

LES VERRES ACTIFS

BEGGAS AZZEDDINE*, REHOUMA FERHAT

Laboratoire. LEVRES, Université Echahid Hamma Lakhdar, Eloued, 39000, Algerie

*beggasazz@gmail.com, (213) (0)6 68 15 90 93

RESUME

Dans le domaine des télécommunications optiques le besoin en composants actifs est très important pour réaliser des liaisons toutes optiques. Ces composants remplacent les composants électroniques caractérisés par une bande passante limitée. Ces amplificateurs optiques peuvent être réalisés par la technologie verre. Les verres utilisés sont dopés aux ions terres rares. Depuis les années quatre-vingt plusieurs verres ont été développés, dopés avec différents types d'ions terres rares. Une synthèse des travaux effectués dans ce domaine a été faite concernant les paramètres spectroscopiques d'ions terres rares dans les verres silicates, phosphates et fluorophosphates. Le paramètre significatif qui nous permettra de quantifier la capacité d'une matrice à générer du gain sera le produit ($\sigma_{em} \cdot \tau_{ad}$). Il paraît que les verres silicates dopés erbium donnent les meilleures performances pour la réalisation des composants actifs dans le domaine de l'optique.

Mots clés : Verres actifs, amplificateurs optiques, terres rares, verres.

Introduction

Dans le domaine des télécommunications optiques le besoin en composants actifs est très important pour réaliser des liaisons toutes optiques. Ces composants peuvent être réalisés par la technologie verre. Depuis plusieurs années, les recherches se sont tournées vers l'utilisation des verres actifs en optique, notamment pour deux applications phares que sont les amplificateurs optiques et les lasers [1]. Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par de faibles quantités d'ions luminescents telles que les terres-rares. Les propriétés des verres actifs pour l'optique intégrée dépendent à la fois de la nature du matrice hôte et de l'ion dopant. Les verres sont souhaitables pour les éléments optiques en raison de leur très bonne

transparence ainsi de leur bonne durabilité chimique aux sels et à l'eau [2]. Les ions terres rares ont été choisis pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes. Ces ions terres-rares présentent de nombreuses transitions radiatives allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. De plus, ils possèdent des niveaux d'énergie métastables qui facilitent l'inversion de population. Ces composants actifs remplacent les composants électroniques caractérisés par une bande passante limitée ainsi le signal lumineux doit être converti en signal électronique pour être amplifié puis reconverti en signal lumineux. Le débit de ces lignes est limité par la rapidité de composants électroniques des amplificateurs. Pour les amplificateurs optiques l'énergie nécessaire à l'amplification est obtenue sous forme de lumière par un rayonnement laser de pompe [3]. De plus, la bande passante dans un amplificateur optique n'est plus limitée par l'électronique et peut atteindre plusieurs centaines de gigahertz. Dans les verres dopés terre rares pour application amplificateur et laser, la concentration, l'environnement du terre rare ainsi que sa répartition au sein du verre sont déterminants. Il est possible de modifier ces paramètres en ajustant sur la composition de la matrice vitreuse ainsi que sur les conditions de fabrication.

Solubilité des ions terres rares dans les verres

Particulièrement pour la fabrication d'amplificateurs optiques intégrés, une forte amplification est nécessaire, par conséquent un niveau élevé de dopants optiquement actifs doit être réalisé. Or à forte concentration de terre rare, on rencontre souvent des problèmes de solubilité et d'interactions non radiatives entre les terres rares, ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des amplificateurs. Cela signifie que les ions ne doivent pas seulement être incorporés dans la matrice hôte de manière arbitraire, mais ils ne doivent pas former de clusters [4] car l'émission dans ces clusters est quasiment inexistante. Pour la plupart des applications la concentration en dopant utilisée dans les verres est faible [5] car lorsque l'on augmente cette concentration, la durée de vie diminue [6]. Les ions de terres rares sont liés aux atomes d'oxygène non-pontant dans la matrice vitreuse, donc pour augmenter la solubilité de terres rares dans un verre d'oxyde il faut augmenter le nombre d'oxygène non pontant. La structure du verre est responsable de la plus ou moins grande solubilité de terres rares [7].

Les verres actifs

Les travaux publiés sur le sujet des verres actifs sont très nombreux. Cependant, ce travail ne peut pas citer tous les auteurs ayant contribué aux travaux sur le sujet en question. On a synthétisé plusieurs travaux concernant les paramètres spectroscopiques d'ions erbium (Er), ytterbium (Yb) et le néodyme (Nd) dans les verres silicates, phosphates et fluorophosphates. Les résultats sont illustrés dans les tableaux ci-dessous.

Erbium Er^{+3}

Pour sa transition $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$, cet ion a été choisi pour l'amplification dans la région de $1.5\mu\text{m}$, dans la bande C ($1.530 - 1.570\mu\text{m}$). Qui est au centre de la troisième fenêtre des télécommunications et qui correspond à la longueur d'onde d'atténuation minimum des fibres optiques de silice. Pour obtenir cette émission, il est préférable d'exciter soit à 1480 nm soit à 980 nm . Une excitation à 1480 nm présente l'inconvénient d'être proche de la longueur d'onde d'émission, il est préférable d'utiliser l'excitation à 980 nm [8].

Erbium Er et / ou Ytterbium Yb

L'ion Yb^{+3} est un système simple à deux niveaux d'énergie qui possède un niveau absorbant entre 960nm et 1000nm . Après absorption à 980nm , il y aura un transfert d'énergie de l'ion Yb^{+3} (niveau $F5/2$) vers l'ion Er^{+3} (niveau $I13/2$) sans perte notable d'énergie.

Néodyme Nd

Le néodyme pompé à 800 nm émet dans plusieurs longueurs d'onde dont les principales sont : 1300 nm , 1060 nm , et 860 nm . La longueur d'onde 1300 nm coïncide avec le second minimum d'atténuation.

I- Verres silicates

Ion	$\lambda_a (\text{nm})$	$\sigma_a (\text{m}^2)$	$\lambda_e (\text{nm})$	$\sigma_e (\text{m}^2)$	$\lambda_e (\text{nm})$	$\sigma_e (\text{m}^2)$	$\lambda_{sp} (\text{nm})$	$T_g (^\circ\text{C})$	n
Er	975-980	0.095-0.68	1480-1536	0.43-0.79	1530-1550	0.44-1.08	3.40-14.9	300	1.46
Yb	975-	1.80	-	-	977	0.67	0.7-1.2	1	

Nd	-	-	-	-	1038-1076	0.90-4.74	0.137-1.090	75	1.88
					1325-1366	0.31-0.82	0.327-0.926	3	
Er+Yb	973-980	0.11-3.43	-	-	1534-1544	0.57-0.70	4.1- 8.71		

II- Verres phosphates

Ion	λ_a nm	σ_a pm ²	λ_a nm	σ_a pm ²	λ_e nm	σ_e pm ²	σ_{ns}	T_g °C	N
Er	975-980	0.176-0.25	1515-1524	0.57-1.01	1500-1550	0.389-1.115	2.13-9.58	290	1.48
Yb	946-977	0.20-1.34	-	-	975-1026	0.369-1.32	0.7-2.0	1	2.29
Nd	-	-	-	-	1052-1064	2.00-6.48	0.17-0.53	608	
					1323-1324	0.89-1.13	0.32-0.356		
Er+Yb	970-980	0.10-1.51	-	-	1533-1550	0.48-1.00	6.8-9.18		

III- Verres fluorophosphates

Ion	λ_a nm	σ_a pm ²	λ_a nm	σ_a pm ²	λ_e nm	σ_e pm ²	σ_{ns}	T_g °C	N
Er	973-980	0.215-0.67	1516-1534	0.58-1.87	1516-1536	0.52-1.86	6.48-11.03	200	1.45
Yb	975-977	0.14-	-	-	975-1005	0.59-	0.73-1.28	1	

		0.175				1.07		46	1.59
								2	
Nd	-	-	-	-	1049- 1061 1300- 1327	1.70- 6.68 0.30- 1.45	0.14-0.498 0.262- 0.461		
Er+Y b	970-975	0.55-0.68	-	-	1500- 1530	0.52- 0.95	7.4-12.6		

Paramètres utilisés

σ_a , σ_e : Les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée respectivement, qui traduisent la probabilité d'absorption ou d'émission de photon.

τ : La durée de vie radiative, c'est le temps moyen pendant lequel les ions restent dans l'état métastable.

n : L'indice de réfraction (589.3nm).

T_g : Température de transition vitreuse au-dessus de laquelle le verre solide devient visqueux et peut être mis en forme.

λ_a , λ_e : Longueurs d'onde d'absorption et émission respectivement.

D'après cette synthèse on peut citer les remarques suivantes

La structure de verre affect d'une manière importante les propriétés spectroscopiques des ions terres rares. Un faible indice est préférable pour maximiser la section efficace d'émission stimulée et la durée de vie radiative [9]. L'indice du verre est d'autant plus élevé que la quantité de Bi_2O_3 est importante [9], donc la durée de vie radiative diminue. Il est à noter que la section efficace est augmentée en utilisant plusieurs formateurs plutôt qu'un seul [10]. Le Phosphore augmente l'énergie maximale de vibration du réseau, il conduit donc à la diminution de la durée de vie non-radiative des niveaux les plus rapprochés. La substitution de SiO_2 par Bi_2O_3 dans la structure d'un verre silicate diminue l'énergie de phonon du verre, car ($E_{ph}(\text{SiO}_2) = 1100 \text{ cm}^{-1}$, $E_{ph}(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 500 \text{ cm}^{-1}$) par conséquent, la durée de vie radiative augmente. Tandis que l'addition de B_2O_3 dans un verre oxyfluoride silicate diminue

considérablement la durée de vie, cette diminution due à l'énergie de phonon élevée de B_2O_3 (1500 cm^{-1}), en comparant avec le silicate (1100 cm^{-1}), et phosphate (1200 cm^{-1}) donc la présence de B_2O_3 dans un verre silicate dopé Er provoque une relaxation multi-phonon rapide de $I_{13/2}$ vers $I_{15/2}$ [11]. Il est à noter que l'influence de l'indice du verre sur la durée de vie est beaucoup plus importante que l'influence de l'énergie de phonon du verre [9]. L'adjonction de l'antimoine Sb dans un verre silicate abaisse T_g et T_c (Température de cristallisation), mais augmente l'indice de réfraction considérablement jusqu'au (1.88) [12]. L'indice du verre est d'autant plus élevé que la quantité de Sb_2O_3 est importante [13], ce qui minimise la section efficace d'émission stimulée. Dans ce verre une séparation de phase est possible et les ions TR seront préférentiellement incorporés dans la phase riche en Sb_2O_3 [11]. Des verres à haute teneur en SiO_2 , en raison de leurs fortes liaisons covalentes Si-O-Si, permettent l'incorporation de faibles quantités d'éléments TR (500 ppm) [13]. L'incorporation de GeO_2 dans un verre silicate augmente la solubilité des ions terres rares, et augmente l'indice de réfraction, il a été observé que pour un verre silica-germanium dopé erbium la section efficace d'absorption à 980 nm est plus que le double que celle de la silice pure [14]. L'addition de Al_2O_3 dans un verre silicate augmente la solubilité des ions terres rares, minimise les pertes à la longueur 1550 nm et minimise l'atténuation dans ces guides d'ondes d'aluminosilicate [15]. Dans ce verre la section efficace d'émission augmente, tandis que l'énergie de phonon diminue avec la formation de liaison Al-O-Si [15]. La durée de vie du verre phosphate est moins élevée que celle du verre silicate à cause du groupe hydroxyle OH^- , ainsi le verre silicate a des propriétés mécanique et thermique mieux que le verre phosphate [16]. L'addition de B_2O_3 au verre phosphate améliore les propriétés mécanique et thermique de ce dernier, sans montrer l'effet quenching concentration [16]. Le fluor a été utilisé comme correcteur négatif d'indice, en liaison avec le phosphore pour obtenir un verre optiquement semblable à la silice, mais de température de fusion beaucoup plus basse [17]. Dans les verres alumino- phosphates alcalins dopé erbium les sections efficaces d'absorption et d'émission augmentent quand le rayon atomique d'alcalins augmente dans l'ordre Li-Na-K [18]. Dans le but d'obtenir des verres réunissant les avantages des verres phosphates simples à cation alcalin (ceux-ci ont une bande de fluorescence étroite mais une médiocre stabilité chimique) [19], et ceux des verres à cation bivalent alcalino-terreux, (excellente stabilité chimique), des verres mixtes comportent un grand nombre de composants, ont été préparés, ces verres ont une très bonne stabilité chimique [19]. Le verre oxyfluoride alumino-silicate dopé Er^{+3} présente une bonne stabilité chimique et un facteur de mérite plus important que celles de

fluorosilicate et le verre ZBLAN [20]. Le comportement spectral du verre fluorophosphate sont intermédiaires entre le comportement de verres phosphate et fluoré [21]. Le dopage du verre fluorophosphate sulfate par le neodyme montre d'excellentes propriétés spectroscopiques par rapport aux verres phosphate et fluorophosphate purs, le Sulfate augmente considérablement la section efficace d'émission [22]. Pour le verre fluorophosphate ($\text{RF} - \text{RF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$), il présente une bonne stabilité thermique quand les teneurs de RF et RF_2 soient les mêmes avec un grand nombre de composants RF et RF_2 sont inclus [23]. Tandis que l'introduction de PbF_2 et NaF avec des teneurs convenables dans un verre fluorophosphate augmente la stabilité thermique, l'introduction de PbF_2 diminue l'énergie de phonon légèrement [23].

Dépendance du gain avec la section efficace d'émission et la durée de vie de l'état excité

L'amplification étant due essentiellement au phénomène d'émission stimulée donc la section efficace d'émission σ_{em} doit être la plus grande possible. Un faible indice est donc préférable pour maximiser la section efficace d'émission stimulée. La durée de vie de l'état excité (τ_{rad}), est également importante car plus elle est longue, plus l'inversion de population est facile à réaliser. D'autre part, elle représente la capacité du matériau à stocker l'énergie. Le paramètre significatif qui nous permettra de quantifier la capacité d'une matrice à générer du gain sera donc le produit ($\sigma_{\text{em}} \cdot \tau_{\text{rad}}$), appelé le facteur de mérite [9, 24]. Les sections efficaces d'émission dépendent plus de la matrice que de l'ion. De même, les durées de vies, il est donc difficile de prendre en compte ces deux paramètres dans le choix de l'ion [25].

Comparaison

D'après ces résultats on peut dire que pour :

L'émission à $1.5 \mu\text{m}$

- Les verres fluorophosphates dopés Er sont caractérisés par une durée de vie importante, une section efficace d'émission importante et température de transition vitreuse très basse, ce qui impose de travailler à faibles températures. Ces verres sont fragiles chimiquement et mécaniquement.
- Les verres phosphates dopés Er ont une durée de vie et une section efficace d'émission moins importantes que celles des verres fluorophosphates. En revanche sa température de transition est un peu élevée que celle de fluorophosphates.

-Les verres silicates dopés Er ont une durée de vie la plus élevée et une section efficace d'émission comparable avec celle du phosphate, et un peu moins élevée que celle du fluorophosphate. La température de transition est suffisamment élevée. Ils ont de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

L'émission à 1.3 μm

Quatre ions terres rares ont une émission possible vers 1300 nm: Nd^{+3} , Pr^{+3} , Sm^{+3} et Dy^{+3} .

Le couple (phosphate-néodyme), donne les meilleures performances pour l'amplification à 1300 nm car les verres phosphates dopés Nd ont un facteur de mérite maximal plus élevé que celui des verres silicates dopés Nd. Plusieurs travaux ont été publiés sur des structures à base de praséodyme estiment que le praséodyme constitue probablement l'avenir de l'amplification à 1300 nm [26].

Conclusion

Les verres silicates dopés erbium ont des propriétés spectroscopiques plus intéressantes et ont de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Il paraît que ce couple donne les meilleures performances pour la réalisation des guides d'ondes actifs dans le domaine de l'optique intégrée pour l'amplification dans la région de 1.5 μm . Le couple (phosphate-néodyme) donne les meilleures performances pour l'amplification à 1300 nm.

Références

- [1] J.S. Hayden, D.S. Funk, D.L. Veasey, P.M. Peters and N.A. Sanford, « Active materials for integrated optic applications », Part of the SPIE Conference on optical devices for fibre communications, Vol. 3847, pp. 186-196, Boston, Massachusetts, sept. 1999.
- [2] J. Barton et C. Guillemet. Le verre science et technologie (2005)
- [3] Chun-Xiao Liu, Bo Peng, Wei Wei, Shu Cheng, Wei-Nan Li, Hai-Tao Guo, Yuan Shen, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 295 (2013) 85–88
- [4] B. G. Aitken, C. W. Ponader, R. S. Quimby, "Clustering of rare earths in GeAs sulfide glass", Comptes rendus-Chimie, 5 (12), 2002, p. 865.
- [5] Michel J. F. Digonnet, Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, Marcel Dekker, Inc, Stanford, California, 2001.

- [6] O. K. DEUTSCHBEIN, C. C. PAUTRAT, I. M. SVIRCHEVSKY, Les verres phosphates nouveaux matériaux laser, *Revue de physique appliquée*, Tome 2, 1967, Page 29
- [7] M. J. Weber, J. I. Lynch, D. H. Blackburn, D. J. Cronin, Dependence of stimulated emission cross section of Yb^{+3} on host glass composition, *IEEE, J. Quantum Elect*, Vol. QE19, 1983, 10.
- [8] P. C. Pecker, N. A. Ollsson, J. R. Simpson, Erbium doped Amplifier
- [9] S. Xu, Z. Yang, S. Dai, G. Wang, L. Hu, Z. Jiang, Effect of Bi_2O_3 on spectroscopic properties of Er⁻-doped lead oxyfluorosilicate glasses for broadband optical amplifiers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347 (2004) 197-203.
- [10] X. Zhou, H. Toratani, Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{+3} doped glasses, *Phy. Rev*, Vol. 52, 1995, 22.
- [11] S. Shen, A. Jha, The influence of F^- ion doping on the fluorescence ($4\text{I}_{13/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$) line shape broadening in Er^{+3} doped oxyfluoride silicate glasses, *Optical Materials* 25 (2004) 321-333.
- [12] B. J. Chen, G. C. Righini, M. Bettinelli, A. Speghini, A comparison between different methods of calculating the radiative lifetime of the $4\text{I}_{13/2}$ level of Er^{+3} in various glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322, (2003), 319-323.
- [13] D. DOROSZ, Rare earth ions doped aluminosilicate and phosphate double clad optical fibres, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical sciences*, Vol. 56, 2008, 2
- [14] G. Canat, Conception et réalisation d'une source impulsionnelle à fibre dopée Erbium-Ytterbium milli joule de grande brillance spectrale, thèse doctorat, l'école nationale supérieure de l'aéronautique et de l'espace, (2006).
- [15] S. Tanabe, T. Hanada, Local structure and 1.5 μm quantum efficiency of erbium doped glasses for optical amplifiers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 196 (1996) 101-105.
- [16] A. F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, Yb^{+3} Er^{+3} codoped $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}$ glass: a new eye-safe laser at 1535 nm, *Journal of Alloys and Compounds*, 300.301, (2000), 123-130.
- [17] L. Zhang, N. K. Chen, L. Hu, High Er^{+3} concentration low refractive index fluorophosphate glass for evanescent wave optical amplifiers, *J. Physica B* 403, (2008) 3470-3472.
- [18] A. Renuka Devi, C. K. Jayasankar, Optical properties of Er^{+3} ions in lithium borate glasses and comparative energy level analyses of Er^{+3} ions in various glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197, (1996), 111-128.

- [19] O. K. Deutschbein, C. C. Pautrat, I. M. Svirchevsky, Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser, *Revue de physique appliquée*, Tome 2, 1967, 29.
- [20] A. Kermaoui, F. Pellé, Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm^{+3} -doped Phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 469, (2009), 601-608.
- [21] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Gorller-Walrand, J. L. Adam, Optical properties of Nd-doped fluorophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998), 455-460.
- [22] S. Prasad, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, Specific features of photo and thermoluminescence of Tb^{+3} ions in $BaO.M_2O_3$ ($M = Ga, Al, In$). P_2O_5 glasses, *Journal of Luminescence*, 127, (2007), 637-644.
- [23] M. Liao, H. Sun, L. Wen, Y. Fang, L. Hu, Effect of alkali and alkaline earth fluoride introduction on thermal stability and structure of fluorophosphate glasses, *Materials Chemistry and Physics*, 98, (2006), 154-158.
- [24] M. Liao, Z. Duan, L. Hu, Y. Fang, L. Wen, Spectroscopic properties of Er^{+3} / Yb^{+3} codoped fluorophosphate glasses, *Journal of Luminescence*, 126, (2007), 139-144
- [25] J. H. Choi, M. Alfred, M. Ashot, G. Shi Frank, W. Van Der Veer, Fluorescence and Nonradiative Properties of Nd^{3+} in Novel Heavy Metal Contained Fluorophosphate Glass, Hindawi Publishing Corporation, *Advances in OptoElectronics*, 39892, 2007, 8 .
- [26] Y. C. Ratnakaram, A. Viswanadha, R. Bull Mater, Correlation of radiative properties of rare earth ions (Pr^{+3} and Nd^{+3}) in chlorophosphate glasses. 01 and 05 mol%