

Les verres de fluorures

Jacques Lucas* professeur

Summary : *Fluorides glasses*

Key advances in the field of fluoride glasses include developments leading to a better knowledge of these exotic glasses for the design of sophisticated optical objects, such as single mode waveguides in the planar, channel or fiber configuration. When doped with appropriate rare earth ions, this low phonon vitreous matrix allows the observation of phenomena such as optical up-conversion, laser oscillation and optical amplification. Practical devices have been developed for applications in the area of telecommunications or laser sources.

Mots clés : *Fibre laser, amplification optique, guide d'ondes planaires, échange ionique, dépôt phase vapeur.*

Key-words : *Fiber laser, optical amplification, planar waveguide, ionic exchange, vapor deposition.*

L'image traditionnelle du verre est le plus souvent associée à la grande industrie au travers de produits à très vaste diffusion dans les secteurs de l'emballage, du bâtiment, de la chimie et de l'industrie alimentaire. En marge de ces productions de masse, qui nécessitent une parfaite maîtrise de l'engineering de compositions vitreuses complexes à base de silicates, se sont développés des domaines de très haute technologie où le verre, par ses fonctions optiques, s'est révélé comme un matériau unique et irremplaçable. La révolution des transmissions par fibres optiques de verre de silice a, par exemple, contribué à réexaminer à la hausse les performances et les avantages intrinsèques de cet étrange état de la matière : on rappelle qu'un verre, liquide figé, c'est-à-dire matériau hors d'équilibre, est un défi permanent à la thermodynamique. En effet, chauffé au-delà d'un seuil critique appelé température de transition vitreuse, le verre, s'il ne cristallise pas, va se comporter comme un solide plastique suffisamment malléable pour pouvoir être mis en forme par soufflage, moulage, pressage ou fibrage. Cet avantage unique sur les composés traditionnels de la chimie du solide se paye, toutefois, par une compétition verre-cristal permanente, qui peut amener à une diminution voire à la destruction des propriétés de transparence optique.

Ce défi peut se transformer en un véritable cauchemar quand on passe des verres d'oxydes comme les silicates, phosphates et borates pour tenter de vitrifier des compositions de la famille des fluorures [1].

Former un verre consiste à provoquer et contrôler un processus de polymérisation partielle du bain fondu conduisant à une augmentation significative de la viscosité du liquidus. Au refroidissement, la diffusion des ions très fortement associés sera suffisamment ralentie pour empêcher la formation de quelques mailles élémentaires, c'est-à-dire la nucléation de microcristallites.

Compte tenu de la situation très particulière du fluor, le pari de créer un liquidus très associé par liaison covalente se heurte ici à deux obstacles. Le premier est lié à la formation de composés ioniques cristallins gouvernée par des forces coulombiennes, le second à la nucléation de molécules volatiles modifiant en permanence la composition des bains.

Le rôle du chimiste est donc de découvrir des compositions complexes de fluorures permettant d'osciller entre ces deux situations extrêmes.

Un grand nombre de compositions fluorées ont été vitrifiées, en particulier par trempe rapide du bain. Les échantillons se présentent alors sous forme d'éclats, dont la qualité optique est médiocre, et qui cristallisent rapidement au chauffage [2].

En réalité, la combinaison d'un nombre très limité de fluorures conduit à des verres permettant la préparation de véritables objets optiques. Le critère ultime de stabilité est l'aptitude du verre à être élaboré à l'état de fibres optiques monomodes : c'est dans cette configuration optique originale, qui sera discutée ultérieurement, que ces verres trouvent une partie de leur intérêt technologique.

Les quatre fluorures qui peuvent être déclarés « formateur de verre » sont les fluorures de zirconium ZrF_4 , d'aluminium AlF_3 , de gallium GaF_3 et d'indium InF_3 . Dans tous les cas, la présence de ces fluorures seuls n'est pas suffisante et les compositions de verres optimisés sont toujours complexes. Le jeu chimique consiste à établir une compétition entre les différentes espèces cristallines qui peuvent nucléer ; cette compétition, appelée principe de confusion, a pour effet de retarder la transformation verre-cristal. Pour information, le verre de fluorure commercial dont l'acronyme est ZBLAN correspond à la composition $55ZrF_4, 18BaF_2, 5LaF_3, 4AlF_3, 18NaF$.

Les avancées remarquables dans le domaine, durant la dernière décennie, se situent dans deux directions : d'une part, le développement de fibres lasers et d'amplificateurs optiques et, d'autre part, la mise au point de méthodologies conduisant à une meilleure maîtrise du verre, permettant par exemple son élaboration à partir de la phase vapeur ou la modification contrôlée de sa surface.

* Laboratoire verres et céramiques UMR 6512, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes. Tél. : 02.99.28.62.60. Fax : 02.99.28.16.00. E-mail : jacques.lucas@univ-rennes1.fr

Fibres lasers et amplificateurs optiques

La réalisation d'un laser fibre ou d'un amplificateur passe par une étape clé très délicate qui consiste en la préparation d'une fibre monomode. Dans cette opération très difficile, qui nécessite un contrôle parfait des phénomènes de dévitrification, il faut réaliser une fibre à double indice de réfraction appelée cœur-gaine. L'indice n du verre de cœur doit être supérieur à celui de la gaine pour que la lumière, injectée dans la fibre, se concentre surtout dans le cœur. Pour que la propagation soit de bonne qualité, il convient que la fibre soit monomode avec un diamètre de cœur qui soit de l'ordre de la longueur d'onde, c'est-à-dire quelques microns, alors que le diamètre total de la fibre est de 150 à 200 μm . Cette configuration conduit à un confinement optique maximal, permettant de pomper avec efficacité des ions de terres rares, qui ont été préalablement introduits dans le verre de cœur. L'objet optique final, qui est schématiquement représenté *figure 1*, est très difficile à réaliser et demande la maîtrise de la préparation d'un **verre de cœur** dopé très pur, ayant un indice de réfraction supérieur au **verre de gaine**. Le premier est élaboré sous forme de barreau, le second sous forme de tube par coulée-rotation. L'ensemble « barreau dans tube » est fibré pour diminuer le diamètre de cette préforme jusqu'à quelques millimètres : l'aiguille obtenue est introduite dans un nouveau tube et l'ensemble est de nouveau fibré. Ce double fibrage augmente les risques de cristallisation mais est nécessaire pour obtenir un cœur de quelques microns.

Cette matrice fluorée originale, ainsi que sa configuration optique très spécifique, permet de développer une spectroscopie des terres rares inédite au moins pour trois raisons :

1) le champ de ligand n'est dû qu'à un environnement d'ions fluor,

2) l'énergie de phonons de la matrice fluorée ($W_p = 550 \text{ cm}^{-1}$), due aux modes de vibration des polyèdres moyens MF_6 , est basse comparée au verre de silice ($W_p = 1100 \text{ cm}^{-1}$) dominé par les vibrations des tétraèdres SiO_4 ,

3) la lumière de pompe est principalement concentrée dans le cœur de la fibre où se trouvent les lanthanides.

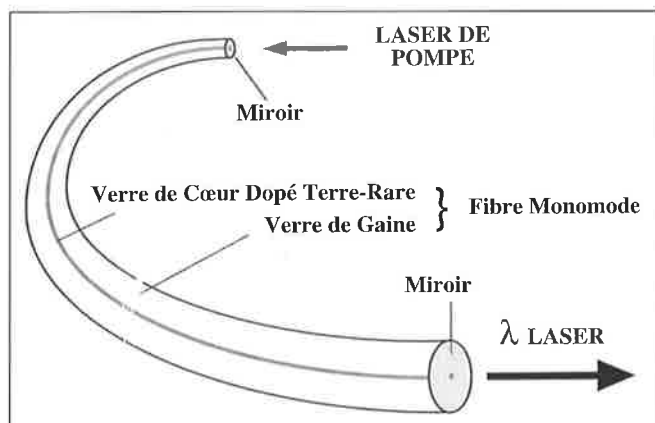


Figure 1 - Fibre optique en verres de fluorures opérant en régime monomode. Ceci signifie que le cœur de la fibre fait quelques microns de diamètre pour un diamètre total voisin de 200 μm . Le cœur est dopé par des terres rares et a une composition telle que l'indice du verre de cœur soit supérieur au verre de gaine. Cet objet optique peut fonctionner comme un laser ou un amplificateur optique.

Cette situation unique autorise des excitations et des émissions dans un très large domaine spectral, typiquement de l'UV jusqu'à 4 μm , avec de très faibles taux de désexcitations non radiatives, c'est-à-dire de dissipation de chaleur. Dans un certain nombre de cas, on observe que les temps de vie des niveaux excités sont suffisamment longs pour conduire à des potentialités d'absorption dans ces états excités, résultant en des phénomènes d'up-conversion ou d'addition de photons. Par exemple, en excitant l'ion thulium Tm^{3+} par de la lumière IR, on obtient une émission bleue alors que, dans les mêmes conditions, la couleur émise sera verte si l'ion dopant est l'erbium Er^{3+} . La *figure 2* illustre bien ce processus d'absorption à 3 photons dans l'état excité où des photons de pompe de longueur d'onde $\lambda = 1130 \text{ nm}$ permettent de peupler successivement les états $^3\text{H}_5$ puis $^3\text{F}_4$ et enfin $^1\text{G}_4$, provoquant ainsi une émission bleue à 480 nm [3].

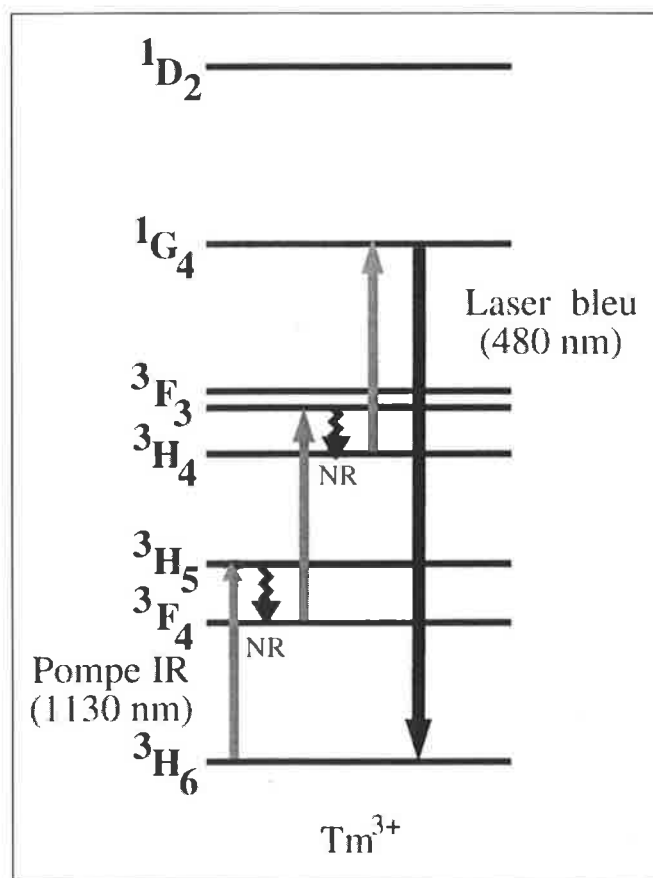


Figure 2 - Mécanisme d'émission de lumière bleue à partir d'une excitation infrarouge dans une fibre laser de verres de fluorures dopés aux ions Tm^{3+} . L'addition de trois photons IR permet l'excitation de niveau supérieur 1G_4 qui se désexcite en émettant du bleu à 480 nm. Une partie de l'excitation est perdue sous forme de désexcitation non radiative (NR), c'est-à-dire de chaleur.

Ces fibres dopées constituent d'excellentes cavités optiques, dans lesquelles des oscillations Laser peuvent être produites, à condition de réaliser une structure résonnante obtenue en plaçant des miroirs aux extrémités de la fibre. Ces guides d'ondes fluorés ont permis l'observation de plus d'une cinquantaine de raies laser correspondant à des émissions allant de l'IR moyen avec la raie de l'holmium Ho^{3+} à 3,9 μm , jusqu'au domaine de l'UV en exploitant les capacités du néodyme Nd^{3+} de générer des phénomènes d'up-conversion [4].

Les longueurs d'ondes les plus remarquables, dans ce domaine spectral, sont le bleu et le vert, utilisables pour la lecture de « compact disc » à haute densité de stockage, l'émission à 1,55 μm de Er^{3+} , parce qu'elle est située dans le domaine de sécurité oculaire, et les raies laser à 2,9-3,5 ou 3,9 μm du moyen IR, région spectrale pauvre en émissions.

La transmission d'informations par fibres est dépendante du problème de pertes optiques qui nécessitent une régénération périodique du signal. Pour des raisons de compatibilité avec le domaine d'ultra transparence de la silice, les longueurs d'ondes qui portent l'information télécom se situent à 1,55 et 1,30 μm . Pour amplifier ces deux signaux, il faut donc développer des systèmes optiques parfaitement ajustés à ces deux longueurs d'ondes et qui puissent être insérés en ligne dans le système de transmission. Cette exigence est satisfaite par des fibres fluorées dopées par Er^{3+} et Pr^{3+} qui présentent respectivement des émissions à 1,55 et 1,30 μm [5]. Ces amplificateurs optiques représentés sur la *figure 3* sont actuellement des produits commerciaux développés par Alcatel et Nippon Telegraph Telephon.

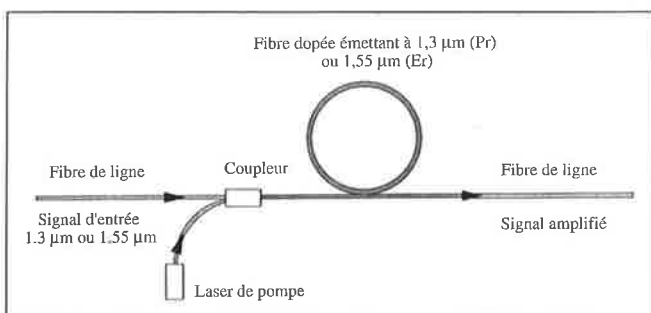


Figure 3 - Fibres en verres de fluorures dopés Er^{3+} ou Pr^{3+} pour la réalisation d'amplificateurs optiques qui servent à régénérer le signal Télécom porté par les longueurs d'ondes 1,30 ou 1,55 μm . Cet amplificateur est inséré en ligne dans les systèmes de télécommunication et réamplifie à peu près tous les 80 km le signal affaibli par sa propagation dans la fibre de silice.

Au-delà de ces applications, dites actives, les fibres fluorées constituent également des guides d'ondes infrarouges remarquables pour des fonctions optiques passives. Le rôle de la fibre est alors de transporter le maximum de lumière, depuis une source qui peut être un laser, ou un corps noir, vers une cible ou un détecteur. La fenêtre optique de la fibre, pour des distances moyennes, c'est à dire de un à quelques mètres, s'étend de l'UV proche jusqu'à la coupure IR située aux environs de 4 à 5 μm .

Un certain nombre de systèmes basés sur cette fonction de guide de lumière ont été développés, par exemple pour des applications en chirurgie, en couplant une fibre fluorée et un laser erbium YAG émettant à 2,9 μm . Cette radiation, bien transmise par la fibre, est par contre très bien absorbée par une cible contenant de l'eau comme les tissus vivants, et constitue un scalpel laser d'une très grande efficacité. Des expériences de radiométrie, permettant des mesures de température sans contact, ont été réalisées en transportant au moyen de la fibre l'émission d'un corps chaud vers un détecteur infrarouge. Dans la limite de la bande spectrale de la fibre, il est aussi possible d'effectuer des analyses IR à distance en déportant la cellule de mesure au moyen de la fibre.

En marge de ces percées technologiques ayant abouti à des produits quasiment commerciaux, il faut mentionner deux événements scientifiques remarquables qui se situent également dans le domaine de l'optique. Le premier correspond au phénomène connu sous le nom de fluorescence anti-Stokes et peut avoir comme conséquence directe le refroidissement optique d'un solide. Dans le cas présent, il s'agit d'un verre de fluorure ZBLAN dopé par des ions ytterbium Yb^{3+} qui, sous pompage laser, émet une fluorescence dans le proche infrarouge. Dans ce cas très particulier et très favorable, le verre est excité à une longueur d'onde donnée et émet à une longueur d'onde plus courte, ce qui signifie que, pour chaque photon, l'énergie irradiée est supérieure à l'énergie absorbée. En conséquence, on observe que de l'énergie de phonons, c'est-à-dire de la chaleur, doit être extraite du solide pour assister la fluorescence. Cette absorption d'énergie thermique, pour produire de l'émission de lumière, demande des conditions spectroscopiques spéciales qui, pour le moment, n'ont été satisfaites que dans le système à deux niveaux de l'ion Yb^{3+} utilisé comme dopant dans une matrice verre de fluorures [6].

Le second événement, en termes de propriété optique inhabituelle de ces verres, est associé à leur capacité à être photoréfractif quand ils sont correctement dopés puis irradiés par de la lumière UV. Le défi est, ici, de perturber localement la structure du verre, en utilisant l'impact d'un faisceau laser, dont la longueur d'onde est ajustée à un niveau d'absorption du dopant, qui peut être une terre rare comme Ce^{3+} , Eu^{2+} , Ho^{3+} , etc., ou le plomb Pb^{2+} .

Le risque majeur, au cours de cette irradiation, est dû aux probabilités non nulles d'exciter les électrons de liaisons et de générer des phénomènes de photoionisation, voire de photoablation du matériau. L'ajustement entre longueur d'onde de pompe et band-gap est donc crucial et critique, pour que, après l'irradiation, par les pulses de laser UV, la zone éclairée voit son indice de réfraction augmenter tout en gardant de bonnes qualités optiques. Cette photosensibilité, observée pour la première fois au CNET, a été mise à profit pour inscrire des réseaux de Bragg sur des fibres fluorées [7]. Le même phénomène a été reproduit sur la surface d'échantillons massifs et sur des couches minces de verres.

Une meilleure maîtrise du génie des procédés

On a déjà signalé que la fabrication de fibres monomodes constituait une prouesse technologique, compte tenu de la forte tendance des verres de fluorures à la dévitrification, entraînant des risques importants de perte de leur qualité de transparence.

Au-delà du guidage de la lumière dans des configurations optiques type fibre, il existe également des besoins de développer une optique intégrée sur verres de fluorures ayant pour objectif la réalisation de guides plans ou canaux sur des substrats massifs. Ces études ont été menées, pour l'essentiel en France, dans le cadre d'un groupement de recherches supporté par France Télécom et associant les universités de Rennes, Le Mans, Lyon et Grenoble.

Deux approches très différentes ont été suivies pour confiner la lumière dans des structures microniques, dont la

géométrie permet aux photons de se propager, soit dans des plans, soit dans des structures plus confinées, c'est-à-dire des canaux enterrés ou non.

L'objectif de ces recherches est de rendre ces guides d'ondes actifs, en les dopant par des terres rares, permettant ainsi de réaliser des amplificateurs optiques ou des microlasers très compacts.

L'université du Maine a réussi à mettre au point des compositions de fluorures, dites PZG, à base de PbF_2 , ZnF_2 et GaF_3 qui, par chauffage, donnent des vapeurs suffisamment associées pour que, par condensation sur un substrat froid comme un monocristal de fluorure par exemple, on obtienne des films minces de verres de fluorures ayant de bonnes qualités optiques [8]. C'est la première fois que l'on montre que l'état vitreux, hors d'équilibre, peut être obtenu sans passer par l'état de bains de fluorures fondus. La connaissance parfaite des diagrammes de phases des fluorures, et en particulier leurs pressions de vapeurs, permet d'entraîner, dans la phase gazeuse, des fluorures de terres rares qui servent à rendre actifs ces films minces de verres. Il est possible, par des techniques de masquage et par maîtrise des paramètres d'évaporation, de produire des guides d'ondes confinés ou enterrés, en faisant varier localement la composition des couches, c'est-à-dire leur indice de réfraction. La figure 4 représente des couches minces optiques de ces verres dont l'acronyme est PZG.

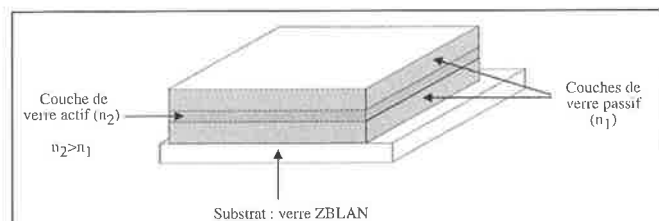


Figure 4 - Dépôts de couches de verres de fluorures de la famille dite PZG (plomb, zinc, gallium). La couche centrale peut être activée par des terres rares et possède une composition qui augmente légèrement son indice de réfraction et qui la transforme donc en guide d'onde optique. Le substrat où se dépose le verre est, par exemple, du verre de fluorures de la famille ZBLAN.

La voie choisie par l'université de Rennes est celle de la modification de la surface d'un verre, par échange ionique, partant du principe que le remplacement d'un ion par un autre ion plus polarisable se traduit dans la zone d'échange, par une augmentation de l'indice de réfraction. Différents procédés d'échanges ont été étudiés, en particulier ceux mettant en jeu des substitutions cationiques entre les ions Na^+ du verre et des ions K^+ ou Li^+ présents dans un bain de sels organiques, tels que les palmitates alcalins. Le meilleur contrôle de la modification de l'indice de surface a été, en fait, obtenu par échange anionique en maîtrisant la substitution partielle des ions fluor du réseau vitreux par des ions OH^- ou Cl^- . Cette opération peut se réaliser en traitant la surface du verre par de la vapeur d'eau ou lors d'une corrosion par l'humidité atmosphérique. L'introduction d'ions chlore, contrairement aux ions hydroxydes, ne modifie pas l'énergie de phonons du verre s'effectue par un traitement au gaz HCl à des températures voisines de la transition vitreuse T_g , c'est-à-dire aux environs de 250°C . On constate que quand 20 % des ions fluor de surface sont substitués par des ions

chlore, l'indice varie de $n = 1,6$ à $n = 1,5$ à l'intérieur du verre. Ce taux de substitution doit être considéré comme limite. Au-delà, la couche échangée perd rapidement ses qualités optiques, du fait des propriétés d'émission des terres rares. Par des masquages appropriés, on a pu réaliser des guides d'ondes monomodes comme celui représenté sur la figure 5. On peut également les enterrer en traitant la surface du guide par du gaz HF . Cette opération permet de reconstituer une surface de verre entièrement fluorée, donc stable vis-à-vis de la corrosion, tout en maintenant un gradient d'indice à l'intérieur du matériau en raison de la présence des ions chlore piégés dans le verre. Selon la nature du masque, des structures optiques beaucoup plus complexes, comme des diviseurs de faisceau, peuvent être inscrites à la surface du verre.

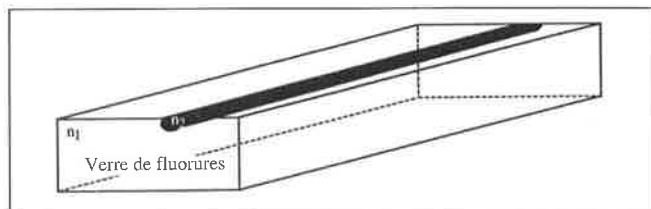


Figure 5 - Guide d'onde optique en verre de fluorures obtenu par échange anionique entre les ions fluor du verre et des ions chlore apportés par traitement HCl gazeux, et qui augmente localement l'indice de réfraction. En réalisant des masques appropriés, on réalise ces guides de lumière qui, activés par des terres rares, permettent la réalisation de microlasers.

Conclusion

Les espoirs mis dans la technologie des verres de fluorures dans les années 80 n'a pas encore permis de démontrer raisonnablement la faisabilité de fibres pour des télécommunications à longues distances sans répéteurs. Cependant, tous les acquis technologiques obtenus durant cette période ont pu être transférés avec bénéfice pour la fabrication d'amplificateurs optiques et de fibres laser très performants. On peut penser que la deuxième génération d'objets optiques en verre de fluorures dérivera de guides plus compacts et plus intégrés, et fera appel aux procédés de dépôts en phase gazeuse ou d'échanges ioniques.

Malgré des efforts importants, faits en matière de recherches de compositions de plus en plus stables, il est fort probable que les évolutions dans ce domaine ne seront pas spectaculaires en raison de la spécificité de la chimie des fluorures. La synthèse de nouveaux verres se fera toujours dans cette zone étroite et dangereuse où l'on doit faire face en permanence aux risques de nucléation de composés ioniques, ou à la formation de fluorures moléculaires volatils.

Références

- [1] Lucas J., Fluoride glasses, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1997**, p. 405.
- [2] Adam J.L., Lucas J., Fluoride glasses for laser amplifications, *Ann. Chim. Fr.*, **1995**, 20, p. 261.
- [3] Sanders S., Waarts R.G., Mehuys D.G., Welch D.F., Laser diode pumped 106 mW blue up-conversion fiber laser, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, p. 1815.

- [4] Schneider J., Fluoride fibre laser operating at 3.9 μm , *Electron. Lett.*, **1995**, 31, p. 1250.
- [5] Ainslie B.J., Davey S.T., Szebesta D., Williams J.R., Moore M.W., Whitley T., Wyatt R., A review of fluoride fibers for optical amplification, *J. Non Cryst. Sol.*, **1995**, 184, p. 225.
- [6] Epstein R.I., Buchwald M.I., Edwards B.C., Gosnell T.R., Mungan C.E., Observation of laser induced fluorescent cooling of a solid, *Nature*, **1995**, 377, p. 500.
- [7] Poignant H., Boj S., Delevaque E., Monerie M., Taunay T., Niay P., Bernage P., Xie W.Y., Efficiency and thermal behaviour of cerium doped fluorozirconate glass fibre Bragg grating, *Electron. Lett.*, **1994**, 19, p. 1269.
- [8] Jacoboni C., Perrot O., Boulard B., Vapour phase deposition of rare earth doped PZG glasses, *J. Non Cryst. Sol.*, **1995**, 184, p. 184.
- [9] Josse E., Fonteneau G., Lucas J., Low-phonon waveguides made by F/Cl⁻ exchange on fluoride glasses, *Mat. Res. Bull.*, **1997**, 32, p. 1139.

UNIVERSITE DE LA REUNION

Faculté des Sciences et Technologies

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Enseignements

- Chimie Physique
- Chimie Quantique
- Chimie Organique
- Chimie Minérale
- Chimie Végétale Appliquée
- Chimie Alimentaire
- Chimie Analytique

(Travaux dirigés et travaux pratiques assistés par ordinateur)

Effectifs : 13 enseignants-chercheurs

Sections

Premier cycle, Deug

- Sciences de la Matière
- Sciences de la Vie
- Sciences et Technologies pour l'Ingénieur
- Sciences de la Terre
- Biotechnologies et Bioindustries

Second cycle, Licence

- Licence de Sciences Physiques
- Licence de Biochimie

Maîtrise de Sciences et Techniques

mention «Valorisation chimique et biologique du végétal»

Troisième cycle

- D.E.A. (partie pratique)
- DOCTORAT EN SCIENCES : *mention «Chimie»*

Adresse : 15, avenue René Cassin - B.P. 7151 - 97715 Saint-Denis Messag. Cedex 9 - La Réunion-DOM-FRANCE
e-mail : smadja@iremia.univ-reunion.fr - Téléphone : 0 (262) 93 81 83 - Télécopie : 0 (262) 93 81 83