781 ± 10	424 ± 2	826.0 ± 0.6
TmYb-2	845 ± 20	423 ± 2	832.0 ± 0.6
TmYb-3	812 ± 10	377 ± 2	823.0 ± 0.5

The considerably large error associated with the single exponential fit was a result of the poor signal to noise ratio of the 1800 nm luminescence under in-direct pumping, rather than the inability of the fit to describe the waveform accurately. The effective doubling of the fluorescence lifetime of the 3F_4 manifold under in-direct pumping provides strong evidence that efficient energy transfer is occurring from the $^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} to the 3F_4 manifold of Tm^{3+} , as the decay of the 3F_4 manifold of Tm^{3+} is being dictated by the longer lived fluorescence lifetime of the Yb^{3+} excited state. It also reaffirms the conclusions drawn in Section 3.1.1 that the decay rates associated with ETU and ESA are much less than the spontaneous decay rate of the 3F_4 manifold.

4.2.2 1G_4 manifold of Tm^{3+}

The in-direct excitation of the 1G_4 manifold of Tm^{3+} can be achieved by the series of successive energy transfer processes as discussed in the previous section. The fluorescence decay from the 1G_4 manifold under in-direct pumping at 980 nm is shown in Fig. 11 for the TmYb-1 sample. The measured waveforms for all samples were described adequately by a single exponential fit. The characteristic lifetimes obtained from the single exponential fits are listed in Table 7 for the three co-doped samples.

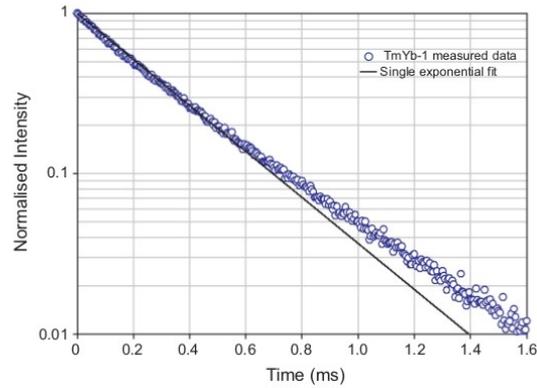


Fig. 11. Semi-log plot of the normalised fluorescence decay from the 1G_4 manifold under 980 nm excitation for sample TmYb-1. Note: decay waveforms were recorded using 50 ms pulses at a repetition rate of 10 Hz.

Table 7. Fluorescence lifetime of the 1G_4 manifold under in-direct excitation at 980 nm. Note: 50 ms pulses at 10 Hz were used to excite the 3F_4 manifold.

Sample	$\tau_{1/e}$ (μ s)
TmYb-1	302.4 ± 0.7
TmYb-2	304.3 ± 0.4
TmYb-3	298.2 ± 0.5

The single exponential nature of the 1G_4 decay provides information regarding the mechanisms dominating the 1G_4 manifold population after the pump excitation has been removed. The time dependent rate equation describing the population of the 1G_4 manifold is given by:

$$\frac{dN_{T_3}(t)}{dt} = W_3 N_{Y_1}(t) N_{T_2}(t) - \frac{N_{T_3}}{\tau_{T_3}} \quad (14)$$

Although the solution to Eq. (14) cannot be obtained without the knowledge of $N_{T_2}(t)$, it is clear that the solution will contain several exponential components each with their own amplitude and characteristic time constant, resulting in a non-exponential decay waveform. However, the experimentally observed fluorescence decay waveforms were sufficiently single exponential in nature with characteristic time constants consistent with the 1G_4 manifold lifetime reported in Tm^{3+} -doped silica fibers [30, 31]. It can therefore be concluded that the energy transfer rate into the 1G_4 manifold is much less than the spontaneous decay. Therefore, the 1G_4 manifold decay can be described by the single exponential function:

$$N_{T_3}(t) = N_{T_3}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{T_3}}\right) \quad (15)$$

This is not a surprising result; the lifetime of the 3H_4 manifold is relatively short and hence the likelihood of an excited (3H_4) Tm^{3+} ion interacting with an excited ($^3F_{5/2}$) Yb^{3+} ion after the pump excitation has been removed is extremely low. The other important point is that the

lifetime of the 1G_4 manifold remains constant over the Yb_2O_3 concentration range studied here, providing further evidence that the energy transfer rate is negligible compared to the spontaneous decay. This also suggests that there is negligible energy back transfer from the 1G_4 manifold of Tm^{3+} to the $^2F_{5/2}$ manifold of Yb^{3+} .

4.2.3 810 nm luminescence

The fluorescence decay properties of the 810 nm luminescence were studied in an effort to verify the existence of the two overlapping transitions from the 3H_4 and 1G_4 manifolds. The fluorescence decay of the 3H_4 manifold under in-direct pumping at 980 nm is shown in Fig. 12 for the TmYb-1 sample.

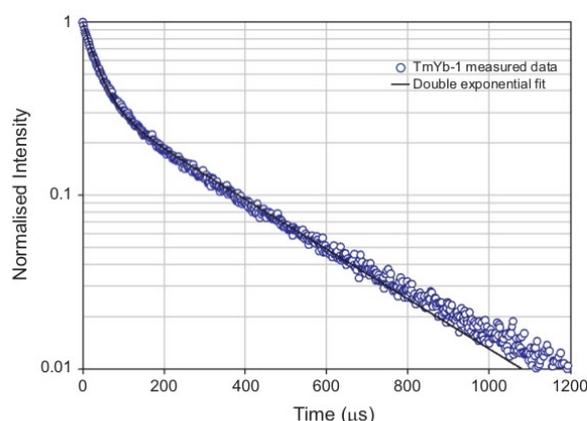


Fig. 12. Semi-log plot of the normalised fluorescence decay at 810 nm under 980 nm excitation for sample TmYb-1. Note: decay waveforms were recorded using 50 ms pulses at a repetition rate of 10 Hz. The double exponential fit is discussed in the text.

The decay waveforms at 810 nm were described accurately by a double exponential function in the form of $y = (1-A) \exp(-x/B) + A \exp(-x/C)$, where A was the fitting parameter describing the amplitude of the second exponential and B and C were the fitting parameters used to obtain the two characteristic lifetimes. The two characteristic lifetimes obtained from the double exponential fit are listed in Table 8 for the three co-doped fibers.

Table 8. Amplitude and characteristic lifetimes obtained from the double exponential fit of the 810 nm fluorescence decay for all three samples under in-direct pumping at 980 nm.

Sample	Amplitude 'A'	Fast decay 'B' (µs)	Slow decay 'C' (µs)
TmYb-1	0.355 ± 0.001	37.1 ± 0.2	302 ± 1
TmYb-2	0.406 ± 0.002	36.6 ± 0.2	307 ± 1
TmYb-3	0.434 ± 0.002	30.9 ± 0.2	301 ± 1

The cause of the double exponential decay is attributed to the presence of two overlapping transitions in the 810 ± 10 nm window. It has been proposed throughout this paper that the $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ transition spectrally overlaps the $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ transition. The fluorescence decay in such a case would exhibit the characteristics from each energy manifold. It was established in the previous section, that the 1G_4 manifold decays in a single exponential form with a characteristic lifetime around ~ 300 µs. Assuming the 3H_4 manifold exhibits similar

characteristics to the 1G_4 manifold, i.e. the energy transfer rates which populate and depopulate the manifold are much less than the spontaneous decay, the resultant decay would be a double exponential with two characteristic time constants equivalent to the lifetimes of the 3H_4 and 1G_4 manifolds. The slow component of the 810 nm luminescence decay is in excellent agreement with the measured 1G_4 manifold lifetime, whilst the fast component of the 810 nm decay is of the order of the 3H_4 manifold lifetime. The 1G_4 manifold contribution to the 810 nm luminescence may explain the increase in the amplitude of the slow component of the decay with increasing Yb_2O_3 concentration. The 1G_4 luminescence intensity was found to increase at a greater rate than the 3H_4 luminescence with increasing Yb_2O_3 concentration (refer to Fig. 2), and hence the contribution the 1G_4 manifold makes to the overall luminescence at 810 nm increases with increasing Yb_2O_3 concentration.

Summary

The spectroscopic study of the Tm^{3+}/Yb^{3+} -co-doped system in alumino-silicate glass identified up-conversion luminescence in the visible and near infra-red regions under 980 nm excitation. The steady state rate equation analysis established two energy transfer processes capable of depleting the 3F_4 manifold and populating the 3H_4 manifold. A double energy transfer up-conversion process and an excited state absorption process were identified as populating mechanisms in the co-doped system under 980 nm excitation. These two processes are the key to the Tm^{3+}/Yb^{3+} -co-doped system becoming an efficient S-band amplifying source. The other significant result to come from the analysis was that there was little evidence of energy back transfer from Tm^{3+} to Yb^{3+} ions under the direct pumping of the 3F_4 and 3H_4 manifolds.

A drawback of the Tm^{3+}/Yb^{3+} -co-doped system is the presence of a third energy transfer up-conversion process which transfers population from the upper amplifying 3H_4 manifold to the 1G_4 manifold. The rate of quenching of the 3H_4 manifold has not been identified in this analysis; however from the fluorescence lifetime results it is considered to be significantly less than the $\sim 3257\text{ s}^{-1}$ decay rate of the 1G_4 manifold.

Acknowledgments

This work was supported by the Australian Research Council, and Centre National de la Recherche Scientifique, in France.

Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fibre amplifiers

P. PETERKA^{1,2,*}, B. FAURE¹, W. BLANC¹, M. KARÁSEK² AND
B. DUSSARDIER¹

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée CNRS, Université de Nice – Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice, France

²Institute of Radio Engineering and Electronics AS CR, 182 51 Praha 8, Czech Republic

(*author for correspondence: E-mail: pavel.peterka@ure.cas.cz)

Abstract. A comprehensive numerical model of a thulium-doped silica-based fibre amplifiers is presented. The model is spectrally and spatially resolved and is general in terms of pumping scheme used. The application of the model for predicting the S-band amplifier performance and for optimization of amplifier parameters is shown. For optimized Tm-doped fibre with $^3\text{H}_4$ level lifetime of 45 μs , which is the maximum value in the Tm-doped silica fibres prepared by the authors, above 20 dB of gain with 2000 mW pump power at the 1050 nm pump band can be expected according to the simulations.

Key words: fibre amplifiers, fibre lasers, numerical modelling, optical fibres, thulium

1. Introduction

Increasing demand for the transmission capacity in telecommunications, driven mainly by the Internet, stimulates development of optical communication systems with larger bandwidth. Current long-haul transmission systems use erbium doped fibre amplifiers, EDFA's, that operate in the so-called C- and L-band (1530–1565 nm and 1570–1610 nm, respectively). These two bands represent only a smaller portion of low-loss spectral region available in standard single-mode fibres (1440–1650 nm) or newly deployed fibres with low OH^- absorption (1300–1650 nm). The next logical frontier following the C- and L-bands is the S-band (1460–1530 nm) and among the most promising candidates for optical amplification in this spectral region are the thulium-doped fibre amplifiers, TDFA's.

In thulium the stimulated emission at wavelengths around 1.47 μm occurs between the two excited levels $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, as was demonstrated for the first time already by Antipenko *et al.* (1983). Two main problems complicate the use of this transition for an efficient optical amplification. Firstly, the thulium behaves as a four-level laser system where the lifetime of the upper level is shorter than that of the lower level. Therefore the population inversion can be hardly achieved with direct pumping to the upper laser level. Komukai

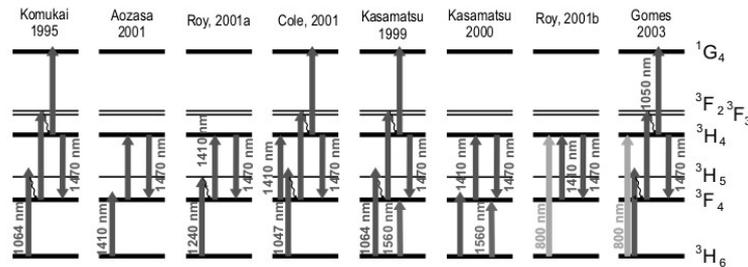


Fig. 1. Upconversion pumping schemes for TDFA that have been reported so far.

et al. (1995) have solved this problem in Tm-doped fluoride fibre, using an upconversion pumping by Nd:YAG laser at 1064 nm, see the utmost left scheme in Fig. 1. In this pumping scheme, the Tm ions deexcited to the 3F_4 level can be immediately pumped back to the upper laser level 3H_4 . In order to achieve higher power conversion efficiency (PCE) of the amplifier or to shape its spectral gain profile, another single-wavelength and various dual-wavelengths pumping schemes were reported, which are also shown in Fig. 1.

The second problem associated with the $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ transition is the possible nonradiative decay via the intermediate level 3H_5 which has a large probability especially in conventional silica fibre host. Therefore presently a majority of the TDFA modules is based on fluoride Tm-doped fibres with low-phonon energy, where the probability of nonradiative decay is lower. However, usage of fluoride fibres results in difficulties with fabrication and robustness of the host material. Furthermore, the fusion splicing to standard telecommunication fibre is impossible. This necessitates the use of butt mechanical splices that are comparatively lossy and prone to damage under high power pumping. These limitations have spurred the development of alternative host materials (Minelly and Ellison 2002). Recently, gain of 10 dB (Ohara *et al.* 2002) and 12 dB (Cole and Dennis 2001) were reported for a silica-based glass host. More than 20 dB gain was reached in a thulium-doped silicate fibre (Samson *et al.* 2000), but this fibre still was not spliceable to standard silica-based optical fibres.

In spite of an extensive experimental effort in the field of the S-band TDFA's within the last 10 years, there is a lack of detailed theoretical analysis of the amplifier performance by means of comprehensive numerical models that were successfully adopted in EDFA optimisation. The first numerical model of S-band TDFA was presented only in 2001 by Lee *et al.* Several other theoretical models of the thulium doped fibre have been presented before, dealing with multimode fluoride TDF for 800 nm band amplifier (Lincoln *et al.* 1991) and multimode silica TDF laser at $\approx 2\mu\text{m}$ (Jackson and King

${}^3\text{H}_4$. More details about the labeling conventions can be found e.g. in the book of Caspary (2003). The levels ${}^3\text{F}_2$ and ${}^3\text{F}_3$ are very close and they are treated as single level (level no. 4). The stimulated absorption and emission rates W_{ij} account for amplified spontaneous emission (ASE) in all relevant spectral bands (namely the 470, 800, 1470 and 1800 nm bands) and enable us to investigate each pumping scheme ever reported. The signal stimulated emission ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ is governed by W_{31} . Spontaneous decay processes are described by A_{ij}^r and A_i^{nr} , the radiative and nonradiative decay rates, respectively. Since the nonradiative decay rates from ${}^3\text{F}_3$ and ${}^3\text{H}_5$ levels to the respective underlying level are high ($\gg 10^5 \text{ s}^{-1}$), the atomic population density N_2 and N_4 of both levels are neglected in the model. The thulium concentration considered for the development of the thulium-doped silica fibre amplifiers is below 1000 ppm. For these levels of concentration the self-quenching process ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$ is not significant (Jackson and King 1999) and this process is neglected in the model. According to the energy level diagram one can write the rate equations for the population density in the relevant excited levels N_1 , N_3 and N_5 as follows:

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0(W_{01} + W_{02}) - N_1(W_{10} + W_{13} + W_{14} + A_1^{nr} + A_{10}^r) + N_3(W_{31} + W_{32} + A_3^{nr} + A_{32}^r + A_{31}^r) + N_5(A_{51}^r + A_{52}^r), \quad (1)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_0W_{03} + N_1(W_{13} + W_{14}) + N_5(A_5^{nr} + A_{54}^r + A_{53}^r) - N_3 \left(W_{35} + W_{32} + W_{31} + W_{30} + A_3^{nr} + \sum_{j=0}^2 A_{3j}^r \right), \quad (2)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = N_0W_{05} + N_3W_{35} - N_5 \left(W_{50} + A_5^{nr} + \sum_{j=0}^4 A_{5j}^r \right), \quad (3)$$

while it holds

$$N_t = N_0 + N_1 + N_3 + N_5, \quad (4)$$

where N_0 is the population density on ground level and N_t is the average concentration of thulium in the core. For a measured rare-earth concentration profile $N(r)$ the N_t is defined by $N_t \pi b^2 = 2\pi \int_0^\infty N(r)r dr$, where b is a doping radius, i.e. the half of the concentration profile FWHM. In general, the variables N_i and W_{ij} are functions of position r, φ, z and time. Assuming that the thulium ions are excited homogeneously across the fibre cross-section the expression for the transition rates W_{ij} , which describe the interaction of the electromagnetic field with the ions, can be written as

$$W_{ij}(z) = \int_0^\infty \lambda \Gamma(\lambda) \sigma_{ij}(\lambda) \frac{(P_\lambda^+(z, \lambda) + P_\lambda^-(z, \lambda))}{hc\pi b^2} d\lambda, \quad (5)$$

where σ_{ij} is the respective transition cross-section, h is Planck's constant, c is the speed of light, P_λ^\pm are the spectral power density of the radiation propagated in positive and negative direction of the fibre axis, respectively, and Γ is the so-called overlap factor defined by

$$\Gamma(\lambda) = \frac{\int_0^\infty |E(r, \varphi, \lambda)|^2 N(r) r dr}{N_t \int_0^\infty |E(r, \varphi, \lambda)|^2 r dr}. \quad (6)$$

The transversal distribution of the electric field $E(r, \varphi)$ is calculated by iterative solution of the scalar wave equation, in which arbitrary rotationally symmetric refractive index profile is taken into account. At wavelengths below the cutoff it is assumed that all possible modes are equally excited. Typical curve of $\Gamma(\lambda)$ for a step-index fibre with parameters a and NA listed in Table 1 and step like concentration profile with $b = a$ is shown in Fig. 3a. The radial distribution of the intensity $|E(r)|^2$ for the guided modes at wavelengths of 1470 nm (signal), 1064 nm (pump) and 800 nm (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ASE) is plotted in Fig. 3b. Note that the fibre is single-mode for given parameters

Table 1. Parameters used in the numerical simulations

Parameter	Unit	Symbol	Value	Remark
Tm concentration	m^{-3}	N_t	1.56×10^{25}	
Core diameter	μm	$2a$	2.6	
Numerical aperture		NA	0.3	
LP ₁₁ cutoff	nm	λ_{co}	1018 nm	
Fluorescence lifetimes	μs	τ_5	784	Jackson (1999)
	μs	τ_3	45	Measured
	μs	τ_1	430	Measured
Radiative lifetimes	μs	$1/\sum_{i=0}^4 A_{5i}$	860	Digonnet (1993)
	μs	$1/\sum_{i=0}^2 A_{3i}$	650	Digonnet (1993)
	μs	$1/A_{10}$	3500	Digonnet (1993)
Judd–Ofelt parameters	m^2	Ω_2	3.26×10^{-24}	Zou and Izumitani (1993)
	m^2	Ω_4	1.20×10^{-24}	
	m^2	Ω_6	0.46×10^{-24}	
Branching ratios		β_{54}	0.03	Estimated by Judd–Ofelt analysis;
		β_{53}	0.11	
		β_{52}	0.30	Amin <i>et al.</i> (1996);
		β_{51}	0.06	Zou and
		β_{50}	0.50	Izumitani (1993);
		β_{32}	0.03	Spector <i>et al.</i> (1977).
		β_{31}	0.09	
		β_{30}	0.88	

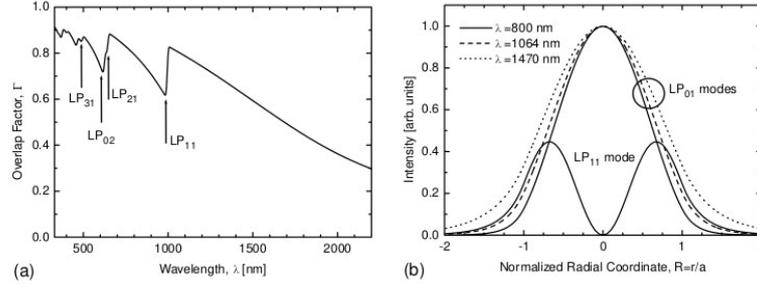


Fig. 3. (a) Spectral dependence of the overlap factor $\Gamma(\lambda)$ for a step-index fibre with parameters $2a = 2.6 \mu\text{m}$, $NA = 0.3$ and $b = a$. The cutoff wavelengths of the first four higher order modes are noted in the figure. (b) The radial distribution of the intensity $|E(r)|^2$ for the guided modes at wavelengths of the ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ASE, the pump wavelength of 1064 nm and the S-band signal.

both at the S-band signal and at the 1064 nm pump while it supports two modes at ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ASE.

The radiation in the fibre can be viewed as a certain number of partial waves with the spectral width $\Delta\lambda_k$ around the wavelength λ_k that have power P_k . This set of partial waves can describe the pump and signal radiation with a narrow spectral line, $\Delta\lambda_k \approx 0$, as well as a broadband ASE signal where $\Delta\lambda_k$ is given by the spectral width of the respective ASE band and by the number of points dividing this spectral interval. More specifically, the $\Delta\lambda_k$ of ASE partial waves is defined such that $\sum_k \sigma_{ij}(\lambda_k) \Delta\lambda_k = \int_0^\infty \sigma_{ij}(\lambda) d\lambda$, where the σ_{ij} is the corresponding emission cross-section. This concept of effective spontaneous emission bandwidths $\Delta\lambda_k$ allows us to switch easily between rather time consuming densely spectrally resolved calculation and faster approximate solution with lower number of dividing points, e.g. in the ASE bands other than the S-band.

In majority of comprehensive models of optical fibre amplifiers the propagation of the signals, the pumps and the ASE is governed by specific differential equation. In order to provide flexibility in choice of number of pumps and their wavelengths, the propagation of the each forward partial wave is described in this model by the same form of differential equation:

$$\begin{aligned} \frac{dP^+(\lambda)}{dz} = & \Gamma(\lambda)P^+(\lambda) \sum_{ij}^{\{10,30,31,50,32\}} (N_i\sigma_{ij}(\lambda) - N_j\sigma_{ji}(\lambda)) \\ & - \Gamma(\lambda)P^+(\lambda)(N_0\sigma_{02}(\lambda) + N_1\sigma_{14}(\lambda) + N_3\sigma_{35}(\lambda)) \\ & + \Gamma(\lambda) \sum_{ij}^{\{10,30,31,50,32\}} 2h\nu_{ij}\Delta\nu N_i\sigma_{ij}(\lambda) - \alpha(\lambda)P^+(\lambda). \end{aligned} \quad (7)$$

Analogical equation holds for the backward partial waves $P^-(\lambda)$. The first term on the right hand side of Equation (7) stands for the signal, pump or ASE stimulated absorption and emission in the respective transitions $i \leftrightarrow j$. Since no emission is present in the wavelength's region ≈ 1050 nm, the second term describe uniquely the ground state absorption (GSA) and excited state absorption (ESA) at this band. The third term represents spontaneous generation of photons. Note that since a monochromatic input signal with $\Delta\nu \approx 0$ is assumed, this term vanish for signals. The background attenuation is expressed by coefficient α in the last term. The approach of only one form of propagation equation offers flexibility of choice of the pumping scheme at the expense of only slight increase of computational time. The propagation Equations (7) for all partial waves, together with the set of the rate Equations (1)–(4) under steady state conditions, are solved simultaneously along the fibre using Runge–Kutta–Gill method of the fourth order. Since the boundary conditions for the counterpropagating partial waves P^- of the ASE and pump are not known at the beginning of the fibre ($z = 0$), an effective iterative process (Karasek 1997) must be applied.

The spectroscopic parameters used in the model were carefully chosen mostly from literature, some of them were estimated using Judd–Ofelt theory and several fluorescence lifetimes were measured on fibres made in LPMC. The Judd–Ofelt parameters Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 are taken from (Zou and Izumitani 1993). However, it should be noted that despite a great number of Judd–Ofelt spectroscopic studies of thulium in fluoride fibres, only a few works deal with silica host. The branching ratios β_{ij} , the probability of radiative transition from upper level i to lower level j , were calculated using well known procedure of Judd–Ofelt analysis, described e.g. in (Amin *et al.* 1996) and (Spector *et al.* 1977). Zero background loss of the fibre is assumed throughout the paper. The transition cross-sections are surveyed in Fig. 4 and other parameters are listed in Table 1.

The cross-sections were taken from (Jackson and King 1999), except the transitions $^1G_4 \leftrightarrow ^3H_6$ and $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, whose transition strengths were estimated using Judd–Ofelt theory, and the transition $^3H_4 \leftrightarrow ^3F_4$ (Guy *et al.* 2001). The transition cross-sections in Guy *et al.* (2001) was measured in fluoride TDF, but it was checked by the Judd–Ofelt analysis that the transition strengths were consistent with those for silica. A maximum relative error of 14% was found, the error of which is usual in Judd–Ofelt calculations.

In order to validate the performance of the numerical model, a comparison with the model of fibre laser operating at $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$ (Jackson and King 1999) was made and an excellent agreement of the calculated results has been found. The model of S-band TDFA itself was tested for the case of fluoride fibre host by comparison with experimental and theoretical results shown in Kasamatsu *et al.* (2002), however the results agreed only qualitatively. The

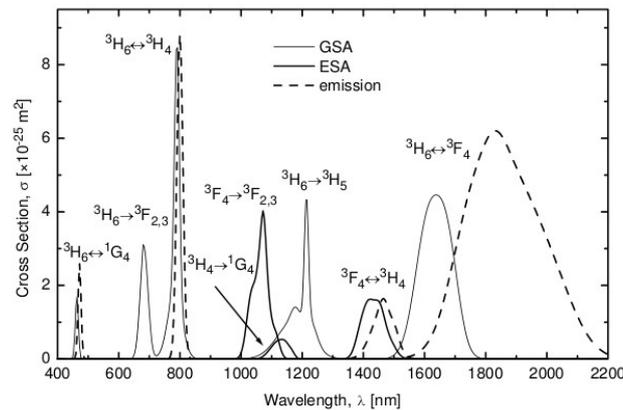


Fig. 4. Absorption and emission cross-section spectra of thulium.

discrepancies can be attributed most likely to the differences within the input parameters as some parameters were not stated in the referenced article.

3. Results and discussion

In Fig. 5a the spectral gain of 16 WDM channels in the S-band is presented for three values of fluorescence lifetime of the thulium energy level ${}^3\text{H}_4$: the typical value in silica fibre host $\tau_3 = 14 \mu\text{s}$ (Jackson and King 1999), the value measured in TDF prepared in LPMC $\tau_3 = 45 \mu\text{s}$ and finally the record value measured in the silicate fibre truly compatible with standard optical fibres $\tau_3 = 55 \mu\text{s}$ (Cole and Dennis 2001). Codirectional pump of 1000 mW at 1064 nm and input power of 10 μW of each signal channel was assumed. For each value of τ_3 the optimum fibre length was found. Since the pumping scheme exploiting single wavelength $\approx 1050 \text{ nm}$ is considered as the first candidate for the silica-based TDFA demonstration (thanks to availability of the high-power pump source and less complexity than the dual-wavelength schemes) several optimization issues of TDFA under this arrangement are addressed in the following. In the Fig. 5b we can see the effect of fibre waveguide parameters on the single pass gain. In analogy with the EDFA, the gain increase with increasing the numerical aperture of the fibre and narrowing the core diameter. The power 1000 mW of the forward pump at 1064 nm and one 10 μW signal channel at 1470 nm were considered. Length of the fibre was 5 m. The signal gain is deteriorated by the ASE, dominantly the one in the 800 nm band. Introducing an artificial filter of the ASE in this

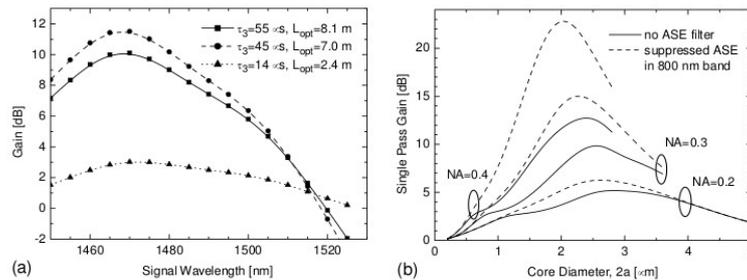


Fig. 5. (a) Spectral gain of 16 WDM channels in the S-band for three values of the fluorescence lifetime τ_3 . (b) Single pass gain vs. core radius for several values of NA . Only the core radii for which the fibre is single-mode in the S-band are taken into account.

band would lead to substantial amelioration of the gain, as represented by the dashed lines in Fig. 5b. For e.g. $NA = 0.4$, the difference between gain maxima is 10 dB.

Optimization of the fibre length and pump wavelength is shown in Fig. 6. According to the Fig. 6a, an estimation of the optimum fibre length is given by the position along the fibre where the gain has maximum. Lower increase of gain in the beginning of the fibre for pump powers 1000 and 1500 mW is caused by strong ASE, mainly in the 800 and 470 nm bands. For comparison, dashed lines represent the calculated gain when the ASE is suppressed. In Fig. 6b a single pass gain is plotted versus pump wavelength. For higher levels of input pump power the optimum pump wavelength shifts towards shorter wavelength, similarly as in the case of the fluoride T DFA (Lee *et al.* 2001). With decreasing wavelength the GSA becomes lower and it results in more uniform distribution of the population inversion along the fibre. Integral value of the population inversion over entire fibre length is higher than in case of higher GSA. This strong argument for choosing shorter pump wavelength rather than the wavelength 1064 nm, the one of the Nd:YAG lasers and some Yb:fibre lasers, can be moderated in case of bidirectional pumping, with the same total power. In 2000 mW total pump, for example, the difference of the maximum gain and the gain for 1064 nm pump wavelength is 11 dB for codirectional pumping in contrary to only 5.7 dB for bidirectional arrangement. Slight increase of maximum gain can be achieved with bidirectional pumping.

In analogy to the fluoride fibre host it is expected that using an optimized dual-wavelength pumping will lead to enhancement of power conversion efficiency of the silica-based T DFA. Therefore the numerical model was developed to allow for treatment of arbitrary pumping scheme. However the complexity of optimization issues of dual-wavelength pumping schemes is doubled with respect to the single-wavelength scheme. Such an optimization

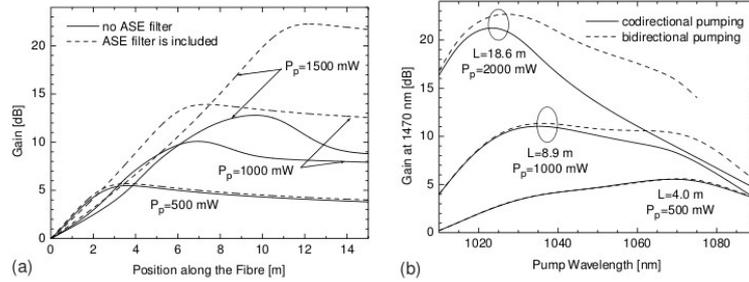


Fig. 6. (a) Optimization of the fibre length. The signal gain along the TDF is calculated for several input pump powers at 1064 nm. Dashed lines are calculated excluding the effect of ASE at 800 nm band. (b) Optimization of the pump wavelength. Solid line is for codirectional pumping while dashed lines stand for bidirectional pumping scheme. No ASE filter was included. Total input pump power and the length of the fibre are shown under the curves.

study is behind the scope of this article and will be the subject of future work. An example of application of the developed numerical model to study the dual-wavelength pumping scheme (1410 and 1560 nm, see Fig. 1, Kasamatsu *et al.* 2000) of the TDFA is presented in Fig. 7. The additional pump at 1560 nm can enhance the gain but for high 1560 nm pump powers the ASE in the 2 μ m band significantly deteriorate the S-band signal gain. Therefore an optimum pump power combination exists as can be seen from Fig. 7b. The amplifier gain is less sensitive to 1560 nm pump power level for the arrangement where the 1560 nm pump propagates counterdirectionally with respect to the signal.

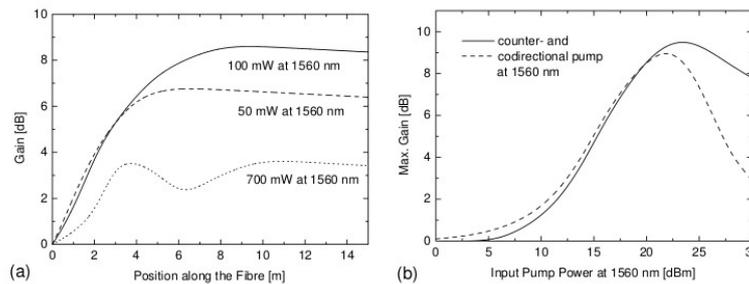


Fig. 7. (a) Gain along the TDF when the amplifier is pumped codirectionally by two wavelengths at 1410 and 1560 nm according to the pumping scheme in Fig. 1, Kasamatsu *et al.* (2000). The pump power at 1410 nm was always 1000 mW. (b) Maximal gain along the fibre with respect to the input power at 1560 nm for both counter- and codirectional 1560 nm pump arrangement. Fibre length were 15 m.

4. Conclusions

This paper has described in detail the developed comprehensive numerical model of TDFA, taking into account the silica fibre host. The model is spectrally and spatially resolved and is general in terms of pumping schemes and the fibre type (e.g. silica and fluoride fibre). The model was also used for predicting the S-band amplifier performance with dual wavelength pumping and for optimisation of the TDFA parameters: core radius and numerical aperture, fibre length, pump wavelength and pump power. The simulations are helpful in obtaining physical insight on various processes in the TDFA, particularly it enables to assess quantitatively the influence of the ASE in different bands on the amplifier performance. The results of the modelling show that above 20 dB gain can be achieved with the core material composition developed in the LPMC. However high pump power of 2 W in 1050 nm pump band is necessary to obtain such a gain. Further improvement of quantum efficiency of the 1470 nm transition has to be achieved in order to make the silica based TDFA attractive comparing to its competitors within the S-band optical amplifiers, namely the fluoride-fibre based TDFA and the Raman amplifiers.

Acknowledgements

The authors would like to thank David Simpson from Victoria University in Melbourne, Australia, for the measurements of the 3F_4 level fluorescence lifetime and Prof. Anderson S.L. Gomes from Universidade de Pernambuco, Brazil for sharing his experience in advanced TDFA pumping methods. This work was partially supported by the 'Ministère de la Jeunesse, de l'Éducation Nationale et de la Recherche', France, contract no. 224/2002 and by the Grant Agency of the Czech Republic, contract no. 102/02/D168.

References

- Amin, J., B. Dussardier, T. Schweizer and M. Hempstead. *J. Luminescence* **69** 17, 1996.
- Antipenko, B.M., A.A. Mak, O.B. Raba, K.B. Seiranyan and T.V. Uvarova. *Sov. J. Quantum Electron.* **13** 558, 1983.
- Caspary, R. *Applied Rare-Earth Spectroscopy for Fiber Laser Optimization*. Shaker, Aachen, 2003.
- Cole, B. and M.L. Dennis. In: *OFC'01, Anaheim, USA*, p. TuQ3, 2001.
- Digonnet, M.J.F. *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. New York, Marcel Dekker, 1993.
- Gomes, A.S.L., M.T. Carvalho, M.L. Sundheimer, C.J.A. Bastos-Filho, J.F. Martins-Filho, J.P.V. der Weid and W. Margulis. *Opt. Lett.* **28** 334, 2003.
- Guy, S., W. Meffre, A.M. Jurdyc, B. Jacquier, F. Roy, P. Baniel, D. Bayart, A.L. Sauze, C. Collet and J.J. Girard. In: *In Tech. Digest of OAA'01, Stresa, Italy, July 1-4, paper OWB5*, 2001.
- Jackson, S.D. and T.A. King. *J. Lightwave Technol.* **17** 948, 1999.

- Karasek, M. J. *Quantum Electronics* **33** 1699, 1997.
- Kasamatsu, T., Y. Yano and T. Ono. *El. Lett.* **36** 1607, 2000.
- Kasamatsu, T., Y. Yano and T. Ono. *J. Lightwave Technol.* **20** 1826, 2002.
- Komukai, T., T. Yamamoto, T. Sugawa and Y. Miyajima. *IEEE J. Quantum Electron.* **31** 1880, 1995.
- Lee, W.J., B. Min, J. Park and N. Park. In: *OFC-2001 Technical-Digest Anaheim*, Vol. 2, pp. TuQ 5-1-4, 2001.
- Lincoln, J.R., W.S. Brocklesby, F. Cusso, J.E. Townsend, A.C. Tropper and A. Pearson. *J. Luminescence* **50** 297, 1991.
- Minelly, J. and A. Ellison. *Opt. Fiber Technol.* **8** 123, 2002.
- Ohara, S., N. Sugimoto, Y. Kondo, K. Ochiai, Y. Kuroiwa, Y. Fukasawa, T. Hirose, H. Hayashi and S. Tanabe. In: *Proc of SPIE*, Vol. 4645, p. 8, 2002.
- Roy, F. L'amplificateur à Fibre Dopée Thulium. Ph.D. thesis, L'Université de Franche-Comté, 2002.
- Samson, B.N., N.J. Traynor, D.T. Walton, A.J.G. Ellison, J.D. Minelly, J.P. Trentelman and J.E. Dickinson. In: *Optical Amplifiers and Their Applications, 9-12, Quebec, Canada*, Vol. 44, p. 247, 2000.
- Spector, N., R. Reisfeld and L. Boehm. *Chem. Phys. Lett.* **49** 49, 1977.
- Zou, X. and T. Izumitani. *J. Non-Cryst. Solids* **162** 58, 1993.

Characterization of a thulium-doped silica-based optical fibre for S-band amplification

Wilfried Blanc¹, Pavel Peterka², Basile Faure¹, Bernard Dussardier¹, Gérard Monnom¹, Ivan Kašik², Jiří Kaňka², David Simpson³, Greg Baxter³

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR6622 CNRS - Université de Nice - Sophia Antipolis
Parc Valrose, 06108, Nice Cedex 2, France (Wilfried.Blanc@unice.fr)

²Institute of Radio Engineering and Electronics, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Chaberska 57, 18251 Praha 8, Czech Republic (peterka@ure.cas.cz)

³Optical Technology Research Laboratory, Victoria University
PO Box 14428, Melbourne City MC, VIC 8001, Australia

ABSTRACT

Thulium-Doped Fiber Amplifier (TDFA) are considered for long-haul transmission systems as they allow amplification in the S-band (1.46-1.53 μm) thanks to the Tm^{3+} emission at 1.47 μm from the ${}^3\text{H}_4$ - ${}^3\text{F}_4$ transition. Presently TDFA are fluoride based because of the low phonon energy of this glass. But as it presents some drawbacks (reliability, splice to silica, ...), we propose to realize a silica-based TDFA. The fibre under investigation in this article has a high Al_2O_3 concentration in order to improve the efficiency of the 1.47 μm -thulium emission. The fiber has a low Tm concentration, around 40 ppm mol, a 16.5×10^{-3} refractive index and a core radius of 2.3 μm . Lifetime from the ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{F}_4$ levels were measured to be 58 μs and 540 μs , respectively. Gain measurements were conducted using a single wavelength pumping scheme at 1060 nm and 1 W of pump power. Although the highest measured gain was 0.9 dB for a 4m long fiber, this experimental result was compared with numerical modeling. From these simulations, we estimate the characteristics of the fibre to increase the gain up to 20 dB.

Keywords: fibre amplifiers, thulium, silica, numerical modelling

1. INTRODUCTION

Actual long-haul telecommunication systems are based on erbium-doped fibre amplifiers (EDFA) which cover the so-called C- and L-bands (1.53-1.56 μm and 1.57-1.61 μm , respectively). As the information traffic in wavelength-division-multiplexing (WDM) optical communication systems is increasing rapidly, it is necessary to extend the telecommunication wavelength range and to develop amplifiers in the S-band (1.46-1.53 μm). One of the possible solutions is the thulium-doped fibre amplifier (TDFA). Indeed, in thulium an emission occurs at 1.47 μm between the two excited levels ${}^3\text{H}_4$ and ${}^3\text{F}_4$ (Figure 1).¹ This emission perfectly matches the S-band but two problems have to be resolved to obtain a high gain. Firstly, a non-radiative emission occurs from the ${}^3\text{H}_4$ level to the ${}^3\text{H}_5$ level. The probability of this transition depends exponentially on the energy gap and phonon energy. In ZBLAN, phonon energy is about 580 cm^{-1} . As the energy gap is around 4000 cm^{-1} , more than 6 phonons are required for the non-radiative de-excitation and consequently the efficiency of the 1.47 μm is close to 100%. That's why the present TDFA are fluoride-based. But fluoride glass fibres are difficult to fabricate, have some problem of reliability and are hygroscopic. Furthermore, the connection to a standard telecommunication fibre necessitates special care. For these reasons, we decided to study the feasibility of a silica-based TDFA. But the maximum phonon energy in this glass is around 1100 cm^{-1} yielding at radiative efficiency of the 1.47 μm emission as low as 2%. In previous work, we have demonstrated that it is possible to increase the thulium efficiency by co-doping with alumina.² By increasing Al_2O_3 concentration from 0 up to 10 mol%, the 1.47 μm -emission efficiency increases linearly from 2 to 8%.

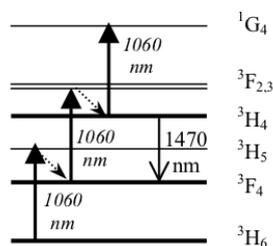


Figure 1 : Upconversion pumping scheme for TDFA with a single pump photon excitation at 1060 nm

Secondly, the lifetime of the upper level (3H_4) is ten times shorter than the lower one (3F_4). The population inversion is therefore difficult to achieve with direct pumping to the upper level. To overcome this problem, it was proposed to excite thulium ions in a sequential upconversion pumping process. Various ones with one or two wavelength pump source were compared in Ref 3. The one-wavelength 1060 nm pump excitation (figure 1) is less efficient but sufficient to measure gain and for the purpose of this study. A first photon promotes an electron from the ground state to the 3H_5 level which decays by a non-radiative multi-phonon process to the 3F_4 level. Then, a second pump photon is absorbed (by Excited State Absorption) to populate the 3H_4 level via the non-radiative multi-phonon decay from the $^3F_{2,3}$ levels. This last transition depopulates the 3F_4 level and allows population inversion between the two amplifying levels. If a strong enough pump power is used, a third photon can be absorbed, populating the 1G_4 level, which is responsible for the blue emission in Tm-doped fibers.

The goal of this contribution is to compare the gain measurements with the simulations using a numerical model (detailed in Ref 3) in order to validate it. To our knowledge, only two reports dealt with comparison of the numerical simulations of S-band TDFA with experiments.^{4,5} The key issue in modelling real fibres using such a model is to determine precisely spectroscopic parameters (fluorescence lifetimes, absorption and emission cross-sections). In addition, concentration profile of the thulium ions and the fibre refractive index profile must be known in order to estimate the overlap factors that describe the mutual overlap of the pump and signal radiation with the thulium ions. All these opto-geometric and spectroscopic parameters are determined in the first part of this article. Then, we discuss the gain measurements and compare with the simulations. These preliminary results are used to extrapolate the values of the parameters for an feasible silica-based TDFA with 20 dB of gain.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sample fabrication

The sample under investigation was fabricated using the Modified Chemical Vapor Deposition at the Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Nice, France). Thulium and Aluminum ions were incorporated by solution doping technique.⁶ Thulium concentration was estimated by measuring the absorption peak at 780 nm (see Fig. 2), using a cross-section value of $8.7 \times 10^{-25} \text{ m}^2$.⁷ As we assume that the overlap factor was 1, we estimated the thulium concentration to be about $1.7 \times 10^{24} \text{ at/m}^3$, corresponding to 40 ppm mol of Tm_2O_3 . This value was calculated from the equation given by Desurvire⁸, with the silica density of 2.2.⁹ Germanium was also added to increase the refractive index. It was incorporated during the core layer deposition and collapsing passes. The refractive index profile was measured with a York S14 Fiber Refractive Index Profiler. In the core, Δn was 16.5×10^{-3} (NA=0.2). GeO_2 and Al_2O_3 concentrations, measured by Electron Microscopy Analysis (EMA), were 3.8 and 9.3 mol%, respectively. These values are consistent with the measured refractive index. Thulium ions concentration was too low to be measured by EMA. The fibre diameter and core radius were adjusted at 125 and 2.3 μm , respectively. To do so, the initial perform was stretched and overlapped with a silica tube, before drawing it into fibre. In the absorption spectrum, see Fig. 2, the band at 1400 nm is attributed to the presence of water. No specific effort was made to avoid this contamination. As the absorption coefficient is around 0.3 dB/m, we estimate the quantity of OH to be around 7.5 ppm. Thulium emission spectrum when the fiber is pumped with about 1 W at 1060 nm is shown in Fig. 3. The emission peaks of thulium and corresponding transitions are depicted in the figure 3. The emission was detected in opposite direction to the pump using a WDM coupler in order to separate the pump and the backward emission. The 1.47 μm -emission band of interest can be clearly seen but the long wavelength side is distorted due to the WDM coupler which does not transmit radiation of wavelengths above 1600 nm. The half width at half-maximum (HWHM) is around 70 nm which is higher than those of tellurite and ZBLAN glasses.¹⁰ Residual backreflected radiation of the ytterbium fibre laser pump source is represented by the narrow peak at 1060 nm and by the wide-band amplified spontaneous emission of ytterbium around 1250 nm. Ground state absorption of the thulium energy level 3H_5 of the Tm-doped fibre under test is apparent in the ytterbium ASE, see the notch at 1210 nm. Also the OH⁻ absorption at 1380 nm can be clearly seen. The intensive fluorescence peak at 2 μm (transition $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) was not visible because it was filtered out by the WDM coupler.

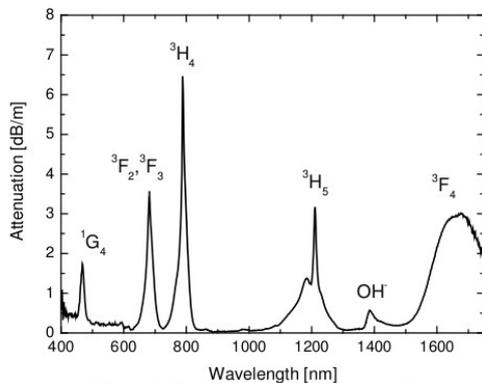


Figure 2. Thulium-doped fibre attenuation

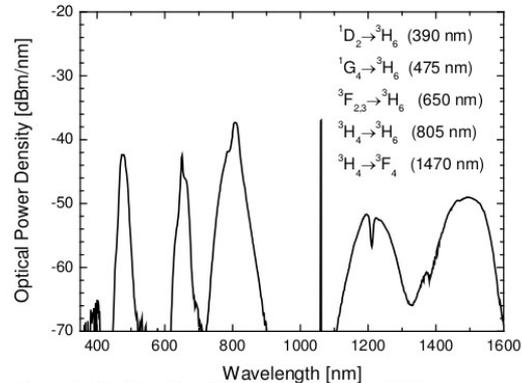


Figure 3. Thulium-doped fibre emission under 1060 nm upconversion pumping. Backreflected pump is also present

2.2 Lifetime measurement set-up

Luminescence decay waveforms were recorded under 786 and 1586 nm pump excitation. The pulsed excitation at 786 nm was provided by a Spectra Physics argon-ion pumped Ti-sapphire laser in conjunction with an acousto-optic modulator. A pigtailed Alcatel laser diode provided excitation at 1586 nm. The laser diode was operated from 1 to 15 mW in quasi-cw mode with 6.25 ms pulses at a repetition rate of 80 Hz. As the 6.25 ms pulse length is at least 10 times longer than the longest rise time of any excited energy level in the thulium-doped silica system, the intensity of the luminescence at 780 and 1800 nm represents the intensity under steady state conditions. The 800 and 1800 nm detection systems had response time of 0.8 and 15 μ s, respectively. The luminescence at 780 nm was passed through a 900 nm short pass filter and detected using a Hamamatsu R928 photomultiplier. The luminescence at 1800 nm was passed through a 1500 nm long pass filter and detected using a Thorlabs (FG20) InGaAs photodiode. The luminescence decay waveforms were averaged 256 times before being sent to a PC for processing. Sample length was kept to 50 mm to eliminate the effects of amplified spontaneous emission and re-absorption.

2.3 Gain measurement set-up

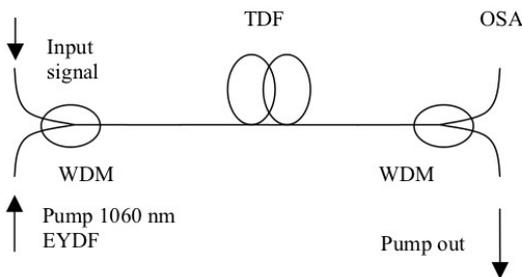


Figure 4: Experimental set-up for gain measurements

Figure 4 shows the set-up of the S-band amplifier experiment. The pump beam was provided by a 1060 nm ytterbium fibre. A semiconductor laser diode source E-TEK MTL5-1550, tuneable in the range 1440-1610 nm, was used to probe the gain spectrum of the TDF. The first WDM coupler was used to bring probe and pump beams into the thulium-doped fibre under test. The WDM coupler was of 99% and 94% transmission at 1060 nm and at 1470 nm, respectively. The second WDM coupler was used to remove the unabsorbed pump. The power of the output S-band signal was measured by an Optical Spectrum Analyser. The maximum available input pump power was 1250

mW and the signal input power was set to around 200 μ W for each signal wavelength within the range 1450-1580 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Lifetime measurements

The luminescence decay waveforms from the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ levels were non exponential; therefore the lifetime of these two levels were taken as the time required for the fluorescence intensity to decrease to $1/e$ of its peak intensity. We interpret this non-exponential behavior as a consequence of the many sites available in silica glass for Tm^{3+} ions. The luminescence detected is the sum of the emission from all the emitting centers distributed in continuously varying environment. This site to site variation yields to distribution of crystal fields and then to various lifetimes for thulium, hence the non-exponential shape of the decay curves.

In pure silica, the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ levels lifetimes are 14 and 200-500 μs , respectively.⁷ They are considerably less than the radiative lifetimes in this glass (700 μs and 4.6 ms for the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ levels, respectively¹¹) due to the dominance of multi-phonon decay. By increasing Al_2O_3 concentration up to 10 mol%, the lifetime of the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ levels were measured to be about 58 μs (under direct excitation at 786 nm) and 540 μs (under direct excitation at 1586 nm), respectively. Similar trends were observed for chalcogenide glass with an amount of CsBr.¹²

3.2 Gain Measurements

Amplified Spontaneous Emission spectra were recorded from a 15- and 11-m long fiber with the same experimental set-up used for gain measurement. No saturation was observed up to 1080 mW of input pump power. It means that the population inversion was not obtained in the whole length of the fibre sample.

Gain was measured for signal wavelengths ranges from 1460 to 1580 nm, see Figure 5. The length of the fiber was varied from 15 down to 4 m and the best gain was obtained for the shortest fibre. The pump power launched into the fiber was estimated to be 1080 mW. The highest gain measured is 0.9 dB at 1500 nm and it is relatively flat from 1480 to 1520 nm. This gain is less than those obtained by Ohara¹³ (10 dB at 1470 nm) and Cole¹⁴ (8 dB at 1500 nm), mainly due to non-optimal refractive index profile of the fibre and low concentration of thulium. Also, these two groups excited with a 1047 nm pump source; at the moment of this study, only a 1060 nm pump source was available and led to a less efficient pumping scheme.

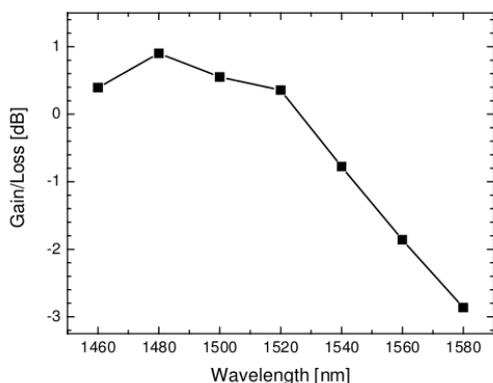


Figure 5: Net spectral gain of a 4 m long TDF, counterdirectionally pumped with 1080 mW at 1060 nm.

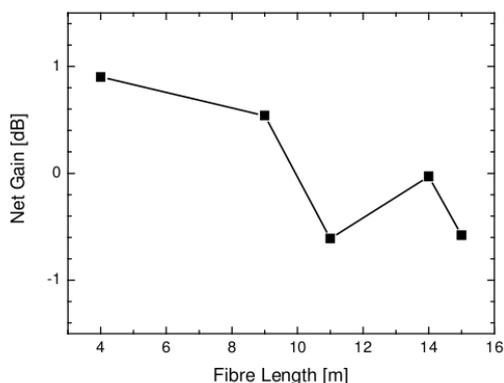


Figure 6: Maximum gain with respect to the TDF length.

Variation of the gain at 1500 nm with the fiber length is presented on Figure 6. Gain/Loss increases from -0.6 to 0.9 dB as the length decreases from 15 to 4 m. The gain drop observed for 11 m was probably due to accidental higher loss of the splice between the thulium-doped fibre and the standard fibre.

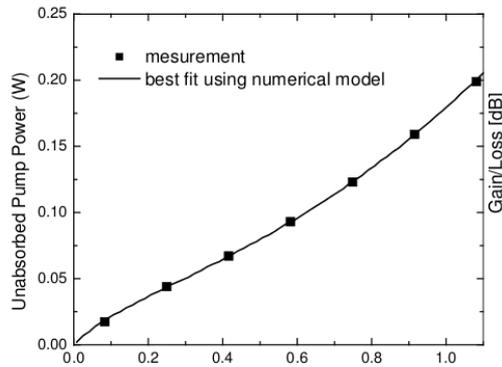


Figure 7: Measured unabsorbed pump for 15 m long TDF and its best fit using the numerical model.

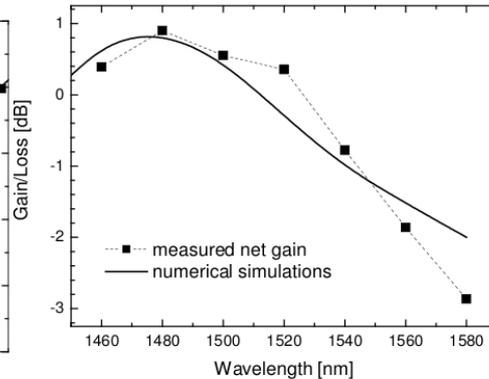


Figure 8: Comparison of measured spectral gain of 4 m long fibre with numerical simulations.

3.3 Comparison of gain simulation with experimental results

We have developed a comprehensive numerical model of the TDFA. The model is spectrally and spatially resolved and is general in terms of number of pumps and their wavelengths. We used it to optimize the pump wavelength and fibre waveguide parameters³ and to predict the amplifier performance.² Since the parameters of the model are many and some of them are difficult to determine. One must fit them to experimental gain curves. In Ref. 4, the peak values of the absorption and emission cross-section of the transition ${}^3\text{H}_4 \leftrightarrow {}^3\text{F}_4$ were adjusted while in Ref. 5 the overlap factors were changed until the results of the model correspond to the experiment. In our model we used the data of the thulium cross-sections taken from the literature,³ with the exception of the absorption cross-sections at the pump wavelength 1060 nm that we determined from the measurement of unabsorbed pump for 15 m long Tm-doped fibre sample, see Fig. 7. While the ground state cross-section ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ was determined directly from the small signal absorption (beginning of the curve in Fig. 7), the cross-sections of the excited state absorptions ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$ and ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ were determined by fitting the whole measured curve of unabsorbed pump vs. input pump power. Note that we used the overlap factor equal to 1 as the fibre is expected to support several modes in the wavelength range of interest. Measured values of the other parameters: thulium concentration, fluorescence lifetimes, core diameter and numerical aperture of the fibre sample are specified in the paragraphs above. The background loss (0.2 dB/m in the S-band) was taken into account. These losses were relatively high, most probably due to high OH content, see Fig. 2. The measured spectral gain is compared to the numerical simulation in Fig. 8. Maximal gain fits well to the measured value, while the spectral shapes of the gain differ. This discrepancy was expected because the numerical model utilizes cross-section spectra of thulium-doped fibre of different core composition. To obtain better correspondence, the absorption and emission cross-sections of the transition ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ have to be measured specifically for our sample. The maximal gain achieved is low also due to nonoptimal refractive index profile, low thulium

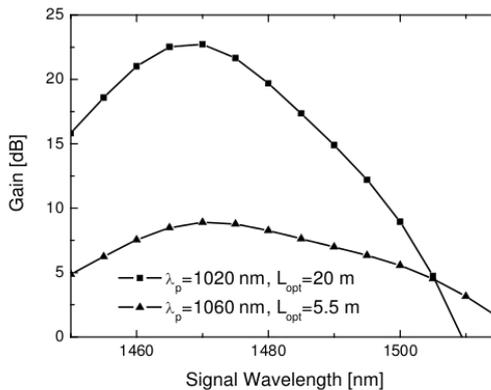


Figure 9: Numerical simulation of the gain in a TDF with optimized parameters, given in the text. Input pump power is 1 W.

concentration and relatively high background losses of the fibre sample. To show the potential of the developed material of the core we calculated the gain of the fibre with the same spectroscopic parameters but optimized core diameter (2 μm) and numerical aperture (0.4), ten times higher thulium concentration (400 ppm) and no background losses. The spectral gain of 16 WDM channels in the S-band is shown in Fig. 9 for single-wavelength upconversion pumping at 1060 nm and at optimum pump wavelength of 1020 nm. The input pump power was set to 1 W and signal power 10 μW of each channel. The overlap factor was calculated assuming excitation of only LP₀₁ mode. Using a single wavelength pumping scheme at 1060 nm, the gain was less than 10 dB, see Fig. 9. But more than 20 dB can be reached by using a 1020 nm-wavelength pumping scheme.

4. CONCLUSION

We have performed a gain experiment at 1.48 μm in a silica-based thulium-doped optical fibre containing aluminum. Although the pumping scheme and the set of parameters for the fibre were not optimized, the measured gain of 0.9 dB allowed us to validate the numerical model developed for TDFA. Then, we estimated the opto-geometric parameters to reach a probable gain higher than 20 dB in a silica-based TDFA.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the French-Czech PAI project Barrande 2004-049-1 and by the Grant Agency of the ASCR, contract No. B200670502.

6. REFERENCES

- ¹ B.M. Antipenko *et al.*, Soviet Journal of Quantum Electronics, **13**, 558, 1983
- ² B. Faure *et al.*, "Thulium-doped silica-fiber based S-band amplifier with increased efficiency by aluminum co-doping", Technical Digest of Optical Amplifiers and Their Applications, OWC2, San Francisco (USA), 2004
- ³ P. Peterka *et al.*, "Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fiber amplifiers", Optical and Quantum Electronics, **36**, 201-212, 2004
- ⁴ T. Kasamatsu, Y. Yano and T. Ono, "1.49- μm -band gain-shifted thulium-doped fiber amplifier for WDM transmission systems", Journal of Lightwave Technology, **20**, 1826-1837, 2002
- ⁵ C. Floridia, M. T. Carvalho, S. R. Luthi and A. S. L. Gomes, "Modeling the distributed gain of single- (1050 or 1410 nm) and dual-wavelength- (800 + 1050 or 800 + 1410 nm) pumped thulium-doped fiber amplifiers", Optics Letters, **29**, 1983-1985, 2004
- ⁶ J.E Townsend, S.B. Poole and D.N. Payne, "Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibres", Electronics letters, **23**, 329-331, 1987
- ⁷ S.D Jackson and T.A. King, "Theoretical modeling of Tm-doped silica fiber lasers", Journal of Lightwave Technology, **17**, 948-956, 1999
- ⁸ E. Desurvire, "Erbium-Doped Fiber Amplifiers", Wiley-Intersciences publication, 1994
- ⁹ H. Kakiuchida *et al.*, "Refractive index and density in F- and Cl-doped silica glasses", Applied Physics Letters, **86**, 161907, 2005
- ¹⁰ M. Naftaly *et al.*, "Tm³⁺-doped tellurite glass for a broadband amplifier at 1.47 μm ", Applied Optics, **39**, 4979-4984, 2000
- ¹¹ B.M. Walsh and N.P. Barnes, "Comparison of Tm:ZBLAN and Tm:silica fiber lasers; Spectroscopy and tunable pulsed laser operation around 1.9 μm ", Applied Physics B: Laser and Optics, **78**, 325-333, 2004
- ¹² J.H. Song, J. Heo and S.H Park, "1.48- μm emission properties and energy transfer between Tm³⁺ and Ho³⁺/Tb³⁺ in Ge-Ga-As-S-CsBr glasses", Journal of Applied Physics, **97**, 083542, 2005
- ¹³ S. Ohara *et al.*, "Bi₂O₃-based glass for S-band amplification", Proc. SPIE **4645**, 8-15, 2002
- ¹⁴ B. Cole and M. L. Dennis, "S-band amplification in a thulium doped silicate fiber," Proc. OFC'01, Anaheim, USA, TuQ3, 2001

Theoretical modeling of fiber laser at 810 nm based on thulium-doped silica fibers with enhanced $^3\text{H}_4$ level lifetime

Pavel Peterka,^{1,*} Ivan Kasik,¹ Anirban Dhar,^{1,3}
Bernard Dussardier,² and Wilfried Blanc²

¹Institute of Photonics and Electronics ASCR, v.v.i., 18251 Prague, Czech Republic

²Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Nice-Sophia-Antipolis, CNRS UMR 6622
Avenue Joseph Vallot, Parc Valrose, 06108 NICE CEDEX 2, France

³Now with Optoelectronic Research Centre, University of Southampton, Southampton, SO17 1BJ, UK
*peterka@ufe.cz

Abstract: A compact upconversion fiber laser operating around 810 nm is proposed using thulium-doped silica-based fiber with locally modified thulium environment by high alumina codoping. Using a comprehensive numerical model of thulium doped fiber we investigate performance of the proposed laser. Comparison with two other thulium hosts, fluoride glass and standard silica, is presented. Efficient lasing can be expected even for silica based fiber for specific ranges of the fiber and laser cavity parameters, especially when $^3\text{H}_4$ lifetime is enhanced. With moderate pump power of 5 W at wavelength of 1064 nm, the predicted output power of the upconversion laser is about 2 W at 810 nm.

©2011 Optical Society of America

OCIS codes: (140.3510) Lasers, fiber; (140.3613) Lasers, upconversion.

References and links

1. S. Ohara, N. Sugimoto, Y. Kondo, K. Ochiai, Y. Kuroiwa, Y. Fukasawa, T. Hirose, H. Hayashi, and S. Tanabe, "Bi₂O₃-based glass for S-band amplification," *Proc. SPIE* **4645**, 8–15 (2002).
2. M. L. Dennis, and B. Cole, "Amplification device utilizing thulium doped modified silicate optical fiber," US patent No. 6,924,928 B2, August 2 (2005).
3. P. R. Watekar, S. Ju, and W. T. Hu, "A Nd-YAG laser-pumped Tm-doped silica glass optical fiber amplifier at 840 nm," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **18**(15), 1651–1653 (2006).
4. B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, and G. Monnom, "Improvement of the Tm³⁺:³H₄ level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy," *J. Non-Cryst. Solids* **353**(29), 2767–2773 (2007).
5. W. Blanc, T. L. Sebastian, B. Dussardier, C. Michel, B. Faure, M. Ude, and G. Monnom, "Thulium environment in a silica doped optical fibre," *J. Non-Cryst. Solids* **354**(2-9), 435–439 (2008).
6. P. Peterka, I. Kasik, A. Dhar, B. Dussardier, and W. Blanc, "Theoretical analysis of fiber lasers emitting around 810 nm based on thulium-doped silica fibers with enhanced $^3\text{H}_4$ level lifetime", In *Europhysics Conference Abstracts* **34C**, 4th EPS-QEOD Europhoton conference, Germany, WeP5 (2010).
7. J. N. Carter, R. G. Smart, A. C. Troper, D. C. Hanna, S. F. Carter, and D. Szebesta, "Theoretical and experimental investigation of a resonantly pumped thulium doped fluorozirconate fiber amplifier at around 810 nm," *J. Lightwave Technol.* **9**(11), 1548–1553 (1991).
8. I. Bufetov, and E. M. Dianov, "Bi-doped fiber lasers," *Laser Phys. Lett.* **6**(7), 487–504 (2009).
9. M. L. Dennis, J. W. Dixon, and I. Aggarwal, "High power upconversion lasing at 810 nm in Tm:ZBLAN fibre," *Electron. Lett.* **30**(2), 136–137 (1994).
10. P. R. Watekar, S. Ju, and W. T. Hu, "800-nm upconversion emission in Yb-sensitized Tm-doped optical fiber," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **18**(15), 1609–1611 (2006).
11. D. A. Simpson, W. E. Gibbs, S. F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, and G. W. Baxter, "Visible and near infra-red up-conversion in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped silica fibers under 980 nm excitation," *Opt. Express* **16**(18), 13781–13799 (2008), <http://www.opticsinfobase.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-16-18-13781>.
12. A. Pal, A. Dhar, S. Das, S. Y. Chen, T. Sun, R. Sen, and K. T. V. Grattan, "Ytterbium-sensitized Thulium-doped fiber laser in the near-IR with 980 nm pumping," *Opt. Express* **18**(5), 5068–5074 (2010), <http://www.opticsinfobase.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-18-5-5068>.
13. M. Grinberg, D. L. Russell, and K. Holliday, "Continuous function decay analysis of a multisite impurity activated solid," *Opt. Commun.* **156**(4-6), 409–418 (1998).
14. P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karasek, and B. Dussardier, "Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fibre amplifiers," *Opt. Quantum Electron.* **36**(1-3), 201–212 (2004).

15. W. Blanc, P. Peterka, B. Faure, B. Dussardier, G. Monnom, I. Kasik, J. Kanka, D. Simpson, and G. Baxter, "Characterization of thulium-doped silica-based optical fibre for S-band amplifier," Proc. SPIE **6180**, 61800V-1, 61800V-6 (2006).
16. S. D. Jackson, and T. A. King, "Theoretical modeling of Tm-doped silica fiber lasers," J. Lightwave Technol. **17**(5), 948-956 (1999).
17. T. Komukai, T. Yamamoto, T. Sugawa, and Y. Miyajima, "Upconversion pumped thulium-doped fluoride fiber amplifier and laser operating at 1.47 μm ," IEEE J. Quantum Electron. **31**(11), 1880-1888 (1995).
18. P. Peterka, I. Kasik, V. Matejec, W. Blanc, B. Faure, B. Dussardier, G. Monnom, and V. Kubecek, "Thulium-doped silica-based optical fibers for cladding-pumped fiber amplifiers," Opt. Mater. **30**(1), 174-176 (2007).
19. E.-G. Neumann, *Single mode fibers* (Springer Verlag, Berlin, 1988) Chap. 6.3.
20. P. Peterka, I. Kasik, A. Dhar, B. Dussardier, and W. Blanc, "Thulium-doped silica fibers with enhanced $^3\text{H}_4$ level lifetime: modelling the devices for 800-820 nm band," Proc. SPIE **CDS417** (to be published).
21. J. Chen, X. Zhu, and W. Sibbett, "Rate-equation studies of erbium-doped fiber lasers with common pump and laser energy bands," J. Opt. Soc. B **9**(10), 1876-1882 (1992).

1. Introduction

Most reliable operating wavelengths offered by rare-earth doped fiber devices are situated around 1, 1.5 and 2 μm by using ytterbium, erbium and thulium-doped fibers (TDFs), respectively. The thulium ions offer other laser transitions but they are usually less attractive mainly because of relatively low quantum conversion efficiency of the respective upper laser levels in high-phonon energy silica-based fibers. Efficient operation of TDF based devices can be easily reached in low-phonon energy host like fluoride based fibers. However, usage of fluoride fibers results in difficulties with fabrication, hygroscopicity and aging of the host material and low pump power damage threshold. These complications spurred development of alternative host materials with reduced phonon energy that possess long-term reliability. Intended applications were mainly aimed at amplifiers for the telecommunication S-band (1460-1530 nm). Local modification of the thulium environment belongs to promising approaches, e.g., by codoping the fiber core with oxides of bismuth [1] and gallium or germanium [2, 3]. We have shown that with modification of local environment of the thulium ions by alumina, the quantum conversion efficiency of transition originating from the thulium $^3\text{H}_4$ level is about four times increased compare to pure silica host [4, 5].

In this article, we investigate different application of silica-based TDF: the fiber lasers operating around 810 nm that would extend the spectral range covered by high-power fiber devices. To our knowledge, silica-based thulium-doped fibers have not been used in high-power fiber lasers at around 800 nm and neither such device has been theoretically analyzed yet. The article is based on our preliminary results presented in a conference paper [6]. Several theoretical and experimental studies have been already done for TDF amplifiers for the 800-850 spectral region, mainly in fluoride fiber host [7] and recently also in silica host [3]. The single-transverse mode, high-power lasers in this spectral band can be used for fiber sensors, instrument testing and for pumping of special types of lasers and amplifiers. Particularly, bismuth-doped fibers pumped around 800 nm may shift their gain to 1300 nm telecommunication band, where highly reliable silica-based fiber amplifiers are still unavailable [8]. An efficient fiber laser in 800 nm spectral region could potentially be used as a replacement for titanium sapphire laser in some applications. Amplification and lasing at around 810 nm has already been investigated using low-phonon energy fluoride-based TDFs that exhibit high quantum efficiency of the upper laser level $^3\text{H}_4$. Output power of up to 2 W and 37% slope efficiency was achieved in fluoride-fiber host [9]. The output power was limited by low-pump power damage threshold of the fluoride fiber. In the same laboratory, they observed also lasing action at 803 nm in thulium-doped silica-based fibers that they were studying for amplification in the telecommunication S-band [2], but the details about the actual output power characteristics were not reported. To our knowledge, it is the only experimental laser demonstration of the thulium transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ in a silica fiber. It should be noted that although the laser diodes at this wavelength have been available for a long time, commercially available single-mode laser diodes are limited to about 200 mW of output power in diffraction limited beam.

2. Fiber laser setup and fiber characteristics

Two fiber laser setups were investigated. The first one utilizes upconversion pumping scheme shown in Fig. 1a and has a compact all-fiber setup, example of which is shown in Fig. 1c. Ytterbium-doped fiber laser may serve as reliable and inexpensive pump sources. However, pumping at single wavelength at around 1060 nm would lead to unwanted second step of excited-state absorption (ESA) to the 1G_4 level. In addition, promotion of thulium ions to even higher lying states becomes more probable. This might lead to color center formation and consequently to photodarkening. Therefore, we propose also an alternative pumping scheme, see Fig. 1b, and laser setup, see Fig. 1d, that would not lead to excitation of the 1G_4 level and that should allow experimental study of the proposed applications effectively mitigating photodarkening. Both proposed setups utilize core-pumping.

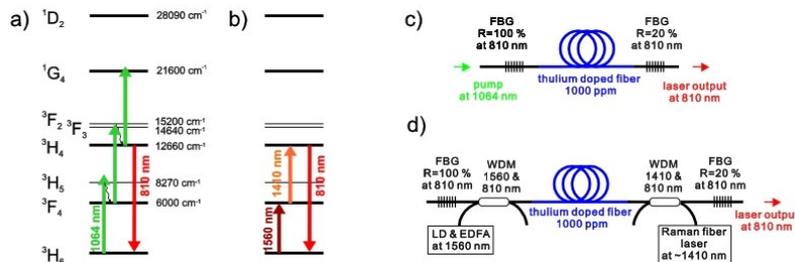


Fig. 1. Thulium energy level diagrams with depicted (a) single- and (b) dual-wavelengths upconversion pumping schemes and the corresponding TDF laser setups for (c) single- and (d) dual-wavelength pumping.

Potentially, the TDFs co-doped with ytterbium may open the possibility for cladding pumping [10–12]. The thulium-doped fiber was drawn from preform fabricated by using the MCV (Modified Chemical Vapor Deposition) and solution doping methods. From fiber attenuation we determined that the concentration of thulium was 40 ppm mol. The concentrations of GeO_2 and alumina were measured by electron microprobe analysis to be up to 4 and 10 mol %, respectively. The background loss of 0.1 dB/m was measured at 850 nm. The $^3\text{H}_4$ lifetime of 58 μs was measured. Since the decay curve was not possible to fit with a single exponential, the lifetime used in the numerical model was approximated by the value of the time interval in which the fluorescence dropped to the 1/e of its peak value. We have studied the non-exponential shape of thulium ions fluorescence in a previous paper [5]. It is not due to energy transfers among thulium ions or from a thulium ion to an OH radical. It was clearly related to presence of Tm^{3+} ions in different environments. Indeed, the 0.8 μm -emission band corresponds to the transition between the two excited levels $^3\text{H}_4$ and $^3\text{H}_6$. The $^3\text{H}_4$ lifetime is affected by a non-radiative emission which occurs from the $^3\text{H}_4$ level to the $^3\text{H}_5$ level directly located below the emitting level. The probability of this transition depends exponentially on the energy gap and the maximum phonon energy (MPE). In alumina-doped silica-based fibers, we have demonstrated that thulium ions are located both in almost pure silica environment ($\text{MPE}=1100\text{ cm}^{-1}$) and in alumina-rich sites ($\text{MPE}=780\text{ cm}^{-1}$ for aluminates). The non-exponential shape of the decay curves was then explained by considering a multitude of different sites available for the rare-earth ion, leading to a multitude of decay constants. This phenomenological model was first proposed by Grinberg *et al.* [13].

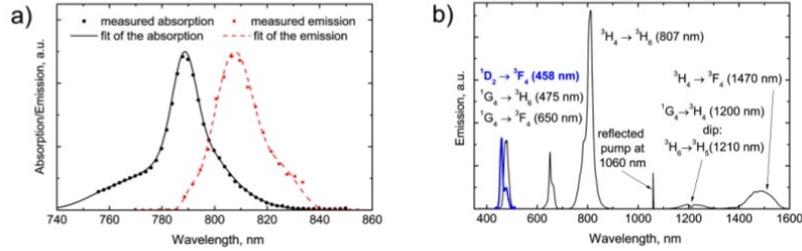


Fig. 2. (a) Detail of the emission and absorption spectra around 800 nm of the TDF under test. (b) Backward emission of the TDF pumped by 500 mW at 1060 nm (thin black line). The thick blue line represents the change in the emission in the blue part of the spectrum when another 300 mW of pump at around 1440 nm was added.

The absorption and emission spectra around 800 nm were measured, see Fig. 2a. The visible and near infrared emission spectra of the thulium doped fiber under study pumped with 500 mW at 1060 nm by ytterbium fiber laser is depicted by thin line in Fig. 2b. The blue peak at 475 nm corresponds to the $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ transition. The other blue peak at 458 nm (thick blue line in Fig. 2b) due to the $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ transition was observed when excitation sources at 1430 & 1440 & 1450 nm (300 mW in total) were added. It can be inferred from this spectral line shift that the upconversion processes from the 1G_4 level are weak for the pump wavelength of about 1060 nm.

3. Theoretical model

The diagram of thulium-ion energy levels is shown in Fig. 3 with all transitions involved in the model. The levels 3F_2 and 3F_3 are very close and they are treated as single level No. 4. The stimulated absorption and emission rates W_{ij} account for amplified spontaneous emission (ASE). Spontaneous decay processes are described by A_{ij} and A_i^{nr} , the radiative and nonradiative decay rates, respectively.

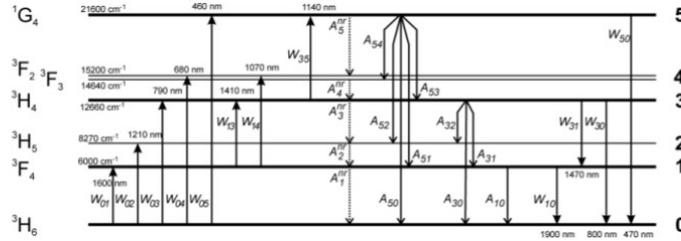


Fig. 3. Thulium energy level diagram with transitions involved in the theoretical model.

The population densities of thulium ions N_2 and N_4 are neglected, because the nonradiative decay rates from the $^3F_{2,3}$ and 3H_5 levels are very high ($\gg 10^5 \text{ s}^{-1}$). According to the energy level diagram in Fig. 3, we can write time-dependent differential rate equations for the population density in the relevant excited levels N_1 , N_3 , and N_5 :

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0(W_{01} + W_{02}) - N_1(W_{10} + W_{13} + W_{14} + A_1^{nr} + A_{10}) + N_3(W_{31} + A_3^{nr} + A_{32} + A_{31}) + N_5(A_{51} + A_{52}), \quad (1)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_0(W_{03} + W_{04}) + N_1(W_{13} + W_{14}) + N_5(A_5^{nr} + A_{54} + A_{53}) - N_3 \left(W_{35} + W_{31} + W_{30} + A_3^{nr} + \sum_{j=0}^2 A_{3j} \right), \quad (2)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = N_0W_{05} + N_3W_{35} - N_5(W_{50} + A_5^{nr} + \sum_{j=0}^4 A_{5j}), \quad (3)$$

while it holds:

$$N_t = N_0 + N_1 + N_3 + N_5, \quad (4)$$

where N_i is concentration of thulium ions in the fiber core. Under steady state conditions, the rate equations transfer to four linear algebraic equations. The propagation of optical power of the signals, the pumps and the ASE are governed by first order differential equations, so called propagation equations:

$$\begin{aligned} \frac{dP^\pm(\lambda)}{dz} = & \pm \Gamma(\lambda) P^\pm(\lambda) \sum_{ij}^{(10,30,31,50)} (N_i \sigma_{ij}(\lambda) - N_j \sigma_{ji}(\lambda)) \\ & \mp \Gamma(\lambda) P^\pm(\lambda) (N_0 \sigma_{02}(\lambda) + N_0 \sigma_{04}(\lambda) + N_1 \sigma_{14}(\lambda) + N_3 \sigma_{35}(\lambda)) \\ & \pm \Gamma(\lambda) \sum_{ij}^{(10,30,31,50)} 2M(\lambda) h \nu_{ij} \Delta \nu N_i \sigma_{ij}(\lambda) \mp \alpha(\lambda) P^\pm(\lambda), \end{aligned} \quad (5)$$

where σ_{ij} is the respective transition cross section, h is Planck's constant, Γ is the overlap factor that accounts for mutual overlap of the electromagnetic field with the rare-earth ions, M is number of modes that can propagate in the fiber at specific λ and finally α is the background loss. The power P^+ represents power of an optical wave that propagates in the same direction as the pump at 1060 nm in Fig. 1c or the pump at 1560 nm in Fig. 1d. The upper index P^- denotes optical power propagating in opposite direction. Evolution of optical power in each ASE spectral slot around a wavelength λ (typical width of such a partial wave is 1 nm) is governed by its respective propagation equation. The first term in Eq. (5) describes the amplification and reabsorption of optical signals, the second term represents ground-state absorption (GSA) and ESA in spectral bands with no significant emission, the third term accounts for spontaneous emission and the fourth term stands for background loss of the fiber. The details about definition of overlap factor and transition rates can be found in [14]. Spectral dependence of the cross-sections σ_{ij} is shown in Fig. 4. The emission and absorption spectra are taken from Ref [14] apart from the spectra of the ${}^3\text{H}_6 \leftrightarrow {}^3\text{H}_4$ transition that are taken in accordance with Fig. 2a. The cross sections are fitted with a linear combination of Gaussian functions:

$$\sigma(\lambda) = \sum_{k=1}^4 a_k \exp \left[-2 \left(\frac{\lambda - \lambda_k}{\Delta \lambda_k} \right)^2 \right] \quad (6)$$

The peak values a_k , central wavelengths λ_k and full widths at half maximum $\Delta \lambda_k$ are listed in Table 1. The list contains the transitions where the spectral dependence is of great importance in the presented modeling. The propagation Eqs. (5) for all partial waves, together with the set of the rate Eqs. (1-4) under steady state conditions, are solved simultaneously along the fiber using Runge-Kutta-Gill method of the fourth order. Since the boundary conditions for the counterpropagating partial waves P^- are not known at the beginning of the fiber ($z = 0$), an iterative process must be applied. The described numerical model of thulium-doped fiber was validated by comparison with measurement of the amplification of a signal from the telecommunication S-band [15].

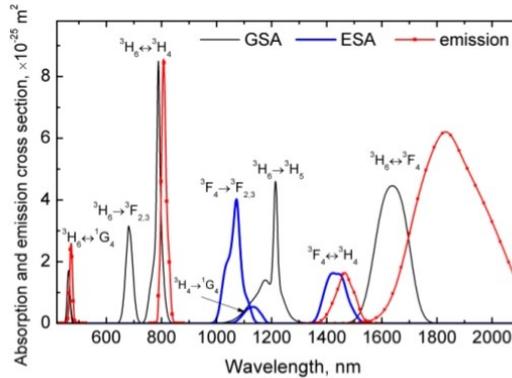


Fig. 4. Thulium absorption and emission cross-section spectra used in the model.

Table 1. Coefficients of best fits of absorption and emission spectra

transition:	${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$	${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$	${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$
λ_i [nm]	760.71	790.80	1072.0	1145.0	1171.2	1392.2	1462.2	1677.7	1741.9
$\Delta\lambda_i$ [nm]	20.593	4.862	31.160	28.785	28.895	36.007	71.884	68.954	124.26
a_1 [$\times 10^{-25} \text{ m}^2$]	0.81627	0.06277	3.3505	0.39585	0.38737	0.72574	0.66982	2.5593	1.7845
λ_2 [nm]	788.58	807.564	1111.7	1167.2	1177.2	1419.3	1455.9	1612.9	1831.9
$\Delta\lambda_2$ [nm]	8.9790	15.414	27.251	19.399	28.895	34.648	66.571	84.664	76.661
a_2 [$\times 10^{-25} \text{ m}^2$]	5.2780	0.96849	0.66423	0.11809	0.38737	1.18050	0.55496	3.7476	0.6911
λ_3 [nm]	799.13	826.07	1073.4	1120.0	1214.0	1451.9	1467.0	-	2018.5
$\Delta\lambda_3$ [nm]	10.862	13.201	12.131	30.242	13.355	34.600	27.130	-	158.19
a_3 [$\times 10^{-25} \text{ m}^2$]	0.42233	0.22652	0.56860	0.33098	3.467	1.20470	0.43041	-	1.5267
λ_4 [nm]	789.86	-	1034.6	1097.1	1227.9	1484.2	1502.3	-	1856.5
$\Delta\lambda_4$ [nm]	29.683	-	32.086	35.306	39.904	42.505	30.051	-	202.28
a_4 [$\times 10^{-25} \text{ m}^2$]	3.1563	-	1.7087	0.19601	0.51216	0.46263	0.36261	-	4.9382

4. Results of numerical modeling

For predicting the performance of various thulium doped fiber devices and their optimization, we used the numerical model described above. To reduce the length of the TDF, thulium ion concentration is set to 1000 ppm mol for numerical simulations as the pair-induced quenching processes among neighboring thulium ions can still be assumed negligible at this concentration level [16]. Cumulated cavity losses of 1 dB due to insertion losses of splices and components are assumed. The fluorescence lifetimes of the relevant thulium energy levels in the three host materials are summarized in Table 2.

Table 2. Fluorescence lifetimes of thulium energy levels in three different fiber hosts. The values are given in μs .

Tm energy level	${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_4$	${}^1\text{G}_4$
ZBLAN [17]	9000	1350	1110
modified silica (with high-alumina content) [15,18]	430	58	540
standard silica [16]	334.7	14.2	783.9

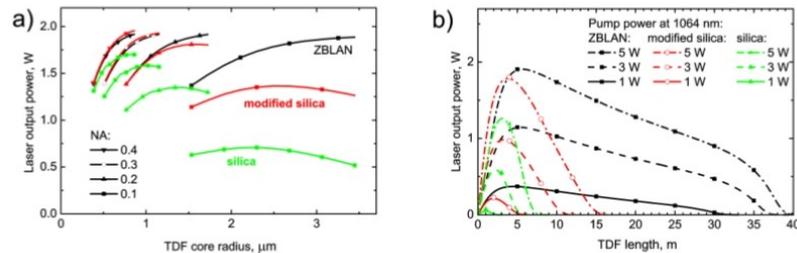


Fig. 5. (a) Laser output power at 810 nm vs. fiber core radius for several values of NA and pump power of 5 W at 1064 nm. (b) Laser output at 810 nm vs. TDF length for three different host materials and three pump power levels.

Intentionally, we kept the thulium cross sections identical for all three hosts to allow for comparison of the three materials in terms of the effect of their local phonon energy to the laser output. Although the three different materials differ slightly also in the other spectroscopic properties, namely branching ratios and radiative lifetimes of the respective energy levels, we have checked that the results of numerical modeling are almost exclusively influenced by the fluorescence lifetimes, especially the $^3\text{H}_4$ fluorescence lifetime.

We have optimized the fiber (core radius - a , numerical aperture - NA , radius of doping with thulium) and cavity (reflectivity of the output mirror, TDF length) parameters according to the most simple and compact setup (Fig. 1c). In general, the laser slope may not be constant with increasing pump power due to gradual populating of the $^1\text{G}_4$ level. Therefore, for a given pump power all the parameters of the fiber and laser cavity were optimized for maximal output power at the optimum fiber length. The output power was found weakly sensitive to the output fiber Bragg grating (FBG) reflectivity in the 70-95% range, therefore we chose 80% reflectivity of the output FBG in further modeling of the laser. The dependence of the output power of the laser at 810 nm on fiber core radius is shown in Fig. 5a for several values of NA and for the three fiber hosts. The range of relevant core radii is limited to the interval of single-mode regime at the laser wavelength, i.e., where the expected effective cutoff wavelength is smaller than 800 nm. Please note that for the effective cutoff wavelength λ_{ce} the normalized frequency $V=(2\pi/\lambda_{ce})aNA$ is about 2.8 and not 2.405 as it is in the case of the so-called theoretical cut-off wavelength [19]. The output power increases with increasing NA , but the enhancement becomes less significant above $NA=0.2$. Since fabrication of TDF with higher NA may pose difficulties, we restricted further studies to fibers with $NA=0.2$ as a compromise. The output powers level does not vary significantly for $a>1.4$ μm for $NA=0.2$. Since larger core would facilitate low-loss splicing with passive fibers, the core radius close to the larger limit ($a=1.7$ μm) is assumed in the following calculations. Detailed investigations of these TDF parameters on the laser performance shall be found in [20].

The optimum length of the TDF can be determined from the calculated dependence of the laser output on the TDF length as it is shown in Fig. 5b for the three laser hosts and three different pump power levels. The optimum TDF parameters mentioned above were used in the calculations and the background loss of 0.1 dB/m was considered. It can be seen in Fig. 5b that lasing at 810 nm is hard to achieve with silica based Tm-doped fiber in contrast to the fluoride host materials. However, the lasing might be possible even for silica based fiber for specific short range of the fiber lengths. Especially when the $^3\text{H}_4$ lifetime is enhanced, the laser output is very close to the one of ZBLAN host. Indeed, with optimized TDF waveguide parameters and length, the slope efficiency of the upconversion fiber laser would be similar for all three hosts. This result is similar to the well known case of the two-level fiber laser, where the laser rate equations and propagation equations can be solved analytically and the formulae for the laser threshold and slope efficiency are known [21]. In the two level laser system the laser threshold depends on the fluorescence lifetime of the upper laser level but the

laser slope does not. Although the upconversion pumped laser cannot be described by the simple two-level model, the trends are similar, at least for the optimized TDF and laser cavity parameters.



less attractive. The importance of the dual wavelength pumping scheme lies mainly in laboratory tests where the possible photodarkening should be effectively mitigated.

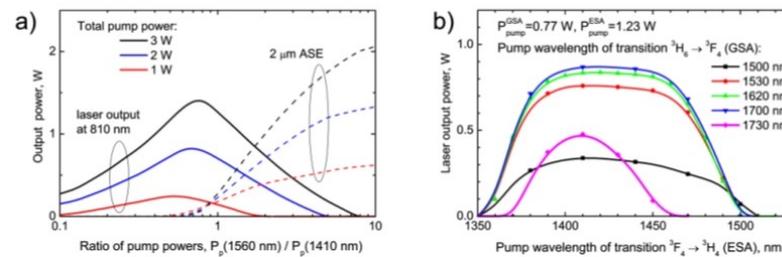


Fig. 7. (a) Laser output at 810 nm and total power of the ASE originated from the 3F_4 level vs. ratios of pump power at 1560 and 1410 nm. (b) Dependence of the laser output on the pump laser wavelengths.

4. Conclusions

We have proposed compact and simple thulium-doped silica fiber laser with a possible high-power output at 810 nm. To our knowledge, we have presented the first analysis of such fiber lasers as neither silica-based thulium-doped fibers have been used in high-power fiber lasers at around 800 nm, nor such device has been theoretically analyzed yet. We have proposed two different pumping schemes. The simpler one uses only single-wavelength pumping at around 1060 nm and the second one uses two wavelengths at around 1560 and 1410 nm. The second pumping scheme is advantageous in terms of mitigating the possible photodarkening by avoiding population of higher lying energy levels of thulium. The fiber and laser cavity optimization is discussed as well. Using a comprehensive numerical model of TDF we investigated performance of the proposed laser at around 810 nm in three different hosts: fluoride glass (ZBLAN), standard silica and silica modified by high alumina codoping. We have confirmed that lasing at 810 nm is more difficult to achieve with silica based TDF in contrast to the fluoride host materials. However, the lasing might be possible even for silica based fiber for specific ranges of the fiber and laser cavity parameters, especially when 3H_4 lifetime is enhanced by modification of local environment of the thulium ions by high-alumina codoping. Results of numerical modeling indicate that the output power of the fiber lasers with fluoride-based TDF and the modified silica TDF are even comparable when the TDF and laser cavity parameters are optimized. The predicted output power of the upconversion laser is about 2 W at 810 nm with moderate pump power of 5 W at wavelength of 1064 nm. For measured thulium spectra in the developed host material, the laser tunability of more than 30 nm is expected.

Acknowledgements

The work was supported by CNRS Office of International Relations project No. PICS 5304, Czech Science Foundation project No. P205/11/1840 and by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Rep., project No. ME10119 "FILA". LPMC is with GIS "GRIFON" (CNRS, www.unice.fr/GIS).

X. ARTICLES « NANOPARTICULES » SÉLECTIONNÉS



Fabrication of Rare Earth-Doped Transparent Glass Ceramic Optical Fibers by Modified Chemical Vapor Deposition

Wilfried Blanc,^{‡,†} Valérie Mauroy,[‡] Luan Nguyen,[§] B.N. Shivakiran Bhaktha,[‡] Patrick Sebbah,[‡] Bishnu P. Pal,[¶] and Bernard Dussardier[‡]

[‡]LPMC, Université de Nice Sophia Antipolis, CNRS UMR6622, Parc Valrose, 06108, Nice Cedex 2, France

[§]CRHEA, CNRS UPR10, rue B. Gregory, Les Lucioles 1, 06560, Valbonne, France

[¶]Physics Department, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi, 110 016, India

Rare earth (RE)-doped silica-based optical fibers with transparent glass ceramic (TGC) core was fabricated through the well-known modified chemical vapor deposition (MCVD) process without going through the commonly used stage of postceramming. The main characteristics of the RE-doped oxide nanoparticles namely, their density and mean diameter in the fibers are dictated by the concentration of alkaline-earth element used as phase-separating agent. Magnesium and erbium co-doped fibers were fabricated. Optical transmission in term of loss due to scattering as well as some spectroscopic characteristics of the erbium ions was studied. For low Mg content, nano-scale particles could be grown with and relatively low scattering losses were obtained, whereas large Mg-content causes the growth of larger particles resulting in much higher loss. However, in the latter case, certain interesting alteration of the spectroscopic properties of the erbium ions were observed. These initial studies should be useful in incorporating new doped materials to realize active optical fibers for constructing lasers and amplifiers.

I. Introduction

DEVELOPING new rare earth (RE)-doped optical fibers for power amplifiers and lasers requires continuous improvements in the fiber absorption and amplification properties. Silica glass as a fiber host material has proved to be very attractive. However, some potential applications of RE-doped fibers suffer from limitations in terms of spectroscopic properties that may result from clustering and/or inappropriate local environment of RE ions in silica host. To overcome those limitations, the route of interest here consists of embedding the amplifying RE ions within oxide nanoparticles (NP) of composition and structure different from those of silica: this would provide a beneficial local environment to RE ions in terms of their spectroscopic properties.

In the literature, the term Transparent Glass Ceramics (TGC) is used to refer to crystalline NP embedded into amorphous glass.¹ However, the NP may also be amorphous, such as those obtained through phase separation.² In the following paragraphs, we use the term TGC for both cases for convenience.

One possible drawback of TGC in optical fibers may be due to scattering loss caused by NP. The acceptable size

range of the NP is strongly application-dependent. For conventional fiber lasers and amplifiers with high gain per unit meter, they should be small enough so as to keep scattering loss within acceptable limits, typically <1 dB/m.³ On the contrary, random fiber lasers require a high level of scattering, for which bigger NP are desirable.⁴

The very few reports on RE-doped TGC single-mode fibers are based on low-melting mixed oxides prepared by a rod-in-tube technique,⁵ or mixed oxyfluorides using a double-crucible technique.³ They both require implementing a subsequent ceramming stage close to the glass transition temperature. This heat-treatment stage may greatly weaken the fibers, and it introduces certain complexities in the global fabrication process. Further, the compatibility of these materials with silica-based fiber components is a serious issue due to their low melting point and low damage threshold (especially in high optical power applications). Only one report deals with silica-based TGC fiber preforms prepared by the well-known MCVD (modified chemical vapor deposition) technique: transition metal doped-NP was synthesized before being incorporated in the preform through use of a slurry method.⁶

We have proposed a more straightforward technique which allowed embedding of RE ions within the *in situ* grown oxide NP in silica-based preforms prepared by MCVD, and without the need of a ceramming stage.⁷ The technique exploited the spontaneous phase separation process in silicate systems when they contain alkaline-earth elements.² Two key advantages of this process were that: (i) NPs are grown *in situ* during the course of the fabrication process and (ii) there is no need (and associated potential risks) for manipulation of NPs by an operator. Further, the process takes advantage of the high compositional control and purity typical of the MCVD technique. The role of CaO in the formation of NP in fibers has been already reported.^{7,8} Their typical diameter was more than 100 nm, causing high scattering losses. In this article, we report on the fabrication for the first time of RE-doped fibers by the MCVD process with a TGC core. We focus on the incorporation of Mg, which was demonstrated very recently to lead to phase separation in silicate glass-based fibers, even under a rapid cooling yield.⁹ Results reported demonstrate the potentiality of this fabrication process for applications such as fiber amplifiers and lasers.

II. Experimental Procedure

Preforms were fabricated by the conventional MCVD technique.¹⁰ The so-called 'solution doping technique'¹¹ was applied to incorporate magnesium and erbium ions: the core porous layer is soaked with an alcoholic solution of $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ of desired concentrations.

J. Heo—contributing editor

Manuscript No. 29244. Received February 26, 2011; approved May 03, 2011.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: wilfried.blanc@unice.fr

After drying of the solvent, the core layer is sintered down to a dense glass layer. Then, the tube is collapsed into a solid rod, referred to as preform, at an elevated temperature higher than 1800°C. Preforms were stretched into 125- μm fibers using a draw tower at temperatures higher than 2000°C under otherwise normal conditions. The fiber core diameters are about 8 μm . To raise the core refractive index and ease the fabrication, germanium (1.85 mol%) and small amounts of phosphorus (0.8 mol%) were added. A set of fabricated preforms showed a refractive index contrast Δn in the range of $1.7\text{--}4.10^{-3}$. The critical process parameter is the concentration of magnesium in the soaking solution. Herein, we report on samples labeled as Fiber A and Fiber B, doped with solutions containing 0.1 and 1M of Mg salts, respectively. The resulting Mg concentration in Fiber A was 0.1 mol%. The erbium concentration of 0.01M was kept constant in the solution. The attenuation coefficient due to absorption by Er^{3+} ions at 1.53 μm was measured to be 9 dB/m in Fiber A. From this value and the estimated overlap between the guided mode and the doped region, the erbium ions concentration was estimated to be ~ 100 ppm.

III. Results and Discussion

(1) DNP Characterizations

The fibers were characterized through scanning electron microscopy (SEM) in the backscattered electrons mode. Typical SEM pictures from the exposed core section of cleaved fibers (Fibers A and B) are shown in Figs. 1(a) and (b). The gray disk corresponds to the fiber core. The dark central part of the core is caused by the evaporation of germanium element; this is a common artifact of the MCVD technique that can be corrected through process optimization. NP are only observed when Mg is added, they are visible as bright spots. They show an important compositional contrast compared to the silica background. The statistical histogram of the size distribution of the NP for Fiber A is presented in Fig. 1(a). The mean particle size is 48 nm and no particle bigger than 100 nm was observed in these MgO-doped fibers, unlike the case of CaO-doped fibers reported elsewhere.¹² Analysis of the SEM images also revealed that the inter-particle distance is in the 100–500 nm range. When the solution concentration increases from 0.1 to 1M, the inter-particle distance remains nearly the same but the mean particle diameter almost doubles to reach 76 nm [Figs. 1(a) and (b)]. In Fiber B, NPs up to 160 nm were observed [Fig. 1(b)]. Magnesium is known to be a network modifier in silica glass.^{9,13} By increasing the Mg concentration, the glass structure becomes more “open”

for the cations to move through it and hence would facilitate formation of bigger particles.

Although the size distributions observed in both the fibers are not identical, the total volume of the particles varies accordingly to the Mg concentration in the doping solution. Indeed, the total volume of NPs in Fiber A and B were 7×10^6 and $73 \times 10^6 \text{ nm}^3$ [as seen from Figs. 1(a) and (b)], respectively. It is proposed that all Mg, and part or all Er ions, in the core are hosted within the NPs as observed by us in Ca-doped silica preforms.¹² As a consequence, one expects that a high content of Mg is in the NPs, and part or all Er ions would experience a local environment different from that of silica.

(2) Spectroscopic Characterizations of Er^{3+}

The emission spectra and lifetime from Fibers A and B were measured at room temperature around 1.55 μm under 980-nm pump excitation. The emission spectrum from Fiber A (Fig. 2) is similar to that in a silicate environment. Fiber B shows a distinct broadening of its spectrum (FWHM is 44 nm) by as much as $\sim 50\%$ compared to Fiber A. In comparison, more than 10 at.% of aluminum, as network modifier, would have been necessary to obtain the same FWHM in ‘type III’ Er-doped fibers in optical amplifiers for telecommunications,¹⁴ because Al and Er are evenly distributed across the core volume. Moreover, the shape of the fluorescence spectrum from Fiber B is quite unusual: it decreases monotonically between the peaks at 1.53 and 1.55 μm and the commonly observed dip at 1.54 μm is absent. These features would be attractive for realizing intrinsically gain flattened fiber amplifiers, provided sufficient minimization of the scattering loss is ensured through process optimization. Fluorescence decay curves are reported in Fig. 2. Both the fibers A and B produced decaying fluorescence curves which were fitted with a single exponential. The measured lifetimes were 11.7 and 6.7 ms, respectively.

Modifications of the Er^{3+} spectroscopic properties in the TGC optical fibers are clearly evident from the above results when the Mg concentration increases. Such observations were previously reported in Ca-doped preforms where a high content of Ca and P were measured in NPs.¹² Here, this is observed in optical fibers for the first time. The broadening of the fluorescence curve and the lower lifetime obtained from Fiber B is tentatively interpreted as an effect of the modification of the erbium ions averaged local field. In other words, erbium ions in Fiber B are, on average, located in a medium with higher local field compared to Fiber A. This

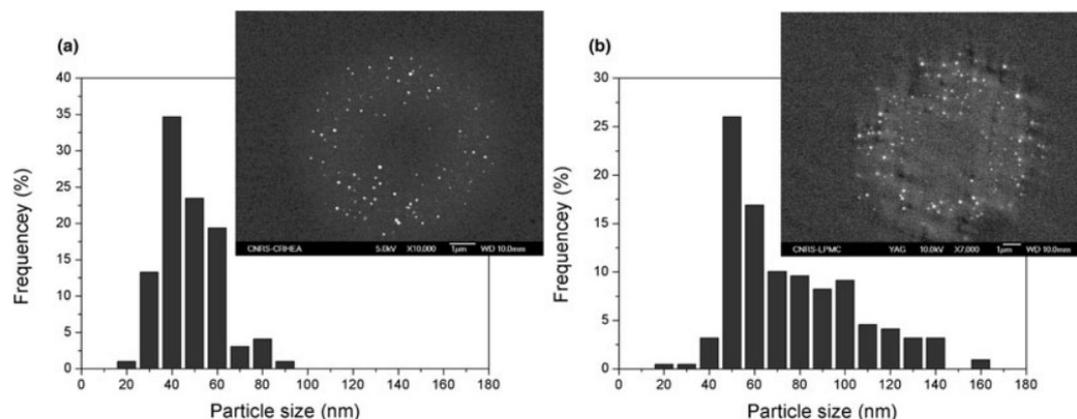


Fig. 1. SEM pictures of a Mg-doped fiber and histograms of the particle size [(a) Fiber A, (b) Fiber B].

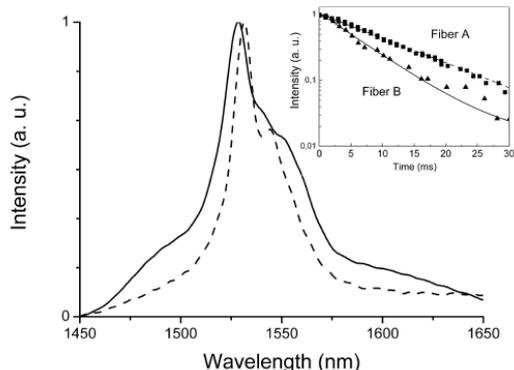


Fig. 2. Room temperature fluorescence emission spectra from Fibers A (full line) and B (dotted line). The Mg concentrations in the doping solution were 0.1 and 1.0M, respectively. Excitation wavelength was 980 nm. Spectra are normalized at their maximal intensity. Inset: Fluorescence decay from Fibers A (square: experimental data, full line: single exponential fitting) and B (triangle: experimental data, dotted line: single exponential fitting) measured at room temperature and at 1.5 μm . Excitation wavelength was 980 nm.

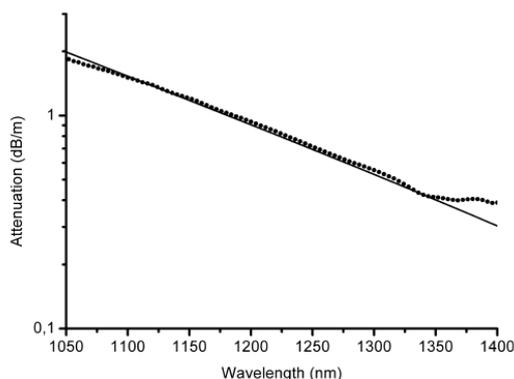


Fig. 3. Transmission spectrum of a Mg-doped fiber (Fiber A). Dots: experimental data, full line: as calculated based on Rayleigh scattering.

induces stronger spontaneous transition probability, and hence a shorter lifetime.¹⁵ Although the exact composition of the NPs is not yet known, emission spectrum and fluorescence lifetime of erbium ions in Fiber B are closely related to the results reported in the literature in phosphate glasses.^{16,17} When Mg concentration increases, the erbium ions' environment changes from silicate to phosphate. Further composition analyses are under way with Nanosims-50 analyses to determine the partition of Er^{3+} ions and the composition of the NPs. Moreover, we intend to make further spectroscopic studies, such as Resonant Fluorescence Line Narrowing, for more detailed report elsewhere at later date.

(3) Attenuation Measurements

The scattering loss in fibers A and B were measured through the standard cut-back method. The fiber-bend radius was kept >20 cm to minimize bend loss. The attenuation spectrum of fiber A is displayed in Fig. 3. At the wavelength of 1350 nm, losses were measured to be 0.4 dB/m only. This value is comparable with the attenuation measured in low-melting temperature transparent glass ceramic fibers⁵ and is compatible with amplifier applications. Increase in loss with decrease in wave-

length is attributable to light scattering induced by the NPs. Due to the small particle size we assume Rayleigh scattering is the dominant source of scatter loss, which was estimated according to the formula: α (dB/m) = $4.34 \times C_{\text{Rayleigh}} \cdot N \cdot \Gamma$, where N is the DNP density (m^{-3}), Γ is the overlap factor between the field and the core containing the DNP ($\Gamma = 0.3$ at 1350 nm in Fiber A) and C_{Rayleigh} (m^2) is the Rayleigh scattering coefficient defined as follows¹⁸:

$$C_{\text{Rayleigh}} = \frac{(2\pi)^5}{48} \times \frac{d^6}{\lambda^4} \times n_m^4 \times \left(\frac{n_n^2 - n_m^2}{n_n^2 + 2n_m^2} \right)^2 \quad (1)$$

where d is the nanoparticle diameter, n_m and n_n represent refractive indices of the host material and particles, respectively. The actual particle composition is not known and two refractive indices were considered according to the previous discussion about erbium ions environment: 1.65 and 1.53, like that of Mg-based oxide such as Mg_2SiO_4 ,¹⁹ and phosphate glasses,¹⁷ respectively. Assuming $d = 48$ nm and $n_m = 1.45$, fitting of the experimental data with Eq. 1 yields a particle density N (the only adjustable parameter) of 1.2×10^{19} and 6.8×10^{19} particles/ m^3 for Mg_2SiO_4 and phosphate glasses refractive indices, respectively. The coefficient of determination, R^2 , is 0.98134. Due to the adjustment of the NP density as free parameter, both fitting curves are superposed, and only the Calculated Rayleigh scattering curve for $n_n = 1.65$ is shown. The fitted mean inter-particle distance is 437 and 244 nm for both refractive indices, respectively, in agreement with the 100–500 nm range estimated from the SEM pictures from cleaved fibers.

The difference between the experimental data and Rayleigh scattering curve beyond 1350 nm is attributable to bending loss alone. Indeed the normalized frequency V at 1350 nm is <1.3 (LP_{11} mode cut-off wavelength is 700 nm). It is worth mentioning that, for practical application, our fabrication technique allows any necessary waveguide optimization without preventing the TGC growth. The attenuation of Fiber B was extremely high, more than 100 dB/m. It is attributed to the presence of the bigger sized particles [see Fig. 1(b)]. According to Eq. 1 and the Rayleigh formula, 120-nm particles would induce a loss of 100 dB/m for $n_n = 1.65$. This shows that the particle mean size must be less than 50 nm for potential applications of this kind of fiber as that in fiber lasers and amplifiers.

IV. Summary

A method to fabricate Er^{3+} -doped TGC fibers entirely through the MCVD process is demonstrated. By adding magnesium to the silica-based composition, NPs of 40 nm in diameter are obtained through *in situ* growth without requiring a separate process to realize NP (such as postprocess ceramming). A low-loss fiber is reported for the first time with this technique. An important result of this study is that the type of obtained nanoparticle by this technique could be as large as ~ 50 nm for applications such as in fiber amplifiers and lasers. Moreover, a broadening of the emission spectrum by as much as $\sim 50\%$ is observed with attractive features to realize gain flattened fiber amplifiers. This important feature should be useful through more careful process optimization to control the particle size. More generally, this concept might have great potential as a possible solution to address various current issues in amplifying fibers, including (but not limited to) realization of intrinsically gain flattened amplifiers, etc.

Acknowledgments

This work was partially supported by CNRS (France), the Ministère des Affaires Étrangères (France) and Department of Science and Technology (India) through an Indo-French Research Network "P2R" program. LPMC is a member of the GIS "GRIFON" (<http://www.unice.fr/GIS/>). The authors thank Michèle Ude and Stanislaw Trzèsien for preparation of the samples.

References

- ¹M. Clara Gonçalves, L. F. Santos, and R. M. Almeida, "Rare-Earth-Doped Transparent Glass Ceramics," *C. R. Chimie*, **5**, 845–54 (2002).
- ²J. Zarzycki, In *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- ³B. N. Samson, P. A. Tick, and N. F. Borrelli, "Efficient Neodymium-Doped Glass-Ceramic Fiber Laser and Amplifier," *Opt. Lett.*, **26**, 145–7 (2001).
- ⁴S. N. B. Bhaktha, P. Sebbah, W. Blanc, B. Dussardier, M. Ude, and S. Trzesien, "Spectroscopic Characterizations of Nanostructured Er³⁺-Doped Optical Fibers: Towards the Development of a Fibre Random Laser," poster 7713-62 in SPIE Photonics Europe, Brussels, Belgium, April 12–16, 2010.
- ⁵B. N. Samson, L. R. Pinckney, J. Wang, G. H. Beall, and N. F. Borrelli, "Nickel-Doped Nanocrystalline Glass-Ceramic Fiber," *Opt. Lett.*, **27**, 1309–11 (2002).
- ⁶S. Yoo, U.-C. Paek, and W.-T. Han, "Development of a Glass Optical Fiber Containing ZnO–Al₂O₃–SiO₂ Glass-Ceramics Doped With Co²⁺ and its Optical Absorption Characteristics," *J. Non-Cryst. Sol.*, **315**, 180–6 (2003).
- ⁷F. d'Acapito, C. Maurizio, M. C. Paul, Th. S. Lee, W. Blanc, and B. Dussardier, "Role of CaO Addition in the Local Order Around Erbium in SiO₂-GeO₂-P₂O₅ Fiber Preforms," *Mater. Sci. Eng. B*, **146**, 167–70 (2008).
- ⁸W. Blanc, B. Dussardier, and M. C. Paul, "Er Doped Oxide Nanoparticles in Silica Based Optical Fibres," *Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, **50**, 79–81 (2009).
- ⁹J. F. Stebbins, N. Kim, M. J. Andrejcek, P. M. Boymel, and B. K. Zaitov, "Characterization of Phase Separation and Thermal History Effects in Magnesium Silicate Glass Fibers by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 68–74 (2009).
- ¹⁰J. B. Mac Chesney, P. B. Oapos Connor, and H. M. Presby, "A new Technique for the Preparation of low-Loss and Graded-Index Optical Fibers," *Proc. IEEE*, **62**, 1280–1 (1974).
- ¹¹J. E. Townsend, S. B. Poole, and D. N. Payne, "Solution-Doping Technique for Fabrication of Rare-Earth-Doped Optical Fibres," *Elect. Lett.*, **23**, 329–31 (1987).
- ¹²W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, R. Peretti, A.-M. Jurdyc, B. Jacquier, M. Foret, and A. Roberts, "Erbium Emission Properties in Nanostructured Fibers," *Appl. Opt.*, **48**, G119–24 (2009).
- ¹³S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C.-K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tanagerman, and T. S. Key, "Glass Formation at the Limit of Insufficient Network Formers," *Science*, **303**, 1649 (2004).
- ¹⁴E. Desurvire, In *Erbium-Doped Fiber Amplifier, Principles and Applications*. John Wiley & Sons, NY, 1994.
- ¹⁵B. Henderson and G. F. Imbusch, In *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon, Oxford, p. 173. 1989.
- ¹⁶Z. Liu, C. Qi, S. Dai, Y. Jiang, and L. Hu, "Spectra and Laser Properties of Er³⁺, Yb³⁺-Phosphate Glasses," *Opt. Mater.*, **21**, 789 (2003).
- ¹⁷S. Jiang, M. Myers, and N. Peyghambarian, "Er³⁺ Doped Phosphate Glasses and Lasers," *J. Non-Cryst. Solids*, **239**, 143 (1998).
- ¹⁸C. F. Bohren and D. R. Huffman, In *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, 2004.
- ¹⁹Z. Burshtein and Y. Shimony, "Refractive Index Dispersion and Anisotropy in Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄," *Opt. Mater.*, **20**, 87–96 (2002). □

Erbium emission properties in nanostructured fibers

Wilfried Blanc,¹ Bernard Dussardier,^{1,*} Gérard Monnom,¹ Romain Peretti,²
Anne-Marie Jurduc,² Bernard Jacquier,² Marie Foret,³ and Ann Roberts⁴

¹Université de Nice-Sophia Antipolis, CNRS/LPMC, Nice, France

²Université Lyon 1, CNRS/LPCML, Villeurbanne, France

³LCVN, Université de Montpellier 2, Montpellier, France

⁴School of Physics, University of Melbourne, Australia

*Corresponding author: bernard.dussardier@unice.fr

Received 16 June 2009; revised 21 September 2009; accepted 21 September 2009;
posted 12 October 2009 (Doc. ID 112864); published 22 October 2009

A new route was recently proposed to modify some spectroscopic properties of rare-earth ions in silica-based fibers. We had shown the incorporation of erbium ions in amorphous dielectric nanoparticles, grown in fiber preforms. Here we present the achieved stabilization of nanometric erbium-doped dielectric nanoparticles within the core of silica fibers. We present the nanoparticle dimensional characterization in fiber samples. We also show the spectroscopic characterization of erbium in preform samples with similar nanoparticle size and composition. This new route could have important potentials in improving rare-earth-doped fiber amplifiers and laser sources. © 2009 Optical Society of America

OCIS codes: 060.2410, 160.5690, 160.6030, 300.6280, 350.4238, 060.2320.

1. Introduction

Doping optical fibers with rare-earth ions has allowed the demonstration, development, and marketing of numerous devices such as lasers and amplifiers. The most prominent example is the erbium-doped fiber amplifier, developed more than 20 years ago [1]. This silica-based fiber is a key device of wavelength division multiplexing telecommunication systems [2]. To increase the transmission capacity, one of the requirements is to broaden the amplification bandwidth. As shown earlier for various glass compositions, the linewidth of the ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ stimulated emission depends on three main parameters, i.e., Stark splitting and homogeneous and inhomogeneous broadening of transitions [3]. Then, the full width at half-maximum (FWHM) of the 1.5 μm erbium emission is found to vary from 40 nm in silica to 80 nm in tellurite or multicomponent silicate glasses [4]. Several other applications of rare-earth-doped fibers would benefit from a modification

of their spectroscopic properties. Many studies have been carried out that aimed at developing suitable silicate and nonsilicate rare-earth-doped glass hosts to improve their lasing and amplification properties. From a spectroscopic point of view, these glasses are more interesting than pure silica, but they do not have all the advantages of the latter: low cost, reliability, connectivity, and many others.

Other approaches exist, such as materials doped with semiconductor or metallic nanoparticles and ceramized materials. The former use the photoluminescence intensity enhancement through non-radiative energy transfer from semiconductor or metallic nanoparticles (absorbing incident light thanks to their large cross-section) to rare-earth ions. The other interesting approach that is considered here is the ceramization of doped materials, usually made of oxides or oxyfluorides [5]. In this case, the rare-earth or metallic luminescent ions are isolated from the matrix and located in a host that provides desired luminescent properties. Over the past several decades considerable work has been carried out on the incorporation of rare-earth oxide nanocrystallites into different glass hosts. Different techniques

0003-6935/09/31G119-06\$15.00/0
© 2009 Optical Society of America

have been developed such as co-sputtering [6], pyrolysis [7], ion implantation [8], laser ablation [9], and solgel processes [10]. Aside from the spectroscopic advantages of these routes, the issue of optical transmission imposes the condition that particles be of enough small size to minimize light scattering to an acceptable value. This is usually obtained for dimensions less than several tens of nanometers [11] in the case of dielectric nanoparticles, depending on their composition and on the expected application. In most cases the fiber core glass is a nonsilica or a very low silica material made by the double crucible furnace melting procedure [12]. However these materials are not as reliable as silica-based rare-earth-doped fibers.

Here we investigate the growing of dielectric (oxide) nanoparticles (DNP) in silica-based optical fibers and the modification of spectroscopic properties of erbium ions when incorporated into DNP. Through this route, we keep the advantages of the mechanical properties of silica glass, and spectroscopic properties can be engineered through the choice of the DNP chemical composition. To the best of our knowledge only a few studies on nanostructured silica fibers have been dedicated to oxide DNP doped with luminescent ions [13]. To obtain DNP-doped fibers, several routes have been proposed. The one of interest here is the spontaneous phase separation mechanism [14]. In some glass systems, one observes the coexistence of two liquid and/or solid phases. Silicate systems have a strong stable immiscibility when they contain divalent metals oxides, such as SrO, CaO, FeO, ZnO, and MgO. As an example, if a silicate glass containing few mol% of CaO is heated during the manufacture process, it may decompose in two phases, one silica-rich and one CaO-rich (present as spherical particles).

The role of calcium on the preparation of the DNP in preforms has already been discussed [15]. In the present paper, we present the preparation and characterization of fibers containing nanoparticles, obtained by drawing calcium- and erbium-codoped preforms. Then, we introduce spectroscopic measurements of erbium emission obtained from preform samples containing DNP of the same composition and approximately the same size as in the fibers.

2. Experiment

A. Nanostructured Preforms and Fiber Preparation

Silica preforms were prepared by the modified chemical vapor deposition process [16]; calcium and erbium ions have been incorporated through the solution doping technique [17]. A detailed description of the technique adapted to DNP growing was reported earlier [15]. The concentration in calcium in the soaking solution was a key parameter: it was varied from 0 to 1 mol/l, whereas the concentration in erbium was the same for all samples. The Er_2O_3 concentration in the sample with no calcium was estimated at about 220 parts in 10^6 (ppm) mol by ab-

sorption spectroscopy. As for standard telecom fibers, germanium was added in all preforms to raise the refractive index of the core, while a small amount of phosphorous was incorporated to ease the fabrication. Fibers were obtained by stretching preforms in a drawing tower at temperatures higher than 2000 °C under otherwise normal conditions.

B. Characterization of the Erbium-Doped Dielectric Nanoparticles

Preforms and fibers were characterized through various techniques: scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, atomic force microscopy, quantitative phase microscopy (QPM), and extended x-ray absorption fine structure. In this paper only results obtained for the first time on fibers by SEM and QPM are presented below. SEM pictures were realized on the exposed core section of freshly cleaved fibers. QPM measurements have been performed transversally on fiber samples to observe the DNP in the fiber core [18]. This method derives quantitative phase measurements from images captured using a bright-field microscope without phase or interference contrast optics. It is a performant and nondestructive imaging technique allowing the direct observation of refractive index variations across a transversal section of objects such as optical fibers [19].

Mapping of erbium fluorescence in fiber core was investigated by a confocal microscope. The cleaved end-face of a fiber was excited at 514 nm with an argon laser through a microscope objective, and the Er^{3+} green fluorescence (~ 540 nm) was detected through the same microscope objective. The cleaved sample was scanned along both transverse axes under the microscope to obtain a fluorescence intensity image. The resolution of this technique is however limited by diffraction at around $1\ \mu\text{m}$ in size. However this is much smaller than the typical core size ($8\ \mu\text{m}$) and gives a qualitative distribution of erbium ions across it.

C. Er^{3+} Emission Spectroscopy

The series of calcium- and erbium-codoped fibers studied here had high losses from scattering. As shown below, the DNP average size in fiber was still too high to allow acceptable transmission. Then erbium-ion distribution and surroundings were spectroscopically analyzed in preform samples at room and very low temperatures (1.5 K). Broadband luminescence was obtained by exciting samples at 980 nm, whereas resonant fluorescence line narrowing (RFLN) was performed at very low temperature under the excitation from a tunable external cavity laser diode around 1535 nm, around the peak of the erbium absorption. RFLN measurements were aimed at explaining the shape of the emission band [3]. With this technique the fluorescence at the same wavelength as the excitation wavelength at low temperature indicates the zero-phonon transition (transition

between the lowest levels of the $^4I_{13/2}$ and $^4I_{15/2}$ manifolds). It is then possible to identify different sites. A narrow-line infrared laser at wavelength resonant with the first Stark component of the electronic transition around $1.53\ \mu\text{m}$ was used.

Decay curves of the low-energy emission band (around $1540\ \text{nm}$) were recorded under two different excitation wavelengths: 980 and $1536\ \text{nm}$. The sample was a $>4\ \text{mm}$ long parallelepiped extracted from a preform, containing a cylindrical erbium-doped core surrounded by pure silica. The pump beam was modulated in time with a $1\ \text{ms}$ "square shape." It was directed into the core along its longitudinal axis. The emitted light was collected transversally from two different points relative to the coupled pump: (1) close to the excitation point and (2) at $4\ \text{mm}$ far from this point. The fluorescence decay signals were collected with an infrared sensitive photomultiplier Hamamatsu R 5509 (response time of the system $100\ \mu\text{s}$) and displayed on an oscilloscope.

3. Results and Discussion

In Fig. 1 are shown images obtained by the QPM technique. The core of the fiber corresponds to the central darker part. The calcium concentration was varied from 0 to $1\ \text{mol/l}$ (from bottom to top in Fig. 1). We clearly observe some dark spots in the core that

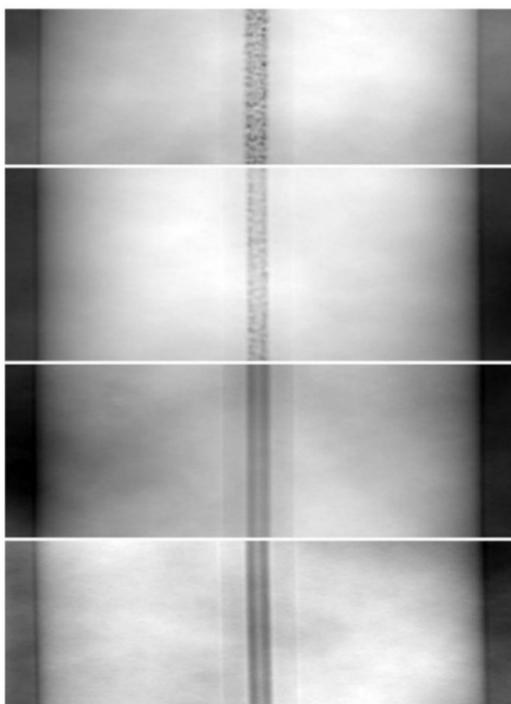


Fig. 1. QPM measurement of calcium-doped fibers. The bright region is the $125\ \mu\text{m}$ diameter cladding, and the core is the dark central region (diameter $\sim 8\ \mu\text{m}$). The calcium concentration in the doping solution is (from top to bottom) 1 , 0.1 , 0.01 , and $0\ \text{mol/l}$.

are ascribed to nanoparticles. As it was reported in preforms, DNPs are observed only for a calcium concentration of $0.1\ \text{mol/l}$ or higher [20]. The absence of DNPs for low concentration can be explained by the fact that, according to the $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ binary phase diagram, the immiscibility gap occurs for a CaO concentration between 2 and $26\ \text{mol}\%$. The DNP average size cannot be deduced from this technique due to the diffraction limit. However, we can clearly observe that DNPs are always almost spherical and the volumic fraction increases with calcium concentration. In the following, we focus our attention on samples doped with a solution containing $0.1\ \text{mol/l}$ of calcium. SEM pictures from such a fiber are shown in Fig. 2. The fiber core corresponds to the light gray disk. Its diameter is $\sim 8\ \mu\text{m}$. The central part of the core is almost dark due to the evaporation of germanium and calcium elements; this is a common artifact of the MCVD technique. The inset of Fig. 2 shows typical spherical DNPs. The DNP mean size was determined by averaging DNP diameter across the whole core sections for several SEM pictures. It was found around $100\ \text{nm}$, and no particles bigger than $200\ \text{nm}$ were observed, whereas in preform samples, the average size was $250\ \text{nm}$. Therefore although the drawing of the preform into fiber reduced the core diameter by a factor of ~ 70 , DNP average diameter stayed within the $100\ \text{nm}$ range. This shows that DNP of this particular composition remain stable in the material although it was submitted to a strong deformation at high temperature. Other phase separating agents with a high immiscibility gap may give a better DNP size stability. The phenomenon still needs further investigations, using molecular dynamics simulations for instance. Mapping of the Er^{3+} emission intensity by confocal microscopy is reported in Fig. 3. Intensity is not homogeneously distributed in the core. A maximum clearly appears in a

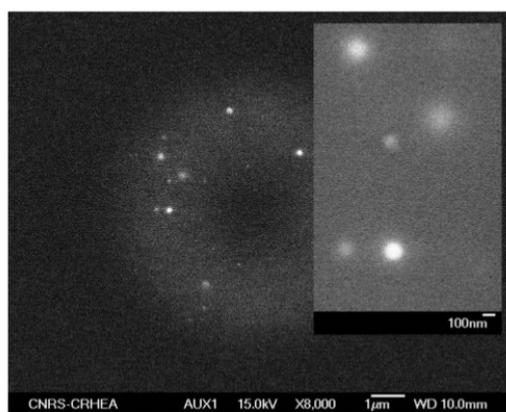


Fig. 2. SEM pictures of fibers doped with $0.1\ \text{mol/l}$ of calcium. Black regions correspond to pure silica, whereas gray and white regions are chemically contrasted. The light gray ring corresponds to the Ge-doped core, of diameter $8\ \mu\text{m}$. Inset: enlargement of typical DNP.

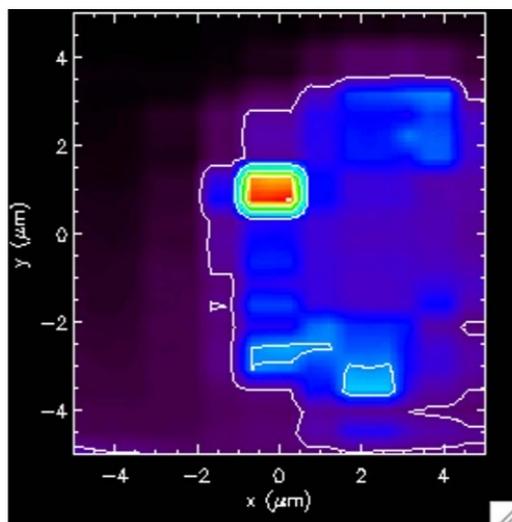


Fig. 3. (Color online) Mapping of Er^{3+} emission intensity in a calcium-doped fiber (0.1 mol/l) under a confocal microscope. Intensity increases from blue to red. The dashed line delimits the fiber core. Excitation, 514 nm; detection, 540 nm.

region of less than $1\ \mu\text{m}$ in diameter (due to diffraction limit). This result indicates that erbium ions are located inside or very close to the DNP as it was observed in preforms through energy-dispersive x-ray analyses [20]. Note that no erbium fluorescence is detected outside the DNPs. This result was expected due to the low solubility of silica (or even germanosilicate) for rare-earth ions, whereas strongly modified and amorphous silicates, such as in the DNPs, have a high solubility for these ions.

At room temperature, it was observed that erbium emission depends on calcium concentration. For the lowest concentration (0.01 mol/l), when no DNPs are observed, erbium emission is similar to that from a standard silica erbium-doped preform when no calcium is added to the core composition (Fig. 4). However, when calcium concentration is 0.1 mol/l, the erbium emission spectrum is broadened [15]. At very low temperature, the same was observed (not shown here). It is assumed that the change of local order around the erbium ions embedded into the calcium rich phase is responsible of the observed broadening. This luminescent broadening is the signature of a sensible modification of the close environment of rare-earth ions in DNP-doped fibers, compared to standard silica fibers. To investigate this, RFLN spectroscopy was performed. Spectra obtained for two excitation wavelengths (1539.6 and 1534.6 nm) are presented in Fig. 5. At low energy excitation (1539.6 nm in Fig. 5), one main fluorescent peak is observed, resonant with the excitation wavelength. A second emission band exists at 1545 nm, too, and is present for any excitation wavelength. Its origin is still unclear and is not discussed in this paper. At higher energy excitation (1534.6 nm in Fig. 5), we

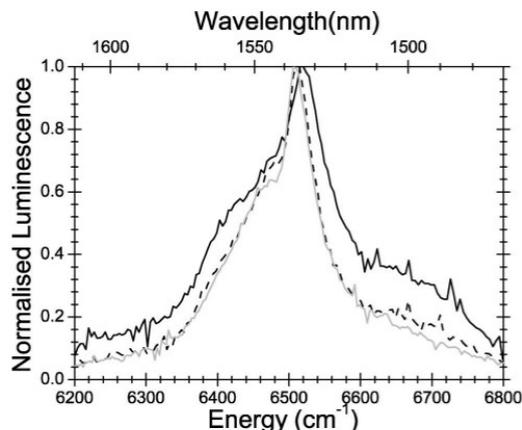


Fig. 4. Room temperature erbium emission spectra in a standard preform (dashed line) and a DNP-doped preform with 0.01 and 0.1 mol/l of calcium (gray and black lines, respectively). Excitation wavelength 980 nm.

observed unusual spectra because, additionally to the resonant fluorescence peak, a high and broad emission band appears at lower energy ($\sim 6500\ \text{cm}^{-1}$). Such a band has never been observed in this kind of sample to our knowledge. However, the same was reported with neodymium doping and interpreted as the result of energy transfer [21].

To confirm and analyze the existence of an energy transfer in our sample, we study the results from fluorescence lifetime measurements. It was observed that when the light is collected far from the excitation point, the measured lifetime is increased compared to that measured on the decay curve corresponding to collection of light at the excitation point (Fig. 6). This was observed for two different excitation wavelengths. Note that the lifetime measured at the excitation point is similar to that from

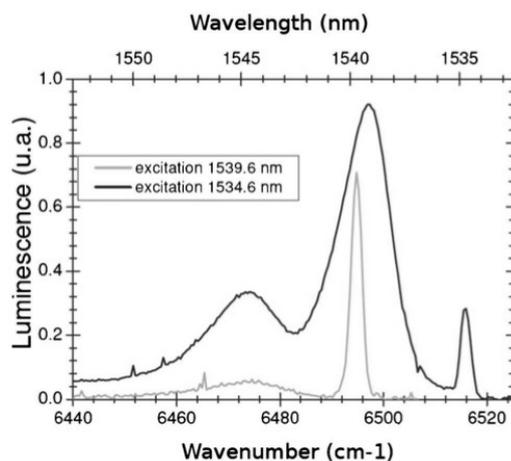


Fig. 5. Resonant fluorescence of erbium emission for two excitation wavelengths.

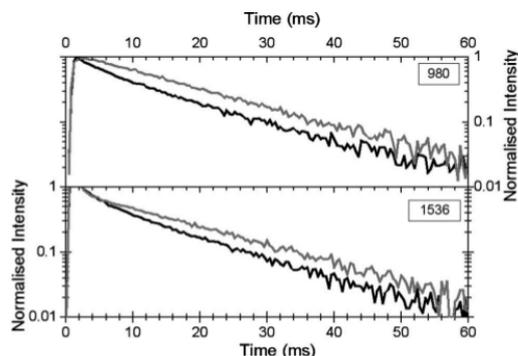


Fig. 6. Fluorescence decay at 1.5 K from a calcium-doped preform sample at 1540 nm, measured close to the excitation point (dark solid line) and at 4 mm away from it (gray line). Excitation: 980 nm (top) and 1536 nm (bottom). The pump is modulated with 1 ms long pulses.

a standard erbium-doped fiber. We assign this behavior of the 1540 nm emission band to a self-absorption phenomenon within erbium ions. Self-absorption is a radiative transfer from a donor to an acceptor of the same nature. We will show in the following that the hypothesis of transfer shown in RFLN can be explained by self-absorption. At low temperature, self-absorption by similar Stark level cannot induce the apparition of additional band in the RFLN spectrum. This is why self-absorption occurs between two different Er^{3+} ions having energy-coincident Stark levels, namely the lowest Stark level of the donor Er^{3+} ions and the second level of acceptor Er^{3+} . The energetic structures of those two Er^{3+} ions sites are so different that it can be concluded that their environments are different. This proves that radiative transfer phenomenon occurs between two different classes of sites. This hypothesis is reinforced by the full site distribution of erbium in this material shown in Ref. [22], which is the sum of two Gaussians.

Usually, radiative energy transfer is observed in heavily doped materials [23–25]. Although the concentration is low in our samples, a self-absorption effect is observed when the emitted light comes across a highly absorbant and/or many absorbing centers on its free path. Two factors can simultaneously cause this self-absorption effect. On one hand, scattering of light is enhanced due to the presence of DNPs, hence increasing the mean free path of light in the core and the self-absorption probability. On the other hand, if erbium ions are located in (or close to) the DNPs, absorption cross-section could be modified because DNPs are chemically very different compared to the silica host.

4. Conclusion

In this paper, we have demonstrated that it is possible to obtain dielectric nanoparticle-doped fibers di-

rectly through the MCVD process. These DNPs are used to embed erbium ions. Isolated from silica glass, rare-earth ions' spectroscopic properties are then modified by the DNP chemical compositions. We have then shown, with Er-DNP-doped preforms, the existence of two types of sites for erbium ions and evidenced a radiative energy transfer between them. Also, an increase of the erbium emission bandwidth is measured at room temperature. These observations open interesting perspectives in various fields of application for rare-earth-doped optical fibers. Particularly, the detected broadening of the erbium luminescence around $1.55 \mu\text{m}$ is very interesting for optical telecommunications or short pulsed laser sources, where intrinsically broad and flattened gain must be implemented in reliable silica-base optical fibers. Generally speaking, this new generation of fibers would allow new applications for silica-based amplifying optical fibers.

The authors acknowledge support from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Ministère des Affaires Etrangères (France) (P2R project # P2RI 04-11), and from the Australian Research Council. The authors also thank Michèle Ude and Stanislaw Trzèsien for sample preparation and Luan Nguyen (CNRS-CRHEA, Valbonne) for SEM images.

References

1. R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey, and D. N. Payne, "Low noise erbium-doped fiber amplifier operating at $1.54 \mu\text{m}$," *Electron. Lett.* **23**, 1026–1068 (1987).
2. E. Desurvire, D. Bayart, B. Dethieux, and S. Bigo, *Erbium-Doped fiber Amplifier, Device and System Developments* (Wiley Interscience, 2002).
3. L. Bigot, A.-M. Jurdy, B. Jacquier, L. Gasca, and D. Bayart, "Resonant fluorescence line narrowing measurements in erbium-doped glasses for optical amplifiers," *Phys. Rev. B*, **66**, 214204 (2002).
4. J. Yang, S. Dai, N. Dai, S. Xu, L. Wen, L. Hu, and Z. Jiang, "Effect of Bi_2O_3 on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses," *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**, 810–815 (2003).
5. Y. Wang and J. Ohwaki, "New transparent vitroceraamics co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion," *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3268–3270 (1993).
6. M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "Photoluminescence from SiO_2 films containing Si nanocrystals and Er: effects of nanocrystalline size on the photoluminescence efficiency of Er^{3+} ," *J. Appl. Phys.* **84**, 4525–4531 (1998).
7. J. St. John, J. L. Coffey, Y. Chen, and R. F. Pinizzotto, "Synthesis and characterization of discrete luminescent erbium doped silicon nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1888–1892 (1999).
8. C. E. Chryssou, A. J. Kenyon, T. S. Iwayama, C. W. Pitt, and D. E. Hole, "Evidence of energy coupling between Si nanocrystals and Er^{3+} in ion-implanted silica thin films," *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2011–2013 (1999).
9. W. T. Nichols, J. W. Keto, D. E. Henneke, J. R. Brock, G. Malyavanatham, M. F. Becker, and H. D. Glicksman, "Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol," *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1128–1130 (2001).

10. E. M. Yeatman, M. M. Ahmad, O. McCarthy, A. Martucci, and M. Guglielmi, "Sol-gel fabrication of rare-earth doped photonic components," *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 231–236 (2000).
11. P. A. Tick, "Are low-loss glass ceramic optical waveguide possible?," *Opt. Lett.* **23**, 1904–1907 (1998).
12. B. N. Samson, P. A. Tick, and N. F. Borrelli, "Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier," *Opt. Lett.* **26**, 145–147 (2001).
13. S. Yoo, U.-C. Paek, W.-T. Han, "Optical properties of the optical fiber containing Co^{2+} doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics," *J. Non-Cryst. Solids* **303**, 291–295 (2002).
14. J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, R. W. Cahn, E. A. Davis, and I. M. Ward, eds. (Cambridge University Press, 1991).
15. W. Blanc, B. Dussardier, and M. C. Paul, "Er-doped oxide nanoparticles in silica-based optical fibers," *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A* **50**, 79–81 (2009).
16. S. R. Nagel, J. B. McChesney, K. L. Walker, "Modified chemical vapor deposition," in *Optical Fiber Telecommunications: Fiber Fabrication*, T. Li, ed., Vol. 1 (Academic, 1985).
17. J. E. Townsend, S. B. Poole, and D. N. Payne, "Solution-doping technique for fabrication of rare earth-doped optical fibers". "Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibers," *Electron. Lett.* **23**, 329–342 (1987).
18. A. Barty, K. A. Nugent, D. Paganin, and A. Roberts, "Quantitative optical phase microscopy," *Opt. Lett.* **23**, 817 (1998).
19. A. Roberts, E. Ampem-Lassen, A. Barty, K. A. Nugent, G. W. Baxter, N. M. Dragomir, and S. T. Huntington, "Refractive-index profiling of optical fibers with axial symmetry by use of quantitative phase microscopy," *Opt. Lett.* **27**, 2061–2063 (2002).
20. F. d'Acapito, C. Maurizio, M. C. Paul, Th. S. Lee, W. Blanc, and B. Dussardier, "Role of CaO addition in the local order around erbium in $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ fiber preforms," *Mater. Sci. Eng. B* **146**, 167–170 (2008).
21. G. P. Morgan and W. M. Yen, "Optical energy transfer in insulators," in *Laser Spectroscopy of Solids II*, W. M. Yen, ed., Vol. 65 of Topics in Applied Physics (Springer-Verlag, 1989), Chap 3.
22. R. Peretti, "Saturation spectrale de gain dans les amplificateurs à fibres dopées erbium :largeur homogène et inhomogène et approche des nano matériaux," Ph.D. thesis (Université Claude Bernard Lyon 1, 2008).
23. A. Bensalah, M. Ito, Y. Guyot, C. Goutaudier, A. Jouini, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda, and G. Boulon, "Spectroscopic properties and quenching processes of Yb^{3+} in fluoride single crystals for laser applications," *J. Lumin.* **122**, 444–446 (2007).
24. A. Stoita, S. Guy, and B. Jacquier, "Measurement of the fraction of reabsorbed light in an Er^{3+} -doped glass," *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **87**, 445–449 (2007).
25. S. Guy, "Modelization of lifetime measurement in the presence of radiation trapping in solid-state materials," *Phys. Rev. B* **73**, 144101 (2006).

Er doped oxide nanoparticles in silica based optical fibres

Wilfried Blanc,* Bernard Dussardier

Université de Nice-Sophia Antipolis, LPMC CNRS UMR6622, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

Mukul C. Paul

Fibre Optics Laboratory, Central Glass and Ceramic Research Institute (CGCRI), 196, Raja S.C. Mullick Road, Jadavpur, Kolkata-32, India

Manuscript received 23 January 2008
Revised version received 27 August 2008
Accepted 27 August 2008

Erbium doped materials are of great interest in optical telecommunications due to the Er^{3+} intra-4f emission at 1.54 μm . Erbium doped fibre amplifiers (EDFA) were developed in silica glass because of the low losses at this wavelength and the reliability of this glass. Developments of new rare earth doped fibre amplifiers aim to control their spectroscopic properties including shape and width of the gain curve and optical quantum efficiency. Standard silica glass modifiers, such as aluminium, result in very good properties in current EDFA. However, for more drastic spectroscopic changes, more important modifications of the rare earth ions local environment are required. To address this aim, we present a fibre fabrication route creating rare earth doped calcia-silica or calcia-phosphosilica nanoparticles embedded in silica glass. By adding alkaline earth elements such as calcium, in low concentration, one can obtain a glass with an immiscibility gap so that phase separation occurs with an appropriate heat treatment. We investigated the role of two elements: calcium and phosphorus (a standard silica modifier). Scanning electron microscopy shows that nanoparticles are only observed when calcium is incorporated. The size of the particles is determined to be around 50 nm in preform samples. The nature of these particles depends on phosphorus content: without P, electron diffraction shows that the particles are amorphous whilst they are partially crystalline when phosphorus is added. In addition through use of energy dispersive x-ray techniques, we have shown that erbium ions are located in the nanoparticles.

Introduction

Among the rare earths, erbium is especially interesting because the $^{13}I_{3/2} \rightarrow ^{15}I_{3/2}$ transition at $\sim 1.54 \mu\text{m}$ coincides with the lowest attenuation window of silica glass fibre; hence, erbium doped glasses can be used to amplify attenuated signals in optical fibre telecommunication systems. While the erbium doped fibre amplifier (EDFA) was developed 20 years ago, extensive studies are still being carried out to improve its properties. In particular, linear dimensions should ideally be reduced although severe limitations on size are imposed by the poor rare earth solubility in the silica matrix. Moreover, spectral bandwidth should be increased to improve wavelength division multiplexing (WDM) applications. To solve these problems, various approaches based on the incorporation of nanoparticles have been proposed.

Over the past several decades considerable work have been carried out on the incorporation of rare earth oxide nanocrystallites into different glass hosts. Different processes have been developed such as the co-sputtering technique,⁽¹⁾ pyrolysis,⁽²⁾ ion im-

plantation,⁽³⁾ laser ablation⁽⁴⁾ and sol-gel processes.⁽⁵⁾ Another process which was recently developed by the Finnish company, Liekki, is the direct deposition of nanoparticles.⁽⁶⁾ All of these processes have been related to the outer vapour deposition process except for the sol-gel process which involves longer preform fabrication times. A lot of studies aimed at developing suitable silica and non-silica based glass hosts for doping of rare earth ions to improve their lasing and amplification properties have also been carried out. In most cases the core glass is a non-silica or a very low silica material made by the double crucible furnace melting procedure. However these materials are not very reliable when compared to high silica based rare earth doped fibres. On the other hand, there are reports of thin films containing semiconductor and metal nanoparticles acting as sensitizers, that have a high cross section for absorbing the incident light, and which excite erbium co-doped ions in the vicinity of the nanoparticles through energy transfer.

Here we propose for the first time to incorporate Er into oxide nanoparticles in optical fibres to improve the spectroscopic properties of erbium ions. To the best of our knowledge only a few studies on

* Corresponding author. Email wilfried.blanc@unice.fr

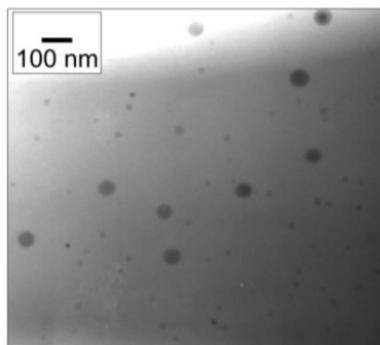


Figure 1. TEM image from a sample doped with Ca and P

nanostructured silica fibres have been dedicated to the properties of metal ions.⁽⁷⁾ In our samples, oxide nanostructures are prepared by adjusting the composition of usual modifiers in the core of the fibre. A glass with an immiscibility gap is obtained and two phases are then formed with respectively high and low silica contents. The role of calcium on the preparation of the nanostructures is discussed in this paper.

Experimental details

Preforms were fabricated by the conventional modified chemical vapour deposition (MoVCD) technique. In this process, gaseous chlorides (SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3) are passed through a rotating silica tube and are heated by an external burner which moves along the tube. Due to the high temperature, the chlorides oxidise, forming particles which deposit on the inner wall of the tube. This porous layer turns into a glassy layer when the burner passes over it (the temperature is around 1500°C). In the final stage, the tube is collapsed into a rod at a temperature higher than 1800°C . This rod can be drawn into fibres. Opto-geometric properties of the preform (or fibre) are determined by

adjusting the composition and number of layers. In our samples, phosphorous and germanium concentrations were ~ 1 mol% and 2 mol%, respectively.

Erbium and calcium ions were incorporated through the solution doping technique. An alcoholic solution (of desired strength of $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was soaked for 2 h in the unsintered core layer. After removing the solution, the layer was dried and sintered. The erbium concentration was estimated through absorption spectra to be around 1000 ppm. Solutions with three calcium concentrations were prepared: 0, 0.01 and 0.1 mol/l. The core diameter was measured with a preform analyser (York Technology P 101) to be 1 mm.

A field emission scanning electron microscope (FESEM) image of the core glass of highly polished preform section of thickness around 2 mm was taken. The morphology of the core glass was also studied by transmission electron microscopy (TEM) of some of the preform samples. TEM specimens of the preform were mechanically polished and dimpled to a thickness of about $10 \mu\text{m}$. The final thinning of the sample to electron transparency was carried out using an Ar ion mill. TEM was undertaken using a 200 kV JEM-2000FX TEM equipped with Evex ultrathin window x-ray detector.

Results and discussion

When the calcium concentration is increased, the central core of the preform changes from being transparent to milky. This variation is explained by the structural changes in the core. For preforms with calcium concentrations higher than 0.01 mol/l, nanoparticles were observed. A TEM picture of such a preform is presented in Figure 1. Polydispersed spherical nanoparticles with a mean diameter of 50 nm can be clearly seen. Smaller particles 10 nm in size are also visible. The size of the biggest particles was around 200 nm (not shown in Figure 1). When the calcium concentration was decreased, the size

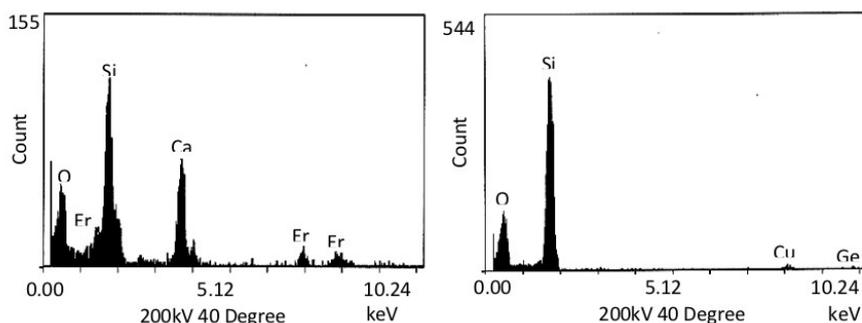


Figure 2. Energy dispersive x-ray analysis spectra of the preform sample doped with Ca and Er. The areas analysed corresponds to (a) the nanoparticle and (b) the region outside the particle

PROC. XXI INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, STRASBOURG, FRANCE, 1-7 JULY 2007

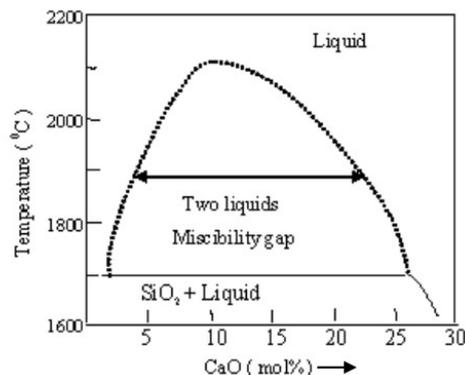


Figure 3. Miscibility gap in the derived phase diagram of binary SiO_2 -CaO glass

distribution of the particles was nearly identical but the density was lowered.

The sample composition was investigated by energy dispersive x-ray (EDX) analyses. When the nanoparticles were analysed, same amounts of Ca, P and Si were found while only Si was detected outside of the particles. Germanium seems to be homogeneously distributed throughout the entire glass. The structure of the particles was determined by electron diffraction along with the TEM analyses. When calcium and phosphorus were incorporated, the oxide particles were amorphous while they were partially crystalline when there was no phosphorus. As the resistance of the structures to irradiation damage by the electron diffraction beam was low, the exact nature of the crystal phase could not be determined. When erbium was added to the composition, it was found to be inserted into the particles as shown in Figure 2.

The formation of these nanoparticles can be explained in terms of the phase separation phenomena and crystal growth mechanisms which normally occur in bulk silica-based glass. On the basis of thermodynamic data such as activity coefficients, entropies and enthalpies of mixing and Gibbs free energy changes, the phase diagram of the SiO_2 -CaO binary compound was derived using Factstage software (Figure 3). A miscibility gap is found when the CaO concentration lies between 2 and 30 mol%. This coincides with the experimentally determined miscibility gap for binary SiO_2 -CaO glasses.⁽⁸⁾

The prerequisite for phase separation in multicomponent glasses is the existence of an immiscibility region in their phase diagram. Glasses with compositions within the immiscibility region however form a clear and transparent glass when their melts are quenched rapidly below the glass transition temperature, T_g . Below this temperature the viscosity is

too high to allow for the necessary rearrangements of structural groups required for phase separation. However when such glasses are reheated to temperatures in the range between T_g and the upper critical temperature of the immiscibility dome, sub-liquidus phase separation occurs. Two principal mechanisms of phase separation have been proposed to date, phase separation by spinodal decomposition and phase separation by nucleation and growth. Due to the spherical shape of the particles, one may conclude that the second mechanism prevailed here.⁽⁹⁾ The opacity observed when the calcium concentration increased is a consequence of light scattering. This induces high loss and has to be avoided for telecommunication applications. The parameters discussed above have to be controlled and the particle size must be less than 15 nm and the particle size distribution must be narrow.⁽¹⁰⁾

Conclusion

In this paper we have investigated a new route for preparing erbium doped oxide nanoparticles in fibre optic preforms. By adding calcium into a silica based glass, we have successfully prepared nanostructures through phase separation. The mean particle diameter was around 50 nm with a high calcium and phosphorus content. Erbium ions were found to be located in the nanoparticles. This will lead to improved rare earth spectroscopic properties and benefits to the telecommunication systems.

Acknowledgements

This work was realised in the frame of a P2R project (Programme de Recherche en Réseau, CNRS (France) and DST (India)). We thank P. Vennéguès at CRHEA (CNRS, Valbonne, France) and S. C. Cheng (Corning, New York, USA) for the TEM images and EDX analyses.

References

1. Fujii, M., Yoshida, M., Hayashi, S. & Yamamoto, K. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84** (8), 4525.
2. St John, J., Coffey, L. J., Chen, Y. & Pinizzotto, R. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121** (9), 1888.
3. Chryssou, C. E., Kenyon, A. J., Iwayama, T. S., Pitt, C. W. & Hole D. E. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (14), 2011.
4. Nichols, W. T., Keto, J. W., Henneke, D. E., Brock, J. R., Malyavanatham, G. & Becker, M. F. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (8), 1128.
5. Yeatman, E. M., Ahmad, M. M., McCarthy, O., Martucci, A. & Guglielmi, M. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2000, **19** (1-3), 231.
6. Rajala, M., Janka, K. & Kykkänen, P. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2003, **5** (5), 493.
7. Yoo, S., Paek, U.-C. & Han, W.-T. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **303** (2), 291.
8. Saravanapavan, P., Jones, J. R., Verrier, S., Beilby, R., Shirtliff, V. J., Hench, L. L. & Polak, J. M. *Biomed. Mater. Eng.*, 2004, **14** (4), 467.
9. Zarzycki, J. In: *Glasses and the vitreous state*, Eds R.W. Cahn, E. A. Davis & I. M. Ward, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
10. Tick, P. A. *Opt. Lett.*, 1998, **23** (24), 1904.



Role of CaO addition in the local order around Erbium in SiO₂–GeO₂–P₂O₅ fiber preforms

Abstract

The development of materials for optical signal processing represents a major issue in present technology. In this contribution we present a study on Er-doped fiber preforms where particular attention is devoted on how the addition of CaO in the glass modifies the local environment of the rare earth. The results from photoluminescence and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) are compared and a clear link between the width of the emission line at 1.5 μm and the amorphous/crystalline local structure around the Er³⁺ ion is evidenced.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Optic fibers; EXAFS; Erbium; Nanoparticles

1. Introduction

Knowledge of the environment of rare earth ions in glasses is essential for the understanding of the spectral properties of these glasses and the design of new glass compositions for photonics applications. Among the rare earths, erbium is especially interesting because the $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ transition at $\approx 1.54 \mu\text{m}$ coincides with the lowest attenuation window of silica glass fiber; hence, erbium doped glasses can be used to amplify attenuated signals in optical fiber telecommunication systems. While Erbium-Doped Fiber Amplifier (EDFA) was developed 20 years ago, extensive studies are still carried out to improve its properties. In particular, linear dimensions should be reduced although the severe limitations imposed by the poor rare earth solubility into silica matrix. Moreover, spectral bandwidth should be increased to improve the Wavelength Division Multiplexing (WDM) applications. To solve these problems, various approaches have been proposed namely Er–Tm co-doping [1] or Er incorporation in nanoparticles (NP). However, to be compatible with optical waveguide applications, Rayleigh scattering must be kept at a minimum. For this purpose, Tick proposed that the particles size must be less than 15 nm with a narrow distribution size and high density [2]. There are reports on thin films containing semiconductor and metal nanoparticles acting as sensitizers, absorbing the incident light with a high cross-section and exciting erbium co-doped ions in the nanoparticle vicinity through energy transfer [3–8]. Here we propose for the first time to incorporate Er into oxide nanoparticles in optical fibers to improve the spectroscopic properties of erbium ions. To our knowledge only few studies on nano-structured silica fibers were dedicated to metal ions properties [9]. In our samples, oxide nano-structures are prepared by adjusting the composition of usual modifiers in the core of the fiber. A glass with an immiscibility gap is obtained and two phases are then formed with high

and low silica content. The nanoparticles are preserved when the preform is drawn into a fiber.

An effective method to study the incorporation of Er in a matrix is by Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) [10] as this technique provides quantitative information on the geometry and chemical composition of the environment of the element under study. The Er site has been successfully studied by this technique in a variety of matrices like crystalline Si [11,12] amorphous Si [13], Si nanoparticles [14], and silicate glass [15–17]. In the present study we have used EXAFS to describe the site of Er and to establish the crystalline/amorphous nature of its environment.

2. Results

2.1. Preform preparation and characterization

Fiber preforms were prepared by Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) associated to *solution doping*. Samples of composition SiO₂–GeO₂–P₂O₅–Er₂O₃ with and without CaO were investigated to evidence the role of Ca in the incorporation site for Er in the glass. The multiplicity of RE sites in the host matrix are known to enhance the inhomogeneous broadening of the emission/absorption lines [18] and P-codoped silicates are reported to bind in an ordered way to Er³⁺ ions [19]. When preforms were drawn into fibers, NP were not directly evidenced into fibers through electron microscopy analysis; however, high attenuation losses were measured, presumably due to Rayleigh scattering induced by NP. Further analyses on this point are in progress. The preforms were cut in disks of 5 mm in diameter where the Er-doped zone is limited to a central core of 1 mm in diameter. Two samples were prepared with an Er₂O₃ content of 0.1 mol% and ≈ 1 mol% of P₂O₅. Sample A has 0.2 mol% of CaO whereas sample B contains no CaO. Slices of sam-

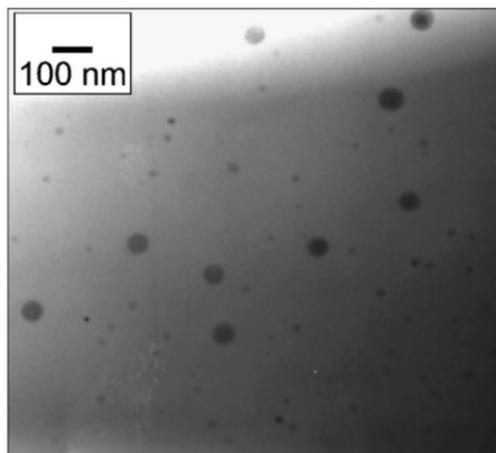


Fig. 1. TEM image from sample A (with Ca). The average particle size is 50 nm. Smaller (10 nm) particles are visible. Few bigger (≈ 200 nm) particles were observed, not shown on this image.

ples A and B were cut from preforms (thickness 1 mm), then successively thinned by mechanical means down to $\approx 10 \mu\text{m}$ and by ionic beam down to few tens of nanometers. They were characterized by electron microscopies such as Transmission Electron Microscopy (TEM) and Energy Dispersive X-Ray Micro-analysis (EDX) to analyze the chemical contrast and map the chemical composition.

Fig. 1 shows a TEM image of the sample A, where a polydisperse assembly of spherical nanoparticles with a mean diameter of 50 nm can be seen. Smaller particles of 10 nm are visible and the size of the biggest ones was ≈ 200 nm (not shown). The formation of these particles is linked to the addition of CaO, as presented elsewhere [20]. High content of modifiers elements ([Ca] and [P] $\approx 30\%$) are present in these nano-structures. Moreover, erbium ions are found to be located only inside the nanoparticles. Spectroscopic characterizations at room temperature on the emission line associated to the $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition at $1.54 \mu\text{m}$ were made on these samples at LPCML (Lyon, France) [21]. The results are shown in Fig. 2 where we evidence the fact that the emission spectrum of samples A is broader than that of sample B.

2.2. EXAFS measurements

EXAFS measurements at the Er-L_{III} edge ($E = 8358 \text{ eV}$) were carried out at the GILDA-CRG beamline [22] at the European Synchrotron Radiation Facility. The monochromator was equipped with a pair of Si(3 1 1) crystals and was run in *dynamical focusing* mode [23]. The rejection of higher order harmonics was achieved by using a pair of Pd-coated mirrors with a cutoff energy of 20 keV. The second mirror was also used as focusing element in the vertical direction and the setup was optimized to obtain the minimum spot size on the sample; in this way $130 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ Full Width at Half Maximum (FWHM) were obtained. The absorption coefficient was measured in fluores-

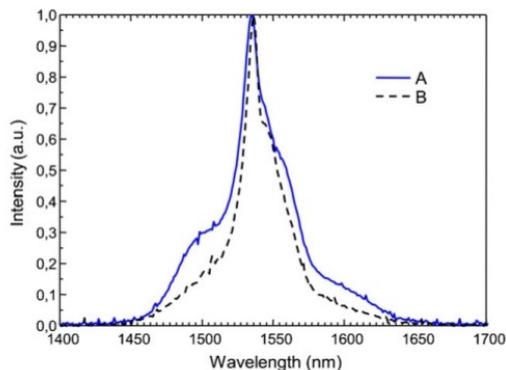


Fig. 2. Room temperature optical luminescence spectra from samples A (with Ca, continuous line) and B (without Ca, dashed line), respectively. Samples were excited at 980 nm with a laser diode the system spectral resolution was better than 1 nm. The fluorescence was measured at right angle from excitation beam.

cence mode by selecting the Er-L _{α} emission line using a high purity Ge detector. The position of each sample respect to the X-ray beam was optimized by carrying out horizontal and vertical scans and the Er doped zone resulted to be $500 \mu\text{m}$ FWHM wide. Spectra were collected at room temperature. EXAFS data are shown in Fig. 3 whereas the related Fourier Transforms are shown in Fig. 4. Sample A exhibits a single frequency signal whereas sample B presents higher frequency oscillations that are in good agreement with those observed in the spectrum of ErPO₄.

Data were analyzed using the GNXAS [24,25] and Feff [26,27] codes. The theoretical paths were calculated using the muffin-tin approximation for the scattering potential and the Hedin-Lundquist form for its energy-dependent part. Atomic clusters were derived from the Er₂Si₂O₇ [28] and ErPO₄ [29] crystal structures. Sample A was quantitatively analyzed by using a model consisting in an Er³⁺ ion linked to SiO₄ tetrahedra as described in [12,17]. Here we note that, due to the similar backscattering amplitude and phase of Si and P it is not possible to distinguish these two atoms in the second coordina-

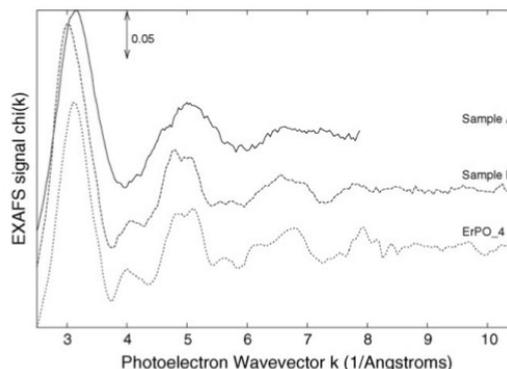


Fig. 3. EXAFS spectra of the samples.

Table 1
Results of the quantitative EXAFS analysis: bond lengths R and Debye–Waller factors σ^2 for the first three shells around Er

Sample	R_a (Å)	σ_a^2 (Å ²)	R_b (Å)	σ_b^2 (Å ²)	R_c (Å)	σ_c^2 (Å ²)
A	2.23(1)	0.012(1)	3.60(3)	0.015(5)		
B	2.30(2) 2.37(2)	0.010(6) 0.010(6)	3.01(4) 3.89(4)	0.009(6) 0.018(6)	3.89(4)	0.018(6)
ErPO ₄	2.31(2) 2.38(2)	0.006(4) 0.006(4)	3.03(4) 3.81(4)	0.005(6) 0.002(6)	3.81(4)	0.002(4)

The suffix a is relative to O whereas b is phosphorous in the case of samples B and ErPO₄ and it could be either P or Si for sample A; suffix c is Er. The number of first and second neighbors for sample A is 6.5 ± 0.2 whereas it is fixed to the crystallographic values of ErPO₄ ($N_1 = 4O$, $N_2 = 4O$, $N_3 = 2P$, $N_4 = 4Er$, $N_5 = 4P$) in the other samples. Errors on the last digit are indicated in brackets.

tion shell. Sample B was reproduced with the ErPO₄ structure up to the 5th shell. The results are collected in Table 1.

3. Discussion

In sample A the rare earth is linked to O atoms in the first coordination shell and to Si(P) atoms in the second shell in a way similar to that already observed in silicate glasses [17,30], phosphate glasses [31,32] and in the oxide formed at purpose in crystalline Si [12]. Also the structural parameters (about seven O atoms at 2.26 Å and Si(P) atoms at 3.6 Å corresponding to a Er–O–Si(P) bond angle of $\approx 140^\circ$) are in good agreement with the cited literature. Si(P) atoms are visible as they belong to the same Si(P)O₄ tetrahedron as the first shell O atoms but no further coordination shells are detected. This permits to state that an amorphous environment is realized around Er. On the other hand sample B presents a completely different EXAFS signal that is well comparable with the spectrum of ErPO₄. This means that Er in this case is inserted in a locally well ordered phase of about a few coordination shells (around 4–5 Å around the absorber). The fact that TEM on this sample reveals a uniform sample is not in contradiction with this result; it just means that this phase is not spatially extended to form nm-sized nanoparticles (in our TEM analyses the spatial resolution limited to few nm) but the

ordering is extremely local, i.e. it is limited to only a few shells around the Rare Earth ion.

From these considerations, the broadening of the emission spectrum observed in sample A can be attributed to an inhomogeneous broadening due to erbium located in a more disordered environment compare to sample B. Here we see that the cumulated effects of Ca and P within the Er-doped nanoparticles both amorphize the material structure around Er³⁺ ions and increase the fluorescence inhomogeneous broadening. Further investigations will be necessary to understand the combined role of these two ions in the amorphization of the local structure.

4. Conclusion

In this contribution we have investigated the structure around Er³⁺ ions in fiber preforms of composition SiO₂–GeO₂–P₂O₅–Er₂O₃ with and without CaO. The addition of this component to the glass leads to the formation of calco-phospho-silicate nanoparticles. In the case without CaO the environment of Er is locally crystalline and reproduces well that observed in ErPO₄. Upon addition of Ca, amorphous nanoparticles are formed. While they contain Phosphorous, the presence of Calcium leads to an amorphization of the Erbium environment, like that observed in silicate or phosphate glasses. Correspondingly, the width of the luminescence line at 1.54 μm increases due to the inhomogeneous broadening introduced by the amorphous environment. This feature is particularly interesting in the production of materials for WDM applications.

5. Acknowledgements

This work was realized in the frame of a P2R project (*Programme de Recherche en Réseau*, CNRS (France) and DST (India)). We acknowledge the technical assistance of Fabrizio La Manna and Fabio d'Anca on the GILDA beamline; and Bernard Jacquier, Anne-Marie Jurdyc and Romain Peretti from LPCML (Lyon, France) for the spectroscopic measurements. Post-doctoral positions of M.C. Paul and Th. Lee Sebastian were funded by DST (Indian Department of Science and Technology, Boycast fellowship) and the MENRT (French Ministry of Research), respectively. GILDA is a project jointly financed by CNR and INFN institutes.

References

- [1] J. Chang, Q. Wang, G. Peng, X. Zhang, Z. Liu, Z. Liu, Opt. Commun. 263 (2006) 84–90.

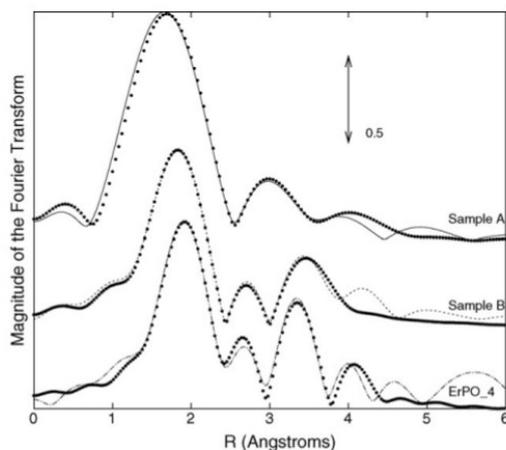


Fig. 4. Fourier Transforms of the EXAFS spectra. Transforms were carried out in the interval $k \in (2.5, \dots, 8.0) \text{ \AA}^{-1}$ with a k^2 weight. The best fit curves are presented in dots.

- [2] P.A. Tick, *Opt. Lett.* 23 (1998) 1904–1905.
- [3] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, M. Federighi, C.W. Pitt, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) L319–L324.
- [4] L. Fonseca, O. Resto, R. Soni, M. Buzaianu, S. Weisz, M. Gomez, W. Jia, *Mater. Sci. Eng. B* 72 (2000) 109.
- [5] C. Strohhofer, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1414–1416.
- [6] G. Franzo, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, C. Bongiorno, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3871–3873.
- [7] M. Fukushima, N. Managaki, M. Fujii, H. Yanagi, S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 024316.
- [8] E. Trave, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Pellegrini, C. Scian, C. Maurizio, G. Battaglin, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 151121.
- [9] S. Yoo, U.-C. Paek, W.-T. Han, *J. Non-Cryst. Solids* 303 (2002) 291–295.
- [10] P. Lee, P. Citrin, P. Eisenberger, B. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53 (1981) 769.
- [11] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2181.
- [12] F. D'Acapito, S. Mobilio, S. Scalese, A. Terrasi, G. Franzo, F. Priolo, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 153310.
- [13] C. Piamonteze, A.C. Iniguez, L.R. Tessler, M.C.M. Alves, H. Tolentino, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 4652.
- [14] C. Maurizio, F. Iacona, F. D'Acapito, G. Franzo, F. Priolo, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 204248.
- [15] S.M. Peters, S.N. Houde-Walter, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 541.
- [16] J.M. Cole, R.J. Newport, D. Bowron, R.F. Pettifer, G. Mountjoy, T. Brennan, G.A. Saunders, *J. Phys. Condens. Mater.* 13 (2001) 6659.
- [17] F. D'Acapito, S. Mobilio, P. Gastaldo, D. Barbier, L.F. Santos, O. Martins, R.M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* 293-295 (2001) 118–124.
- [18] L. Bigot, A.-M. Jurdyc, B. Jacquier, L. Gasca, D. Bayart, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 214204.
- [19] A. Saitoh, S. Matsuishi, C. Se-Weon, J. Nishii, M. Oto, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B* 110 (15) (2006) 7617–7620.
- [20] B. Dussardier, W. Blanc, M.C. Paul, T.S. Lee, M. Ude, S. Trzèsien, *Actes des 25 èmes journées nationales de l'optique guidée*, Metz (France), November 7–9 2006, pp. 84–86.
- [21] R. Peretti, A. Jurdyc, B. Jacquier, W. Blanc, B. Dussardier, M. Paul, F. d'Acapito, C. Maurizio, *Actes des 26 èmes journées nationales de l'optique guidée*, Grenoble (France), July 2–5 2007.
- [22] F. d'Acapito, S. Colonna, S. Pascarelli, G. Antonioli, A. Balema, A. Bazzini, F. Boscherini, F.C.G. Chini, G. Dalba, I. Davoli, P. Fornasini, R. Graziola, G. Licheri, C. Meneghini, F. Rocca, L. Sangiorgio, V. Sciarra, V. Tullio, S. Mobilio, *ESRF Newsletter* 30 (1998) 42.
- [23] S. Pascarelli, F. Boscherini, F. d'Acapito, J. Hrdy, C. Meneghini, S. Mobilio, *J. Synchrotron Radiat.* 3 (1996) 147–155.
- [24] A. Filippini, A.D. Cicco, C. Natoli, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 153310.
- [25] A. Filippini, A.D. Cicco, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 15122.
- [26] A. Ankudinov, B. Ravel, J. Rehr, S. Conradson, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565–7576.
- [27] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537–541.
- [28] Y. Smolin, Y. Shepelev, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 484.
- [29] W. Milligan, D. Mullica, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 23.
- [30] F. D'Acapito, S. Mobilio, L. Santos, R. Almeida, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2676.
- [31] F. D'Acapito, S. Mobilio, P. Bruno, D. Barbier, J. Philipsen, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 265.
- [32] F. d'Acapito, R. Francini, S. Pietrantonio, D. Barbier, in: *Proceedings of the xafs13 Conference*, AIP Conf. Proc. 882 (2007) 401.

F. d'Acapito*

C. Maurizio

CNR-INFM-OGG, c/o ESRF 6, Rue Jules Horowitz, F-38043
Grenoble, France

M.C. Paul

Fibre Optics Laboratory, CGCRI 196, Raja S.C. Mullick
Road, Jadavpur, Calcutta, India

Th. S. Lee

W. Blanc

B. Dussardier

LPMC, Université de Nice Sophia-Antipolis, CNRS
UMR6622, 28 Avenue Joseph Vallot 061008 Nice, France

* Corresponding author. Tel.: +33 47688 2426;

fax: +33 47688 2743.

E-mail address: dacapito@esrf.fr (F. d'Acapito)

XI. ARTICLES « COLLABORATIONS » SÉLECTIONNÉS

Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers

Franck Mady,* Mourad Benabdesselam, and Wilfried Blanc

University of Nice-Sophia Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 6622, Parc Valrose, F06108 Nice Cedex 2, France

*Corresponding author: franck.mady@unice.fr

Received July 21, 2010; accepted September 8, 2010; posted October 1, 2010 (Doc. ID 132097); published October 18, 2010

The photodarkening (PD) mechanisms of ytterbium-doped silica optical fibers have still not been elucidated, although hardening routes have been proposed. Most basic questions are still under debate about the assignment of the darkening excitation bands into the UV range, the nature of absorbing centers (photoionized centers or trapped carriers?), or of traps accepting photo-released carriers (electron or hole traps?). We used thermoluminescence measurements to characterize traps populated by different radiation types. It is notably demonstrated that photodarkening involves silica hole traps. The popular idea that color centers are formed upon carrier trapping is not consistent with our observations. © 2010 Optical Society of America

OCIS codes: 140.3510, 140.3615, 160.2750, 160.5690, 260.5210, 350.5610.

The performance of high output power ytterbium-doped fiber (YDF) amplifiers and lasers suffers from photodarkening (PD), a large optical loss that develops continuously under pumping (915–980 nm) [1–4] or 488 nm radiation [5] from the UV to visible ranges with significant tail at the pump and gain wavelengths. PD is enhanced by high concentration and inversion rates of Yb³⁺ ions [1,3] and reduced by high aluminum (Al) [1] or phosphorus [4] concentrations, or by cerium codoping [6] or hydrogen loading [7]. Absorbing centers are likely to be formed after the energy of several excited Yb³⁺ ions is released by some process to activate photoionization. Because this energy is too small to bridge the gap, photoionization corresponds to the transfer of an electron (respectively, hole) from a dopant or defect center to the conduction (respectively, valence) band or conversely. Then, centers are oxidized or reduced, whereas free electrons or holes are released that eventually trap on defects. Most researchers consider that color centers are formed upon carrier trapping [5,7–10], but it has been proposed that induced absorption bands simply correspond to that of Yb²⁺ ions formed by the reduction of Yb³⁺ ions [2]. Engholm *et al.* [9,10] considered that PD results from the trapping of free holes but showed that Yb²⁺ ions are indeed formed upon excitation into two UV bands located at ~240 and ~200 nm in aluminosilicate glasses (such excitation causes the same induced loss as pumping at 915 nm [9]). They correlated these bands to charge transfer (CT) transitions of Yb³⁺ ions [9,10]. Yoo *et al.* [5] assigned the UV absorption to oxygen-deficient centers (ODCs) after noticing that oxygen-loaded YDF exhibited lower PD. They argued that the 240 nm excitation releases electrons that subsequently trap at Al or Yb sites to form color centers [5] and discussed the PD behavior at high temperature on this basis [8]. The existence of the UV absorption pattern in Yb-free fused silica was reported more than 50 years ago, the ~240 nm band being already found to be suppressed by oxidation [11]. The debate on CT/ODC assignments [12,13] is therefore legitimate. Basic disagreements also

remain on the actual nature of absorbing centers (trapped carriers or reduced/oxidized ions?) and of involved traps (electron or hole traps?). This work provides conclusive results based on the trap characterization by thermally stimulated luminescence (TSL).

TSL consists of photons emitted upon radiative recombination of “detrapped” carriers with carriers of opposite polarity on reduced/oxidized centers (recombination centers). After radiation exposure, samples are heated up linearly (1 °C s⁻¹) and carriers are thermally released from traps of increasing depths. The TSL collected with a photomultiplier tube is plotted as a function of temperature to give the “glow curves” that reflect the distribution of nonluminescent traps populated by irradiation. Glow curves exhibit peaks. Each single trapping level gives rise to a single peak (the deeper the trap, the higher the peak temperature). TSL spectra acquired at any temperature with an optical multichannel analyzer reveal the recombination centers at play, thus allowing the identification of photoionized luminescent centers.

Samples consisted of ~4 mm radius and 1–2-mm-thick disks cut out from optical fiber preforms made in our laboratory by modified chemical vapor deposition (MCVD) and solution doping. Samples with Yb-free aluminosilicate core (referred to as AS, 4 mol. % Al), Yb-doped aluminosilicate cores (AS:Yb, 0.4 mol. % Yb, 4 mol. % Al), and Yb-free germanosilicate core (GS, 10% GeO₂) have been considered. Samples were photodarkened by in-core irradiation with an Ar⁺ ion laser (488 and 514 nm lines) at 645 mW mm⁻² and by UV photons from a 50 W deuterium lamp, through Oriel interferential filters centered at 206 and 250 nm (27 and 13 nm FWHM, respectively) with a constant energy fluence. For comparison, 45 kV x-ray irradiations at ~30 Gy min⁻¹ were also employed to ensure band-to-band injection. Core optical absorptions were measured with a Cary 500 spectrophotometer before and after irradiation to obtain the radiation-induced loss. Details of the TSL apparatus are presented elsewhere (see, e.g., [14]).

Figure 1 displays the glow plots of the AS:Yb and GS samples after laser and x-ray irradiation. Plots have been normalized with respect to their maxima because radiation doses are not identical. The most general feature we observe for a variety of samples is shown by the GS curve: three main TSL broad peaks appear around 150 °C (referred to as peak 1), 275 °C (peak 2), and 450 °C (peak 3), showing that three distinguishable groups of trapping levels are populated. Unfortunately, the third peak is poorly resolved for the AS:Yb sample, because the TSL signal was not intense enough to be extracted from the background blackbody emission, which yields a continuous steep increase of the luminescence above 400 °C. This emission has been subtracted for the displayed curves, but the correction leaves nothing but noise when applied on weak signals (AS:Yb-related plots are not exploitable above 400 °C).

For the AS:Yb sample, similar peaks are present at the same temperatures after x and Ar⁺ ion laser irradiations in Fig. 1. In Fig. 2, the TSL plots obtained after laser 250 nm (4.96 eV) or 206 nm (6 eV, inset) photon exposures also exhibit similar peaks. Therefore, carriers excited under the ~2.5 eV laser photons, or the 6 eV, 4.96 eV, or x radiations eventually populate the same traps in the AS:Yb sample. Relative intensities of peaks 1 and 2 depend on the radiation type. When samples are irradiated with x rays or the UV lamp, both core and cladding regions are submitted to the radiation and participate in glow curves. By contrast, the laser beam was focused in the sample core, so no TSL is emitted from the cladding. It thus appears that the first and second TSL peaks are particularly related to the preform cladding and core, respectively, even if traps related to both peaks are obviously present throughout the sample. In Fig. 2, the 6 eV excitation (206 nm, inset) leads to large TSL signals, i.e., to significant trap filling, for all of the AS, GS, and AS:Yb samples. The 4.95 and ~2.5 eV radiations populate traps in the AS:Yb preform only, because there is virtually no TSL from the AS and GS samples in these cases. We therefore conclude that (i) a >5–6 eV energy

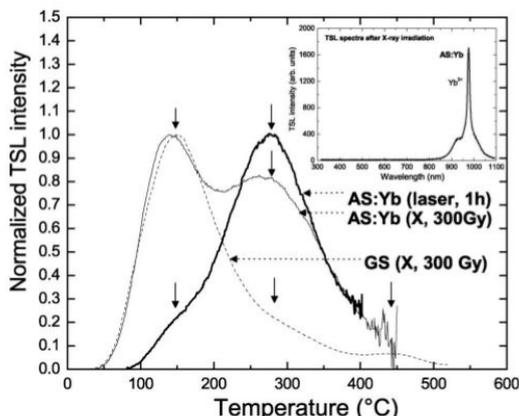


Fig. 1. Glow plots of AS:Yb and GS samples after x or Ar⁺ ion laser irradiation. Inset, typical TSL spectrum of the core of the AS:Yb sample (spectral components are found to remain unchanged throughout the glow plot).

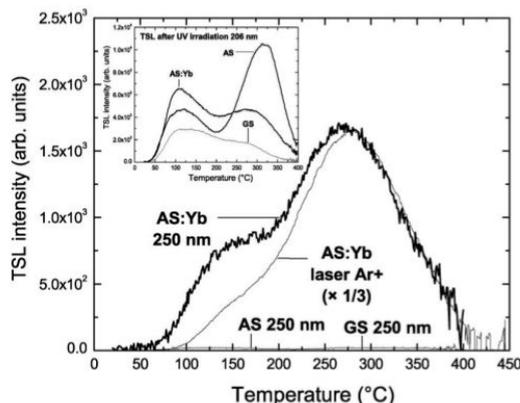


Fig. 2. Glow plots of AS:Yb, AS, and GS samples after 250 nm or Ar⁺ ion laser irradiation. Inset, the same after irradiation at 206 nm.

is required to achieve ionization in the AS and GS samples, which probably corresponds to their gap energy, and (ii) Yb³⁺ ions are responsible for subgap excitation into the ~5 eV UV band or by the ~2.5 eV laser photons. In the TSL curve of AS:Yb after 206 nm excitation (Fig. 2, inset), the intensity ratio peak 1/peak 2 is greater than unity because traps are populated both in core and cladding, as for x rays (Fig. 1). By contrast, the 250 nm radiation, which cannot populate traps in the absence of Yb³⁺ ions, fills only the core traps. Then, the second TSL peak is more intense than the first one, as for the laser irradiation. The good concordance between the TSL peaks obtained after ~5 and ~2.5 eV irradiations (Fig. 2) suggests the effects of both radiations are simply similar, confirming the result of Yoo *et al.* [5] that a two-photon absorption takes place. Point (ii) also supports the idea that Yb³⁺ ions have an absorption band at ~5 eV (lower CT band in [9]).

After reading out the TSL of the AS:Yb samples at 1 °C s⁻¹ up to 550–600 °C, we observe that the optical transmission of nonirradiated cores is totally recovered (bleaching by linear heating has also been considered in [15]). This demonstrates that optical recovery well follows the emptying of the traps revealed by TSL. Optical losses induced in the core of the AS:Yb sample by argon laser and x rays are shown in Fig. 3. The laser-induced bands at 3.1, 3.8, 4.7, and 5.3 eV are in good agreement with the absorption bands assigned to Yb²⁺ ions [10,16]. In [10], these ions are shown to have an additional 6 eV absorption band, which seems to be shifted at ~6.4 eV here. However, our absorption measurements are probably inaccurate in the >5.5 eV region because of the strong UV absorption by our thick samples. The origin of our laser-induced bands around 2.4 eV is currently investigated. If Yb²⁺ ions are actually formed by the laser radiation, traps associated with the TSL peaks are necessarily hole traps. This is confirmed by the inset of Fig. 1, where the TSL from the AS:Yb core is shown to consist of Yb³⁺ ion emission throughout the TSL temperature range. The recombination process at play upon detrapping is hence Yb²⁺ + hole → Yb³⁺ + characteristic emission (possibly a quenched CT relaxation [10,17]). As a result,

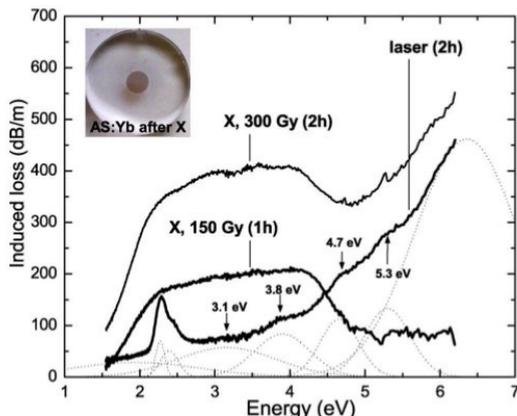


Fig. 3. (Color online) Optical losses induced by x or Ar^+ ion laser irradiations. Dotted curves show the Gaussian peak deconvolution of the laser-induced bands. Inset, photograph of the AS:Yb sample after a ~ 500 Gy x-ray irradiation; the darkened zone corresponds to the large preform core.

x rays produce Yb^{2+} ions and populate hole traps, the same as those filled by the Ar^+ ion laser as proved by the peak correspondence of Fig. 1. However, induced losses are not similar for x and laser radiations (Fig. 3). Specific absorbing centers are formed under x excitation, notably in the 2.5–4.5 eV range. When the dose exceeds ~ 300 Gy, PD becomes apparent to the naked eye. The inset of Fig. 3 shows that darkening affects only the preform core. The latter consists of MCVD-deposited silica, as do the surrounding cladding layers, which remain transparent although also submitted to x rays. The darkening effect is, therefore, specific to the core dopants, Yb or Al.

The hypothesis that color centers responsible for PD are formed upon trapping of free carriers fails according to the current results. First, x rays induce specific absorption patterns compared with the Ar^+ ion laser, whereas both radiation types populate the same traps (no specific trap is revealed by TSL plots of the x-irradiated AS:Yb sample). Second, the GS and AS:Yb samples present the same TSL peaks, i.e., the same populated traps, but the GS preform was never found to darken, even after high radiation doses. The same applies for the cladding of the AS:Yb preform where x rays populate the traps without leading to darkening. According to the TSL plots in Figs. 1 and 2 (inset), the same traps are populated by ionizing radiations in the AS:Yb, GS, and AS samples. These traps cannot be related to Al, Yb, or Ge but must primarily correspond to defects of the silica matrix. By contrast, PD requires the presence of Yb or Al,

even when high energy photons (UV or x) are able to inject free carriers regardless of the presence of Yb.

This work shows that PD involves intrinsic silica hole traps but that the populated traps are not the main color centers responsible for darkening. Radiation-induced loss results primarily from absorption by reduced Yb- and Al-related centers, including Yb^{2+} ions. The crucial role of Yb^{3+} ions in the radiation absorption, trap filling, and PD development under subgap excitation is confirmed. The fact that photoionization mainly releases holes and not electrons supports the proposal by Engholm *et al.* [9,10,12] that the ~ 240 nm absorption band correspond to a CT transition rather than to an ODC excitation. The ~ 200 nm CT band of [9] is not confirmed, because 6 eV photons bridge the gap of all examined samples. Free holes produced under high energy x or UV (6 eV) excitation eventually trap on the same trapping levels as holes released by the 250 or 488–514 nm radiations. It is therefore not necessary to discriminate between holes created by excitation into the ~ 240 and ~ 200 nm bands, respectively, as proposed in [9].

References

1. T. Kitabayashi, M. Ikeda, M. Nakai, T. Sakai, K. Himeno, and K. Ohashi, in *Optical Fiber Communication Conference* (Optical Society of America, 2006), Vols. 1–6, paper OthC5.
2. A. D. Guzman Chávez, A. V. Kir'yanov, Y. O. Barmenkov, and N. N. Il'ichev, *Laser Phys. Lett.* **4**, 734 (2007).
3. S. Jetschke, S. Unger, U. Röpke, and J. Kirchhof, *Opt. Express* **15**, 14838 (2007).
4. S. Suzuki, H. A. McKay, X. Peng, L. Fu, and L. Dong, *Opt. Express* **17**, 9924 (2009).
5. S. Yoo, C. Basu, A. J. Boyland, C. Sones, J. Nilsson, J. K. Sahu, and D. Payne, *Opt. Lett.* **32**, 1626 (2007).
6. M. Engholm, P. Jelger, F. Leurell, and L. Norin, *Opt. Lett.* **34**, 1285 (2009).
7. M. Engholm and L. Norin, *Proc. SPIE* **6873**, U269 (2008).
8. S. Yoo, A. J. Boyland, R. J. Standish, and J. K. Sahu, *Electron. Lett.* **46**, 233 (2010).
9. M. Engholm and L. Norin, *Opt. Express* **16**, 1260 (2008).
10. M. Engholm, L. Norin, and D. Åberg, *Opt. Lett.* **32**, 3352 (2007).
11. W. H. Turner and H. A. Lee, *J. Chem. Phys.* **43**, 1428 (1965).
12. M. Engholm and L. Norin, *Opt. Lett.* **33**, 1216 (2008).
13. S. Yoo, C. Basu, A. J. Boyland, C. Sones, J. Nilsson, J. K. Sahu, and D. Payne, *Opt. Lett.* **33**, 1217 (2008).
14. M. Benabdesselam, A. Petitfils, F. Wrobel, F. Mady, and J. E. Butler, *J. Appl. Phys.* **103**, 114908 (2008).
15. M. Leich, U. Röpke, S. Jetschke, S. Unger, V. Reichel, and J. Kirchhof, *Opt. Express* **17**, 12588 (2009).
16. J. Kirchhoff, S. Unger, A. Schwuchow, S. Grimm, and V. Reichel, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 2399 (2006).
17. P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 8417 (2003).

Controlled excitation of scar modes in passive and active multimode chaotic fiber

Claire Michel, Valérie Doya,* Sorin Tascu, Wilfried Blanc, Olivier Legrand, and Fabrice Mortessagne

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS, UMR 6622, Université de Nice Sophia-Antipolis, 06108 Nice, France

*Corresponding author: valerie.doya@unice.fr

Received 16 June 2009; revised 8 October 2009; accepted 12 October 2009; posted 14 October 2009 (Doc. ID 112876); published 30 October 2009

A multimode optical fiber with a D-shaped cross section is an experimental paradigm of a wave system with chaotic ray dynamics. We show that seldom but usable modes, called scar modes, localized along some particular direction of the geometric trajectories, can be selectively excited. We report numerical simulations that demonstrate the importance of the so-called self-focal point in the scar mode selection process. We use a localized illumination in a passive fiber, or a localized gain in a ytterbium-doped fiber, located in the vicinity of this special point to control scar mode selection. © 2009 Optical Society of America

OCIS codes: 350.5500, 060.2320.

1. Introduction

The behavior of waves in a two-dimensional bounded domain (billiard) is determined by the nature of the ray dynamics within the geometric limit. For simple shapes such as a circle or a square, ray dynamics is regular but tends to be complex as the shape becomes more complicated. When ray dynamics introduce high sensitivity to initial conditions, the dynamics is chaotic. The influence of the chaotic nature of the dynamics on the properties of waves constitutes the active field of investigation of wave chaos [1]. From vibrating plates [2] to microwave cavities [3,4] or optical fiber [5], all these various systems present generic features well-described by theoretical predictions that demonstrate the universality of wave chaos.

Investigation of how the chaotic geometric limit influences the wave properties is not only a fundamental issue but also reveals applications in various domains that range from room acoustics to reverberating electromagnetic cavities. Optics in particular

gains advantages from wave chaos. Chaotic fibers [6] are used to optimize the pump power absorption in double-clad fiber amplifiers, and chaotic shapes provide improved features for microlasers [7–9].

As mentioned above, a multimode optical fiber with a truncated (D-shaped) cross section (see Fig. 1) and large dimensions in comparison with the wavelength proved to be an efficient experimental tool to investigate the spatial properties of waves that propagate in a chaotic system [5]. Indeed, as the optical fiber is invariant along the direction of propagation z , the projection of the z evolution of a ray over its transverse cross section can be seen as the time evolution of a ray in the D-shaped billiard [see Fig. 1(b)]. The chaotic nature of ray dynamics in the D-shaped billiard controls the properties of the propagating modes in the wave analogous system.

Generic modes of chaotic systems are ergodic modes: their intensity is statistically uniformly distributed all over the cross section [Fig. 1(c)]. This behavior is the result of multiple interferences encountered by the waves that reflect on the chaotic boundary [10]. Nevertheless, some surprising modes might appear presenting strong localization of intensity along the direction of some periodic trajectories

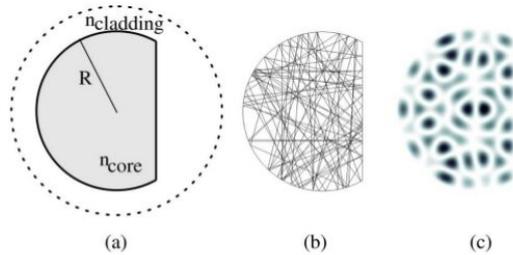


Fig. 1. (Color online) (a) Transverse cross section of D-shaped multimode fiber with (b) a typical ray trajectory in the associated D-shaped billiard and (c) generic speckle mode of a D-shaped chaotic optical fiber.

of the associated billiard. For these nonergodic modes, called scars [11], the spread of intensity is frozen by constructive interferences along a periodic orbit. The intensity of the field of different scar modes along the short two-bounce periodic orbit (PO) is presented in Fig. 2. These singular modes have been the object of numerous theoretical investigations [12–14] and have recently been used in the field of applied optics. Their localized enhancement of intensity offers interesting properties: scar modes are currently employed in microlaser cavities to increase the directivity of laser emission and decrease the laser threshold [7–9].

These scar modes reveal some signatures of the underlying geometric limit. The scar modes mark some periodic trajectory (called a periodic orbit) and concentrate their intensity over a specific point. Here we utilize this geometric point to excite selectively the scar modes that are difficult to exhibit in a chaotic multimode fiber. We show that, in a passive multimode fiber, a localized excitation can select some scar modes. To be less dependent on the illumination condition, in Section 3 we propose

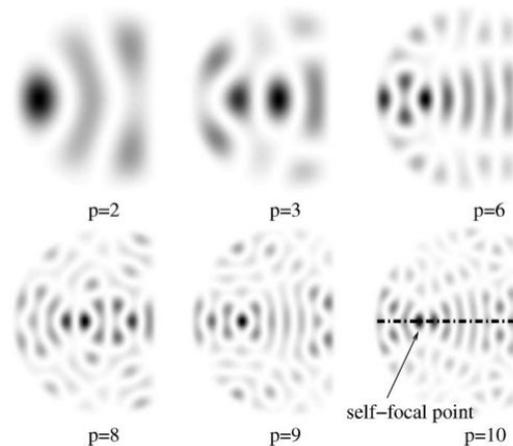


Fig. 2. Scar modes along the two-bounce PO. Integer p labels the order of the scar mode.

to perform a scar mode amplifier by introducing a localized gain to control wave chaos. In Section 4 we describe the experimental feasibility of a scar mode amplifier.

2. Scar Selection by Localized Excitation

The system we use is a silica fiber with $n_{\text{core}} = 1.451$ surrounded by a low refractive-index silicone cladding with $n_{\text{cladding}} = 1.41$. The fiber is truncated at half of its radius: $R = 60 \mu\text{m}$. Scar modes can exist along a PO if $\mu\mathcal{L} \ll 2\pi$, where μ is the Lyapunov coefficient (i.e., the rate of divergence of two close initial conditions measured in phase space) and \mathcal{L} is the length of the orbit. When this condition is fulfilled, constructive interferences along the PO freeze the development of the chaotic dynamics leading to localized scar modes. We consider the two-bounce PO, which is the shortest PO of the D-shaped billiard, with $\mathcal{L} = 3R$ and $\mu = 0.4/R$, so that scar modes along the two-bounce PO can exist. The condition of constructive interferences along the two-bounce PO defines the transverse wavenumber κ_p associated with a scar mode of order p (see Fig. 2):

$$\kappa_p \mathcal{L} - \Delta\varphi - \frac{\pi}{2} = 2\pi p, \quad (1)$$

where $\Delta\varphi$ is the phase shift induced by the reflection at the core-cladding interface that depends on κ_p , n_{core} , and n_{cladding} and p is an integer. The additional $\pi/2$ phase shift is due to the unique self-focal point [15] on the two-bounce PO. A pencil of rays emitted from a self-focal point will focus on this same point after one period. Moreover, we note that the D-shaped cross section mimicks an unstable Fabry–Perot resonator: the self-focal point is close to the focal point of the curved dielectric mirror.

This special point concentrates rays and also corresponds to a maximum of intensity for the scars that can be exploited for selective excitation. As seen in Fig. 2, most of the scar modes along the two-bounce PO exhibit a maximum of intensity in the vicinity of the self-focal point. This distinctive feature gives rise to the technique that we propose for achieving a selective excitation of scar modes: use an initial illumination with a Gaussian shape centered on this intensity spot. At the input of the fiber, the field of the Gaussian beam is decomposed over a finite number of guided modes whose weights are given by their spatial overlap with the incoming light. To preferentially excite the scar modes, the width of the Gaussian is set to the mean diameter of the bright spot that characterizes these modes, in practice, $\sigma = 5.64 \mu\text{m}$. To describe the spectral content of the field evolving along the fiber, we introduce the κ - z spectrum $C(\kappa, z)$ defined as the Fourier transform of the correlation function of the field $\psi(r, z)$ with its initial condition [16,17]

$$C(\kappa, z) = \int_{z-(L_z/2)}^{z+(L_z/2)} dz' \int \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, 0) \psi(\vec{r}, z') e^{-i\beta(\kappa)z'}, \quad (2)$$

where β is the longitudinal wavenumber and L_z is the propagation length. We use an algorithm implementing the beam propagation method to simulate the propagation of the initial field along the fiber [18]. Figure 3(a) shows the κ - z spectrum calculated after a propagation length that ensures that all the modes are well established. Figure 3(a) must be compared with the calculated spatial overlap between the initial Gaussian beam and the scar modes shown in Fig. 3(b).

We note that only a few modes dominate the spectrum: scar modes from order 1 to 5. The excited modes correspond to the one having a maximum spatial overlap with the Gaussian input field. Thus, as the Gaussian beam is launched on the high intensity area of the scar modes, its spatial overlap is larger for scar modes than for the generic speckle modes.

In a passive multimode chaotic fiber, we use the complex spatial structure of the modes to select some of them. One stigma of geometric dynamics, the self-focal point, arises in the spatial distribution of intensity of the scar modes and can be exploited to control the selection of scar modes. A perfect localization of excitation on the self-focal point can act as a scar

mode selector, but this method relies on a perfect command of the location and characteristic of the initial beam.

3. Scar Selection Using Gain

The challenge is to overcome the intrinsic limitation of a passive system by introducing an active medium inside the fiber. The main question is how to determine the optimized distribution of the gain. A hint to the answer can be found in a closely related domain. Indeed, some recent investigations into disordered media with gain have shown that a given localized mode can be selectively excited through pumping confined to its spatial extension [19]. In our case, due to technical constraints, there is no hope that the active medium precisely matches the spatial pattern of a given scar mode. But here again the high intensity area close to the self-focal point will be helpful. We consider a ytterbium-doped multimode fiber with the gain region localized at the position of the bright spot. To prevent light from being guided in the doped area, we consider a small but realistic refractive-index difference between the silica core and the doped area of 5×10^{-4} . To pump the system, a 980 nm laser is focused on the large chaotic truncated core. The large number of ergodic modes excited ensures uniform absorption of the pump along the propagation [20,21]. The field of the pump is absorbed by the active ions and acts as a power reservoir for the signal. To evaluate the efficiency of mode selection by the localized gain, a spatially incoherent signal (speckle field) at 1064 nm is coupled into the D-shaped core. The initial coupled energy is therefore spread over a great number of modes.

In Fig. 4(a) we report the far-field intensity of the signal at the input of the fiber integrated over the radial coordinate ϕ_κ and $I(\phi_\kappa)$. The inset presents the initial far-field intensity $I(r_\kappa, \phi_\kappa)$. All the wave-number directions are explored. We let the field evolve along the fiber: amplification occurs and after 40 m of propagation along the exotic fiber amplifier, the maximum amplification factor is achieved. We note z_{\max} as the length of maximum amplification. We plot the same quantities for $z = z_{\max}$ in Figs. 4(a) and 4(b). We observed that a strong transverse wavenumber filtering process occurs during propagation. The integrated far-field intensity tends to concentrate over two privileged angles that correspond to values of ϕ_κ equal to $\pi/2$ and $3\pi/2$. These angles are associated with the direction of the transverse wavenumber of the waves that bounce back along the direction of the two-bounce PO. In the far-field pattern, we also note that some peaks concentrate the intensity along the two-bounce PO exhibiting a selection of the transverse wavenumber not only in direction but also in the modulus. To obtain more information about the mode selection process induced by the gain, we analyzed the transverse wavenumber spectrum calculated for length z_{\max} . We observed that only a few selected modes appear in

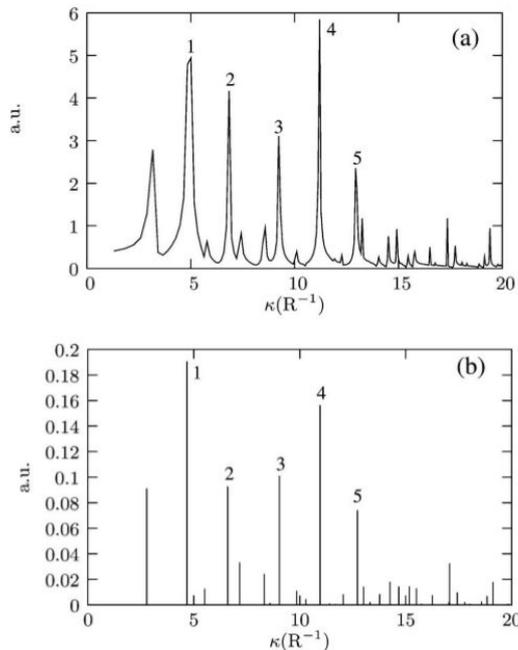


Fig. 3. (a) Transverse wavenumber spectrum for Gaussian beam excitation and (b) spatial overlap between the Gaussian beam and the modes. The number on each peak labels the order of the scar mode. The first peak corresponds to the fundamental mode.

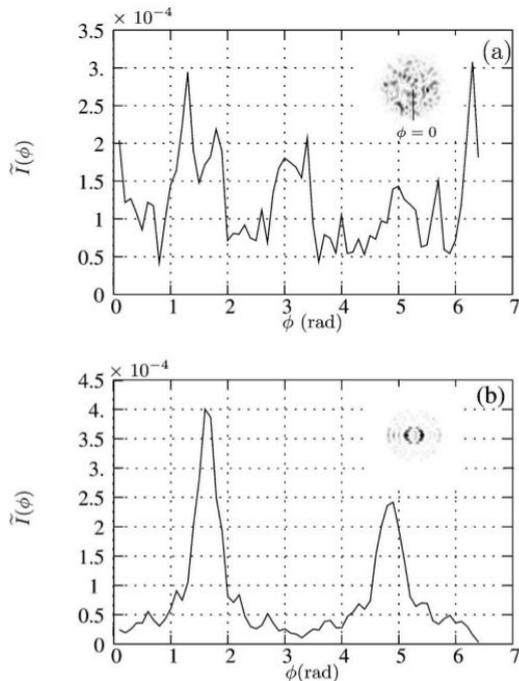


Fig. 4. (a) Radial integrated far field at the fiber input and (b) the maximum amplification length. The inset shows the whole far-field pattern. We note z_{\max} as the length of maximum amplification.

the wavenumber spectrum and only some modes are amplified along the propagation.

In Table 1 the theoretical values of the scar mode wavenumbers deduced from Eq. (1) are compared with the wavenumbers that correspond to the peaks in the numerical spectrum. The comparison clearly establishes that each amplified wavenumber is associated with a scar mode wavenumber. This result and

Table 1. Theoretical Value of the Transverse Wavenumber for Each Scar Mode of Order p ^a

p	κ_p from Eq. (1)	Measured κ_p
1	4.69	4.70
2	6.78	7.06
3	8.86	9.05
4	10.95	10.99
5	13.03	13.10
6	15.12	15.29
7	17.20	17.23
8	19.29	19.59
9	21.37	21.53
10	23.46	23.68
11	25.02	25.80
12	27.10	27.93
13	29.19	29.80

^aAlong the two-bounce PO in comparison with the measured value of the transverse wavenumber associated with the peak (amplified modes) of the spectrum.

the particular structure of the far-field pattern shown in Fig. 4(b) conspire to demonstrate that the amplification mechanism applies only to the scar modes. From the spatial overlap of a given scar mode with the doped region, one can even obtain its amplification rate thus accounting for the relative amplitudes of the different amplified scar modes. The diamonds in Fig. 5 represent the values taken by these overlaps. They are compared with the amplification rates directly deduced from the evolutions of the scar mode powers. The typical evolution of the power along the fiber is exemplified in Fig. 6 for the scar mode of order $p = 4$. In a semilogarithmic scale, the power exhibits a linear growth before reaching a plateau that corresponds to the saturation of the amplification mechanism. The amplification rate is then obtained through a linear fitting procedure by assuming a uniform amplification process of the form

$$P_p(z) = P_p(0) \exp(\alpha_p z). \quad (3)$$

The constant slope of the curve gives the amplification rate α_p . The crosses in Fig. 5 represent the values of α_p for the different scar mode orders. The good agreement between the two quantities emphasizes the importance of the overlap of the field with the doped area on the differential mode amplification process. The location of the gain controls the scar mode amplification: to obtain efficient amplification, the doped area should have good interaction with the scar modes.

4. First Step to Experimental Realization

The experimental investigation of the selective amplification process put numerically into evidence requires the realization of a nonconventional fiber amplifier. This has been achieved and the experiment is in progress. As a first step we performed a silica preform doped with 1250 ppm of ytterbium ions by means of a standard modified chemical vapor deposition (MCVD) method. Ytterbium ions are

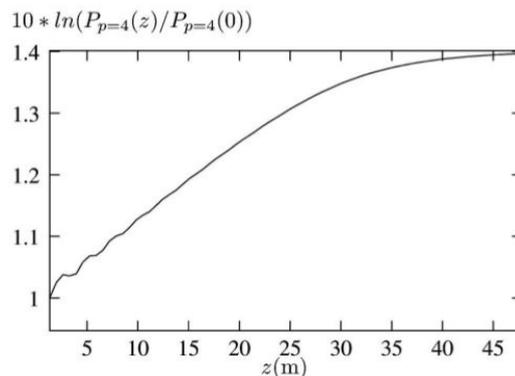


Fig. 5. Overlap of the field of each scar mode with the doped area (squares) in comparison with the amplification coefficient (crosses).

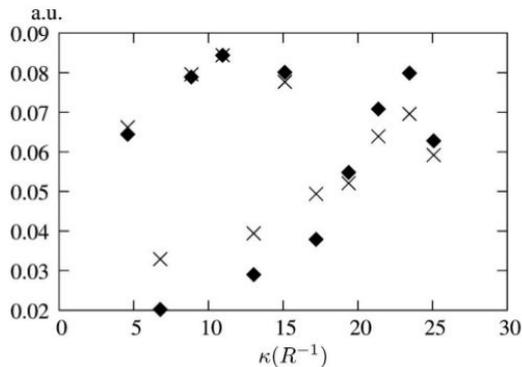


Fig. 6. Exponential evolution of the power associated with the scar of order 4.

incorporated without other ions as aluminum generally used to ensure good incorporation of rare-earth ions in the silica matrix. The index profile measured on the preform confirms the presence of ytterbium ions by way of a refractive-index increase of 5×10^{-4} . Because of this small refractive-index difference between the doped area and the core, the fundamental mode of the weakly guiding doped area is spatially extended and suffers from important losses. As a consequence, this mode is not supported along the propagation. The MCVD method imposes the active ions to be located in the center of the preform. To localize the doped area in the vicinity of the self-focal point and also to obtain a D-shaped silica core, the circular preform is machined: a smaller preform with an off-center doped area is cut into the preform [22]. Then the preform is pulled by controlling the temperature and the drawing velocity to obtain a fiber with a well-preserved D-shaped geometry and diameter over length >100 m. We used a low refractive-index polymer, UVF PV-409R04AP (Luvantix, San Jose, California), for the optical cladding. Figure 7 shows the absorption spectrum of the ytterbium-doped fiber measured experimentally. The general behavior corresponds to the generic

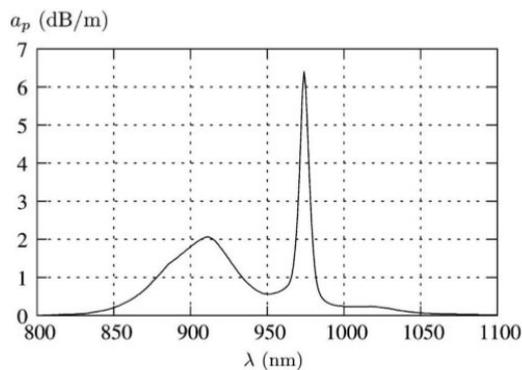


Fig. 7. Absorption spectrum measured in the fiber.

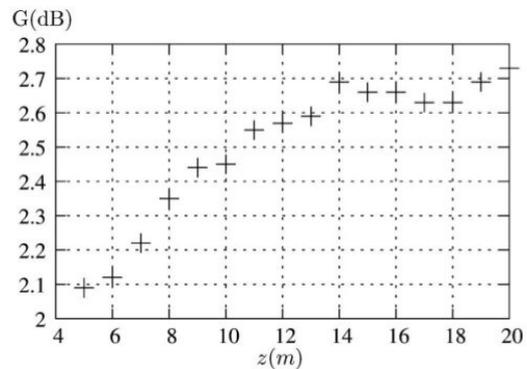


Fig. 8. Experimental measurement of the gain in the ytterbium doped D-shaped fiber with an off-center core.

absorption spectrum of ytterbium in a silica matrix. From this measurement we can deduce an estimate of the absorption coefficient at the pump wavelength of $\alpha_p = 6.2$ dB/m.

To achieve a scar mode amplifier, we used the following experimental setup. A 978nm pump laser diode is focused at the fiber input. The signal from a YAG laser at 1064 nm is collimated and launched at the fiber input. A dichroic mirror is used to couple both the signal and the pump at the fiber input. For signal illumination we can use either a focused beam or a diffuse beam (for a noisy field illumination). We show in Fig. 8 the evolution of the gain curve along the propagation. The gain is obtained from the measured signal at the fiber output in the presence of the pump over the measured signal without a pump. The curve increases up to the critical length of $z_{\max} \simeq 15$ m, which is associated with the saturation length of the signal. We note that the value of the gain is small in comparison with a conventional optical amplifier. Indeed, this amplifier is unusual for different reasons. As an example, the quantity of incorporated ytterbium is small (and without aluminum co-doping) and the signal propagates in a large D-shaped core reducing the interaction with the doped area. Nevertheless, the gain curve clearly shows that an amplification process occurs along the propagation: optical amplification is achieved with this exotic active fiber. The next step is to control the initial illumination so that the amplification occurs on the scar modes.

5. Conclusion

In systems that exhibit deterministic chaotic behavior in the geometric limit, some modes show surprising enhancement of intensity along the geometric periodic orbit of the corresponding billiard. These modes are of particular interest because they freeze the chaotic nature of the system and tend to concentrate intensity in finite regions of the system. Nevertheless, they are isolated and sparse modes. We have demonstrated that the self-focal point proper to the two-bounce periodic orbit can be used to select scar

modes in a billiard-analogous wave system: a D-shaped optical fiber. The intensity of the scar modes is concentrated on the self-focal point. We proved that using a localized excitation in a passive fiber or introducing a localized gain at this specific point, we can excite scar modes selectively. Thus, a pure geometric quantity, the self-focal point, can play a crucial role on wave properties. This numerical investigation was done with realistic data based on our measurements, and experiments with a scar amplifier are currently in progress.

We express grateful thanks to S. Trezien and M. Udé for their technical support with the preform and fiber manufacture. We also acknowledge fruitful discussions with P. Aschieri. This research is part of project 05-JCJC-0099-01 supported by the Agence Nationale de la Recherche.

References

1. H.-J. Stöckmann, *Quantum Chaos: an Introduction* (Cambridge U. Press 1999).
2. K. Schaadt, T. Guhr, C. Ellegaard, and M. Oxenford, "Experiments on elastomechanical wave functions in chaotic plates and their statistical features," *Phys. Rev. E* **68**, 036205 (2003).
3. H.-J. Stöckmann and J. Stein, "Quantum chaos" in billiard studied by microwave absorption," *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2215–2218 (1990).
4. S. Sridhar, "Experimental observation of scarred eigenfunctions of chaotic microwave cavities," *Phys. Rev. Lett.* **67**, 785–788 (1991).
5. V. Doya, O. Legrand, F. Mortessagne, and Ch. Miniatura, "Speckle statistics in a chaotic multimode fiber," *Phys. Rev. E* **65**, 056223 (2002).
6. V. Doya, O. Legrand, and F. Mortessagne, "Optimized absorption in a chaotic double-clad fiber amplifier," *Opt. Lett.* **26**, 872–874 (2001).
7. T. Harayama, T. Fukushima, P. Davis, P. O. Vaccaro, T. Miyasaka, T. Nishimura, and T. Aida, "Lasing on scar modes in fully chaotic microcavities," *Phys. Rev. E* **67**, 015207 (2003).
8. W. Fang and H. Cao, "Wave interference effect on polymer microcavity laser," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 041108 (2007).
9. W. Fang, A. Yamilov, and H. Cao, "Analysis of high-quality modes in open chaotic microcavities," *Phys. Rev. A* **72**, 023815 (2005).
10. M. V. Berry, "Regular and irregular semiclassical wavefunctions," *J. Phys. A* **10**, 2083–2092 (1977).
11. E. J. Heller, "Bound-state eigenfunctions of classically chaotic Hamiltonian systems: scars of periodic orbits," *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1515–1518 (1984).
12. M. V. Berry, "Quantum scars of classical closed orbits in phase space," *Proc. R. Soc. London Ser. A* **423**, 219–231 (1989).
13. L. Kaplan, "Scars in quantum chaotic wavefunctions," *Nonlinearity* **12**, R1–R40 (1999).
14. B. Li, "Numerical study of scars in a chaotic billiard," *Phys. Rev. E* **55**, 5376–5379 (1997).
15. E. B. Bogomolny, "Smoothed wave functions of chaotic quantum systems," *Physica D: Nonlinear Phenomena* **31**, 169–189 (1988).
16. M. D. Feit and J. A. Fleck, Jr., "Computation of mode properties in optical fiber waveguides by a propagating beam method," *Appl. Opt.* **19**, 1154–1164 (1980).
17. C. Michel, V. Doya, O. Legrand, and F. Mortessagne, "Selective amplification of scars in a chaotic optical fiber," *Phys. Rev. Lett.* **99**, 224101 (2007).
18. M. D. Feit and J. A. Fleck, Jr., "Light propagation in graded-index optical fibers," *Appl. Opt.* **17**, 3990–3998 (1978).
19. P. Sebbah and C. Vanneste, "Random laser in the localized regime," *Phys. Rev. B* **66**, 144202 (2002).
20. V. Doya, O. Legrand, and F. Mortessagne, "Optimized absorption in a chaotic double-clad fiber amplifier," *Opt. Lett.* **26**, 872–874 (2001).
21. P. Leproux, V. Doya, P. Roy, D. Pagnoux, F. Mortessagne, and O. Legrand, "Experimental study of pump power absorption along rare-earth-doped double clad optical fibres," *Opt. Commun.* **218**, 249–254 (2003).
22. This step has been achieved in collaboration with the Optical Development Workshop at the Institute of Plasma Physics, Prague, Czech Republic.

Three-hole microstructured optical fiber for efficient fiber Bragg grating refractometer

Minh Châu Phan Huy,¹ Guillaume Laffont,^{1,*} Véronique Dewynter,¹ Pierre Ferdinand,¹ Philippe Roy,² Jean-Louis Auguste,² Dominique Pagnoux,² Wilfried Blanc,³ and Bernard Dussardier³

¹CEA LIST, Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

²Xlim, UMR CNRS 6172, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

³LPMC/FOA, UMR-CNRS 6622, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice, France

*Corresponding author: guillaume.laffont@cea.fr

Received April 2, 2007; revised June 8, 2007; accepted July 2, 2007;
 posted July 6, 2007 (Doc. ID 81753); published August 3, 2007

We present a photosensitive three-hole microstructured optical fiber specifically designed to improve the refractive index sensitivity of a standard fiber Bragg grating (FBG) sensor photowritten in the suspended Ge-doped silica core. We describe the specific photowriting procedure used to realize gratings in such a fiber. We then determine their spectral sensitivity to the refractive index changes of material filling the holes surrounding the core. The sensitivity is compared with that of standard FBGs photowritten in a six-hole fiber with a larger core diameter. We demonstrate an improvement in the sensitivity by two orders of magnitude and reach a resolution of 3×10^{-5} and 6×10^{-6} around mean refractive index values of 1.33 and 1.40, respectively. © 2007 Optical Society of America

OCIS codes: 050.2770, 060.0060, 060.2280, 060.2370, 230.3990.

Thanks to their attractive propagation characteristics, photonic crystal fibers have gained increased interests in research and development laboratories coming from almost all areas of optics and have found applications in numerous research fields such as nonlinear optics [1], chromatic dispersion management [2], high optical power transmission, and sensors [3]. This Letter focuses on the development of a fiber Bragg grating (FBG)-based refractometer using a microstructured fiber whose geometrical properties have been optimized in order to improve the evanescent field overlap with any medium inserted into its holes. We demonstrate a resolution of 3×10^{-5} at a refractive index equal to 1.33 simply by using a standard FBG whereas a specific procedure (cladding, etching, or polishing) and/or sophisticated gratings (long period or tilted fiber gratings) have to be implemented to reach a similar resolution when using conventional silica fibers (either single mode or multimode) as a sensing platform [4,5].

In a previous study, we had photowritten fiber Bragg gratings in a six-hole microstructured optical fiber (MOF) and determined the wavelength shift of the Bragg resonance versus the refractive index of a liquid inserted into its channels. For a refractive index close to 1.33, the refractive index resolution reached 4×10^{-3} refractive index unit [6]. In this Letter, we present a MOF with a design selected to optimize the interaction (i.e., the overlap) between the evanescent part of the guided electromagnetic field and the medium inserted into the holes (Fig. 1). Recently, a similar microstructured pattern, called steering-wheel fiber (SWF), has been numerically investigated: some modeling results suggest a significant overlap between the holes and the electromagnetic field, hence the interest of such a structure for evanescent-field based sensing [7]. In our study, a FBG is photowritten in the core of the fiber and we determine its spectral sensitivity to the refractive in-

dex of liquid filling the holes. We compare these results with those obtained with the six-hole fiber previously studied [6].

The preform of the MOF is manufactured by means of the usual stack-and-draw technique using silica capillaries and rods of a few millimeters in diameter. For a Ge-doped core MOF, we replace the central silica rod by a Ge-doped silica rod of equal diameter. The Ge-doped rod used for making the fiber's core was extracted from a modified chemical-vapor deposition (MCVD) preform by means of a mechanical machining followed by a HF acid attack. Then a conventional drawing tower was used to draw the microstructured fiber. The resultant fiber is constituted by a single ring of three air holes, surrounding a Ge-doped core of $9 \mu\text{m}^2$ in area. The holes area is approximately $1400 \mu\text{m}^2$. The refractive index contrast of the Ge-doped core with respect to the pure fused silica cladding is equal to 9×10^{-3} . Such a fiber is expected to be multimode in the $1.5 \mu\text{m}$ spectral range.

The FBG photowriting is performed using a Lloyd mirror interferometer setup including a cw frequency-doubled argon laser emitting at 244 nm. When using a standard single-mode fiber, the fiber photosensitivity is enhanced prior to the photowrit-

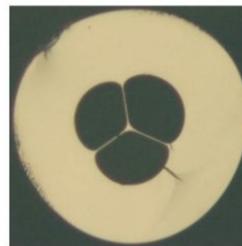


Fig. 1. (Color online) Microscope image of the manufactured SWF.

ing step by hydrogen-loading the fiber at 180 bar for 2 weeks at room temperature. With this protocol, we did not succeed in photowriting Bragg gratings in the core of the SWF with a reflectivity higher than 20%. This rather low reflectivity is attributed to the hydrogen desorption during the experiment. This delay, between the moment at which we pull the fiber out of the hydrogen chamber and the moment at which we photowrite the grating, is only a few minutes. However, it is enough to allow a significant hydrogen desorption. The small core diameter and the large air fraction both contribute to a fast desorption rate of the hydrogen photosensitizing the fiber core: beyond a delay of 15 min we never succeeded in photowriting any grating. To overcome this difficulty, we followed the procedure proposed by Beugin *et al.* [8]: two standard single-mode fibers were spliced to each extremity of the SWF in order to realize a kind of gas cell before we put this device in the hydrogenation chamber for 2 weeks at 180 bar and 25°C. By using this method, an overpressure of hydrogen was kept around the core and we succeeded in photowriting FBGs with a reflectivity at the Bragg resonance that reached 65% (the full width at half-maximum being around 300 pm). The Bragg resonance as well as other higher-order resonances can be easily distinguished on the FBG transmission spectrum (Fig. 2). This means that, as expected, the fiber had a multimode behavior in the 1.5 μm spectral window.

The refractive index resolution corresponds to the smallest detectable refractive index change that the sensor can detect. To estimate the resolution, we first measured the sensitivity of the sensor at several refractive index values. Then we deduced the resolution from the minimum wavelength shift that we were able to detect: a 1 pm wavelength resolution is a reasonable value as explained in [9]. To determine the sensitivity of the FBG with respect to the refractive index, we inserted several calibrated refractive index liquids (perfluorocarbon and/or chlorofluorocarbon oils developed at Cargille Laboratories) into the

holes of the fiber. The liquids used have a refractive index value covering a range from 1.29 to 1.43 (at 1550 nm and 25°C). These oils were successively inserted by capillarity in the microstructuring channels. We monitored the Bragg resonance spectral evolution versus the liquid refractive index using a narrow bandwidth external cavity tunable laser diode. The results of the measurements are shown on Fig. 3 with those from a similar experiment conducted with a six-hole Ge-doped core photosensitive fiber [6].

Assuming a picometric spectral resolution for the Bragg wavelength measurement, we deduced from these curves the refractive index resolution for the two fibers around different refractive index values (Table 1). With a liquid index close to 1.33, the refractive index resolution reaches 3×10^{-5} for the three-hole fiber, whereas we obtained 4×10^{-3} for the six-hole fiber. Thus the refractive index resolution is improved by two orders of magnitude. It is improved by a factor of 30 over the range of 1.40–1.41. When the refractive index value of the liquid in the holes is beyond 1.41, the fundamental mode is no longer guided in the core of the SWF and an optimum sensitivity is reached (asymptotic behavior). For the six-hole fiber, refractive index measurements can be performed up to 1.45 with a resolution of 6.8×10^{-6} .

The differences between the two fibers come from the smaller core of the SWF ($9 \mu\text{m}^2$ in area with respect to $130 \mu\text{m}^2$ for the six-hole fiber). Due to this small area, the electromagnetic field is less confined within the core of the SWF and it extends farther into the holes, hence we observe a greater interaction between any liquid filling the holes and the evanescent part of the field. This explains the increased sensitivity and hence the better resolution obtained with the SWF at low refractive index values, especially around 1.33. Hence such a design is particularly well suited for applications requiring refractive index measurements in aqueous media, as is the case for biosensors.

In conclusion, a three-hole Ge-doped core photosensitive microstructured fiber (SWF) has been designed and fabricated in order to increase the refractive in-

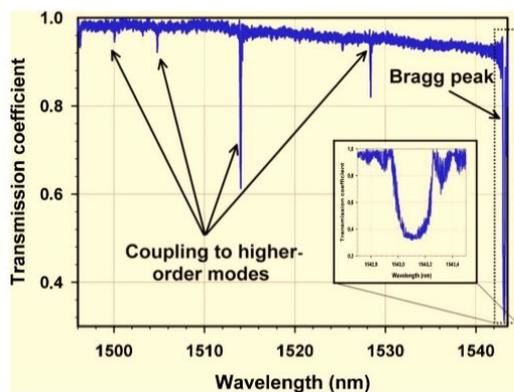


Fig. 2. (Color online) Transmission spectrum of FBG photowritten in the three-hole fiber over a spectral window of 50 nm, showing spectral resonances toward high-order modes. The inset shows a zoom on the Bragg wavelength itself.

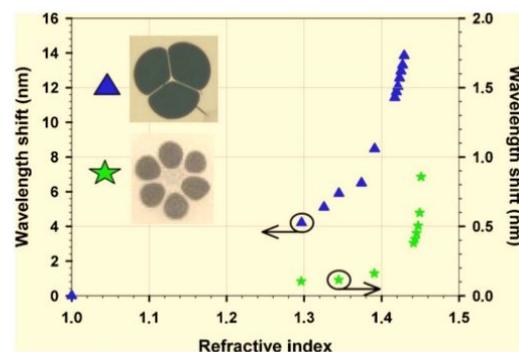


Fig. 3. (Color online) Wavelength shift of the Bragg resonance versus the refractive index of the index liquid for the six-hole (star) and for the three-hole (triangle) photosensitive microstructured fiber.

Table 1. Refractive Index Resolution Obtained for the SWF and the Six-Hole Fiber

$\Delta\lambda = 1 \text{ pm}$	Detectable Index Variation		
	Refractive Index	Three-Hole Fiber	Six-Hole Fiber
~ 1.33		3×10^{-5}	4×10^{-3}
$\sim 1.40\text{--}1.41$		6×10^{-6}	2.1×10^{-4}
~ 1.44		—	7×10^{-5}
~ 1.45		—	6.8×10^{-6}

dex resolution of a FBG-based refractometer at low refractive index values, typically around those of aqueous media. Hydrogen desorption and the related decrease of the fiber photosensitivity have been overcome by splicing, hence closing the extremity of the microstructured fiber using standard single-mode fibers. FBGs have been photowritten in the core ($9 \mu\text{m}^2$ in area) of the SWF, presenting a reflectivity of 65% at the Bragg wavelength. We have shown an improvement in the refractive index resolution of FBGs realized in such a fiber by two orders of magnitude approximately 1.33 with respect to similar FBGs written in a six-hole fiber with a photosensitive core that is $130 \mu\text{m}^2$ in area. Assuming a picometric resolution for the Bragg wavelength measurement, the minimum detectable refractive index change at 1.33 is equal to 3×10^{-5} . Such a fiber is particularly well suited to develop a biosensing platform relying on the well-established FBG-based sensor technology. The following correlative challenging step will consist of biofunctionalizing the inner walls of the channels for the selective detection of biomolecules such as proteins. Moreover, the overall performances may also be increased through fine tuning the fiber design and using the core to cladding modes coupling using tilted FBGs [10].

This research is cofunded by the French Ministry of Research – ACI Nouvelles Méthodologies Analytiques et Capteurs 2003 and by the INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité).

The authors are grateful to P. O. Martin and J. M. Blondy who participated to the fiber drawing, and to M. Ude who synthesized the Ge-doped silica MCVD preform.

References

1. N. G. R. Broderick, T. M. Monro, P. J. Bennet, and D. J. Richardson, *Opt. Lett.* **24**, 1395 (1999).
2. T. A. Birks, D. Mogilevtsev, J. C. Knight, and P. J. Russell, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **11**, 674 (1999).
3. D. Pagnoux, S. Février, P. Leproux, M. C. Phan Huy, A. Pryamikov, P. Viale, V. Tombelaine, V. Couderc, P. Roy, J. L. Auguste, J. M. Blondy, G. Laffont, V. Dewynter-Marty, P. Ferdinand, B. Dussardier, and W. Blanc, in *Proc. SPIE* **5855**, 130 (2005).
4. G. Laffont and P. Ferdinand, *Meas. Sci. Technol.* **12**, 765 (2001).
5. X. Chen, K. Zhou, L. Zhang, and I. Bennion, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **17**, 864 (2005).
6. M. C. Phan Huy, G. Laffont, Y. Frignac, V. Dewynter-Marty, P. Ferdinand, P. Roy, J.-M. Blondy, D. Pagnoux, W. Blanc, and B. Dussardier, *Meas. Sci. Technol.* **17**, 992 (2006).
7. Y. Zhu, H. Du, and R. Bise, *Opt. Express* **14**, 3541 (2006).
8. V. Beugin, V. Pureur, L. Provino, L. Bigot, G. Mélin, A. Fleureau, S. Lempereur, and L. Gasca, in *24èmes Journées d'Optique Guidée* (Société Française d'Optique, 2005), pp. 292–294.
9. G. Laffont, N. Roussel, L. Maurin, J. Boussoir, B. Clongenson, L. Auger, S. Magne, and P. Ferdinand, *Proc. SPIE* **5855**, 341 (2005).
10. M. C. Phan Huy, G. Laffont, V. Dewynter, P. Ferdinand, L. Labonté, D. Pagnoux, P. Roy, W. Blanc, and B. Dussardier, *Opt. Express* **14**, 10359 (2006).

Coherent combining in an Yb-doped double-core fiber laser

Johan Boulet, David Sabourdy, Agnès Desfarges-Berthelemot, Vincent Kermène,
Dominique Pagnoux, and Philippe Roy

*Institut de Recherches en Communications Optiques et Microondes, 123 Avenue Albert Thomas,
87060 Limoges, France*

Bernard Dussardier and Wilfried Blanc

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée/Fibres Optiques Actives, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc
Valrose, 06108 Nice, France*

Received February 14, 2005

Coherent combining is demonstrated in a clad-pumped Yb-doped double-core fiber laser. A slope efficiency of more than 70% is achieved with 96% of the total output power in the fundamental mode of one of the two cores. This high combining efficiency is obtained when both cores are coupled via a biconical fused taper in a Michelson interferometer configuration. © 2005 Optical Society of America
OCIS codes: 140.3510, 140.3410.

Because of their compactness, good heat dissipation, high conversion efficiency, and high beam quality, fiber lasers are attractive sources for free-space communications, range finding, and manufacturing applications. However, to ensure fundamental mode laser emission, the transverse dimension of the fiber core is limited to a few micrometers, involving high spatiotemporal confinement of the signal wave. The consequence is that, because of nonlinear effects, the spatial and spectral qualities of the laser beam may be dramatically damaged.

To increase the nonlinear effect threshold, several solutions have already been tested: the use of large-mode-area fiber lasers,^{1–3} tapers performing modal filtering,⁴ and beam cleanup by wave mixing in nonlinear materials.⁵ Another attractive solution consists in designing clad-pumped multicore fiber lasers.^{6,7} Because of the large overlap between doped cores and pump radiation, high pump absorption is achieved with these fiber lasers. Moreover, the distribution of the power density among several cores leads to a significant reduction of nonlinear effects. Until now, in this kind of composite structure the emission occurred in a supermode with a large M^2 compared with the fundamental Gaussian beam.

Recently we developed an efficient method to combine single-mode fiber lasers by using a multiarm resonator.⁸ Several groups of researchers have studied this configuration for different operating regimes and for a large number of arms.^{8–13} In this Letter we propose an evolution of this method to achieve an original fiber laser architecture based on a clad-pumped fiber with two Yb-doped cores. The goal is to combine the radiation from the two cores into a fundamental Gaussian mode at the fiber laser output.

The coherent combining method is based on laser self-organization properties that ensure emission of modes of lowest loss, and on the use of an interferometric resonator configuration.⁹ To combine two independent fiber lasers coherently, we spliced two fiber amplifier ends to the input arms of a 2×2 , 3 dB fi-

ber coupler and spliced the other two ends to two Bragg gratings to build a Michelson interferometer. One output end of the coupler is perpendicularly cleaved to provide feedback of light (4% Fresnel reflection), whereas the opposite end is angle cleaved to prevent any feedback. Coherent coupling of the fields propagating into the two amplifier arms is performed by the coupler: Only the frequencies leading to constructive interference in the shared arm can oscillate. In other words, the reflectivity transfer function of such a passive interferometer can be written as $R(\omega) = \sin^2(\omega\Delta L/c)$, where ω is the pulsation of the optical wave, c is the velocity of light, and ΔL is the difference in effective length between the two arms of the interferometer. Assuming an equal gain on each arm, the interferometer acts as a spectral filter whose period is $\Delta\nu = c/(2\Delta L)$, and the gain profile provided by the setup is modulated by $R(\omega)$, with a maximum modulation depth. Owing to the self-organization property of the laser, only the longitudinal modes with minimum losses in the shared arm can oscillate in the cavity. It was shown⁹ that this kind of laser, based on an interferometric configuration, allows a 3 dB gain in power relative to that of a single-arm fiber laser to be obtained. This high combining efficiency is obtained when the two beams interfering in the coupler have the same polarization state. This is the reason that a polarization controller is set in one arm of an interferometer.⁹ Moreover, as an optical path difference ΔL between the two arms exists, with $\Delta L > \lambda_0^2/2\Delta B$ (λ_0 is the central wavelength and ΔB is the laser bandwidth), the laser undergoes no power fluctuations despite the interferometric configuration.

This combining method still operates with two amplifying guides embedded into the same component. Figure 1 shows a double-core fiber for which coupling is locally ensured by a few-millimeter-long fused biconical coupler located near one end of the fiber. At this end, a differential feedback is applied to the two

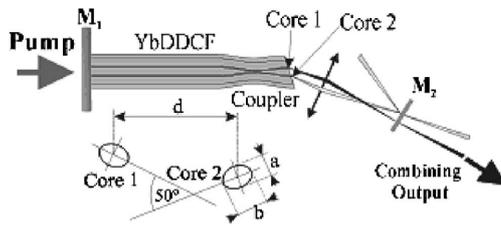


Fig. 1. Experimental setup of the two-doped-core fiber laser and transverse geometry of the fiber. YbDDCF is an Yb-doped double-core fiber.

cores, whereas a high-reflectivity mirror reflects light toward both cores at the opposite end.

Efficient power combining may be achieved by control of the polarization state within the laser. In a previously published paper,¹³ it was verified that polarization control of beams interfering in the coupler is useless because the coupler is polarization dependent. In that previous experiment, the beam splitter used to combine two Nd:YAG bulk lasers coherently allowed only linearly polarized modes to oscillate in a three-mirror cavity. In the two-core fiber laser, polarization controllers are not necessary if the cores are birefringent and if the coupler is polarization dependent. Therefore two polarization eigenmodes oscillate in such a laser, preserving the compactness of the structure. For laser bandwidth ΔB , the propagation-constant difference $\Delta\beta$ between the modes of the two cores must conform to the following relation: $\Delta\beta/\beta_0 > \lambda_0^2/2L_0\Delta B$ to provide a large enough optical path difference between the two arms of the interferometer. β_0 is the average propagation constant of the fundamental mode in both cores. L_0 represents the average optical length of the resonator arms. In our experiment (Yb amplifying media) in which $\Delta B \sim 20$ nm, $\lambda_0 \sim 1075$ nm, and $L_0 \sim 7$ m, the minimal propagation-constant difference is $\Delta\beta \sim 4 \times 10^{-6} \beta_0$. The very low required discrepancy $\Delta\beta$ is obtained easily because of the unavoidable slight differences between the optogeometrical characteristics of the two cores that arise during manufacturing. Thus it is not necessary to draw a fiber with specific different cores.

We have designed and manufactured a fiber with two parallel Yb-doped cores whose axes are spaced by a distance $d=20$ μm , which is sufficient to prevent any coupling between the two cores. The arrangement of the two cores in the fiber is shown in the inset of Fig. 1. The two cores are similar and elliptical. Their major and minor axes are, respectively, $a=5$ μm and $b=3.7$ μm ; their numerical aperture (NA) is 0.13. The fiber was coated with a low-refractive-index polymer providing an inner cladding NA of ~ 0.4 with a diameter of 70 μm .

The experimental setup is shown in Fig. 1. A 10 mm long coupler was used near one end of the two-core fiber to achieve a power exchange of $\sim 50\%$ at 1075 nm. The fiber end near the coupler was cleaved at an angle of $\sim 15^\circ$ to prevent any Fresnel reflection. The laser was closed by 5% output mirror M_2 , which

can be oriented to perform a selective feedback toward only one core of the fiber (core 1 in Fig. 1). At the opposite end, the 5.3 m long Yb-doped double-core fiber was end pumped through dichroic mirror M_1 set in contact with the end of the fiber (T_{max} at 980 nm; R_{max} at 1064 nm) to achieve feedback of light towards both cores.

With identical light feedback at the laser output, two beams of equal power were emitted [Fig. 2(a)]. When mirror M_2 performed differential feedback, a large part of the beam power was transferred from the core with no feedback to the other core [Figs. 2(b) and 2(c)]. At the same time, we verified that two beams of equal power level were emitted at opposite ends of the two-core fiber through mirror M_1 . The performance of the two-core fiber laser in terms of energy is shown in Fig. 3: 96% of the total output power is emitted from the core, where the feedback occurs with a slope efficiency higher than 70% (core 1 in the configuration of Fig. 1). Only 4% is measured at the output of the other core (core 2). These results show that efficient coherent combining is achieved at the laser output. As expected, we observed stable output power emission despite the interferometric behavior of the device because modulation period $\Delta\lambda$ is lower than the laser bandwidth.

As in previously published experiments,⁸⁻¹³ the interferometric architecture of the two-core fiber laser leads to a spectral modulation of the combined output beam whose visibility is 1. We observed such spectral behavior with the two-core fiber configuration. The recorded spectra of Fig. 4 exhibit a modulation period $\Delta\lambda$ close to 0.51 nm, corresponding to $\Delta L/L_0 \sim 0.22 \times 10^{-3}$ and $\Delta\beta/\beta_0 \sim 4 \times 10^{-4}$. Figure 4(a) shows that the spectra of the radiation emitted simultaneously by cores 1 and 2 exhibit identical modulation when power combining is achieved. Switching the feedback from one core to the other switches the emitted spectrum by a half-period [Fig. 4(b)] because of the Michelson geometry of the resonator.

When power combining was performed with two distinct fiber lasers,⁹ a random shift of the spectral modulation inside the laser bandwidth was observed that was due to fluctuations of optical path difference ΔL between the two arms of the active interferometer, induced by environmental perturbations. In the two-core fiber laser the two guides suffer nearly the same external perturbations, as they are embedded in the same cladding and the position of the spectral modulation remains stable.

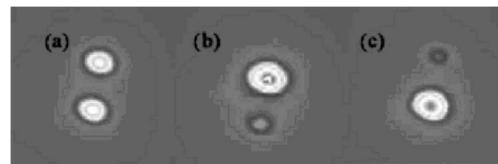


Fig. 2. Output beam profile of the two-core fiber laser (a) without an output mirror, (b) with optical feedback performed on core 2, and (c) with optical feedback performed on core 1.

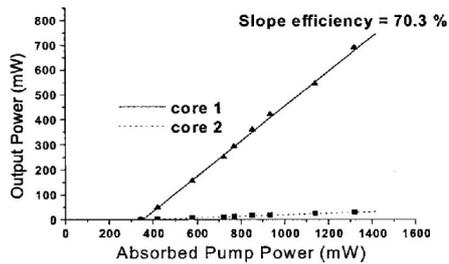


Fig. 3. Output power versus absorbed pump power.

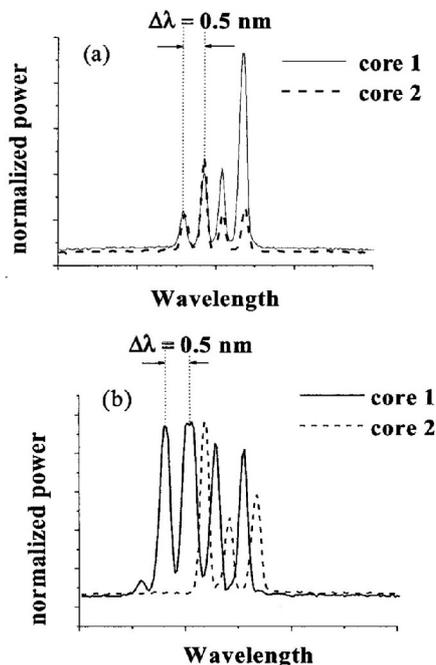


Fig. 4. Output spectra from (a) cores 1 and 2 when coherent combining is performed on core 1 and (b) core 1 when coherent combining is performed on core 1, and core 2 when coherent combining is performed on core 2.

Because of their ellipticity, the two cores of the fiber laser are birefringent, with a beat length close to 20 mm. Moreover, we have experimentally verified that the coupling ratio of the coupler is significantly polarization dependent. Then, as in the previous experiment reported in Ref. 13, only eigenmodes with the lowest losses can oscillate in the cavity, and efficient power combining is achieved without any additional control of the polarization.

In conclusion, we have experimentally demonstrated coherent combining in an Yb-doped double-core fiber laser. As much as 96% of the total output power is combined into the fundamental mode of one

of the two cores, with a slope efficiency higher than 70%. This efficient power combining is confirmed by the expected modulated spectrum of the emitted radiation. In such a configuration the power is distributed in a large area that significantly increases the nonlinear threshold as well as decreasing the pump absorption length.

This combining method must be extended to higher-power emission by the use of fibers with larger cores, and a lower NA should be used. Moreover, as the method has already been applied to efficiently couple eight distinct lasers,¹⁴ it should be extended to a fiber with a large number of active cores. High-efficiency coherent combining should be obtained in this case, provided that the two following conditions are fulfilled: On the one hand, the distance between neighboring cores should be sufficient to prevent any light exchange upstream or downstream of the coupler and, on the other hand, a minimum difference should exist between the propagation constants in each core. Under these conditions, high-power single-mode emission should be achieved with such a multicore fiber.

J. Bouillet's e-mail address is bouillet@ircom.unilim.fr.

References

1. Y. Jeong, J. K. Sahu, D. N. Payne, and J. Nilsson, *Opt. Express* **12**, 6088 (2004).
2. J. Limpert, T. Schreiber, S. Nolte, H. Zellmer, T. Tunnermann, R. Iliew, F. Lederer, J. Broeng, G. Vienne, A. Petersson, and C. Jakobsen, *Opt. Express* **11**, 818 (2003).
3. P. Glas and D. Fisher, *Opt. Express* **10**, 286 (2002).
4. J. A. Alvarez-Chavez, A. B. Grudinin, J. Nilsson, P. W. Turner, and W. A. Clarkson, in *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science 1999* (Optical Society of America, 1999), paper CWE7.
5. L. Lombard, A. Brignon, J. P. Huignard, E. Lallier, G. Lucas-Leclin, P. Georges, G. Pauliat, and G. Roosen, *Proc. SPIE* **5335**, 39 (2004).
6. M. Wragé, P. Glas, D. Fisher, M. Leitner, N. N. Elkin, D. V. Vysotsky, A. P. Napartovitch, and V. N. Troshcheva, *Opt. Commun.* **205**, 367 (2002).
7. P. K. Cheo, G. G. King, and Y. Huo, *Proc. SPIE* **5335**, 106 (2004).
8. D. Sabourdy, V. Kermène, A. Desfarges-Berthelemot, L. Lefort, A. Barthélemy, C. Mahodaux, and D. Pureur, *Electron. Lett.* **38**, 692 (2002).
9. D. Sabourdy, V. Kermène, A. Desfarges-Berthelemot, L. Lefort, and A. Barthélemy, *Opt. Express* **11**, 87 (2003).
10. D. Sabourdy, A. Desfarges-Berthelemot, V. Kermène, and A. Barthélemy, *Electron. Lett.* **40**, 1254 (2004).
11. A. Shirakawa, T. Saitou, T. Sekigushi, and K. Ueda, *Opt. Express* **10**, 1167 (2002).
12. T. B. Simpson, *Opt. Express* **10**, 1060 (2002).
13. D. Sabourdy, V. Kermène, A. Desfarges-Berthelemot, M. Vampouille, and A. Barthélemy, *Appl. Phys. B* **75**, 503 (2002).
14. A. Shirakawa, K. Matsuo, and K. Ueda, in *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science 2004* (Optical Society of America, 2004), paper CThGG2.

Résumé

Loin de seulement guider la lumière, les fibres optiques s'avèrent être extrêmement polyvalentes. Dotées de fonctions passives tel qu'un filtrage spectral, elles sont à la base de très nombreux capteurs de contraintes (température, pression, allongement, etc). Dopées d'ions de terres rares, elles acquièrent des propriétés de luminescence exploitées pour la réalisation d'amplificateurs ou de lasers. Parmi les matériaux utilisés pour préparer des fibres, la silice est le verre de référence. Les fibres à base de silice possèdent de très bonnes propriétés mécaniques, une très grande transparence et peuvent être produites à grande échelle. Cependant, certaines caractéristiques (énergie des phonons, solubilité, etc) de ce verre peuvent être néfastes pour les propriétés optiques des ions de terres rares.

Depuis ma prise de fonction en tant que CR2 CNRS en 2002 au LPMC (Nice), mes activités de recherche concernent la conception, la fabrication et la caractérisation de fibres optiques à base de silice. En particulier, je m'intéresse aux propriétés spectroscopiques des ions de terres rares. Le premier projet présenté concerne l'efficacité des émissions issues du niveau 3H_4 de Tm^{3+} . Celle-ci est pratiquement nulle à cause de l'énergie élevée des phonons de la silice. Une étude matériau, spectroscopique et la mise en place de simulations numériques ont permis de rendre compatible ces fibres avec des applications d'amplificateurs vers $1,47 \mu m$ (pour la bande S des télécommunications) et des lasers autour de 810 nm (télécommunications, médical, etc). Un autre projet vise à s'affranchir des limitations de la silice en encapsulant les ions de terres rares dans des particules de taille nanométrique. Une voie de synthèse originale de ces nanoparticules est proposée, basée sur des mécanismes de séparation de phase mettant à profit les traitements thermiques appliqués lors du procédé standard de fabrication de préformes de fibres optiques (MCVD). Ces travaux et les autres présentés dans ce tapuscrit ont été menés dans le cadre de collaborations nationales et internationales. Ils ont aussi été l'occasion de nombreux stages pour des étudiants de licence, master, thèse et post-doc.

Le dernier chapitre permet de compléter le tour d'horizon de mes activités : administration de la recherche, enseignements dispensés à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, actions de diffusion de la culture scientifique, etc